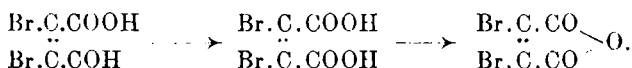


202. Otto Diels und Martin Reinbeck:
Über Dibrom-maleinsäureanhydrid. (1. Mitteilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1910.)

Zur Gewinnung des Dibrom-maleinsäureanhydrids geht man zweckmäßig von der Mucobromsäure aus, die sich nach dem Verfahren von Simonis¹⁾ aus Furfurol leicht und in beliebigen Quantitäten darstellen läßt. Bei richtig geleiteter Oxydation²⁾ geht sie glatt in Dibrom-maleinsäure über, und diese kann dann ohne Schwierigkeit in das Anhydrid umgewandelt werden:



Die interessanteste Metamorphose des letzteren schien uns die Entziehung des Halogens zu sein, da wir hierbei ein Homologes des Kohlensuboxyds, nämlich das noch unbekannte Anhydrid der Acetylen-dicarbonensäure zu erhalten hofften:



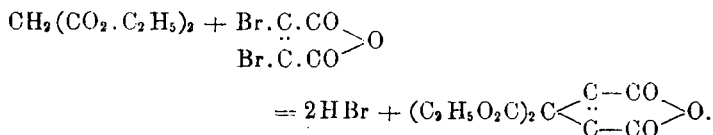
Allein die Realisierung dieser Reaktion ist uns bisher nicht gelungen. Die beiden Bromatome sind sehr fest gebunden, und es besteht offenbar ein erheblicher Widerstand gegen die Bildung der gesuchten Verbindung. Auch die Verwendung von Dijod-maleinsäureanhydrid, welches wir uns für den gedachten Zweck herstellten, führte vorläufig zu keinem günstigeren Resultat. Trotzdem halten wir die Versuche nach dieser Richtung nicht für abgeschlossen und behalten uns ihre weitere Bearbeitung ausdrücklich vor.

Wir studierten ferner den Reaktionsverlauf zwischen Dibrom-maleinsäureanhydrid und Natriummalonester in der Voraussetzung, daß entweder 2 Moleküle Malonester mit dem Anhy-

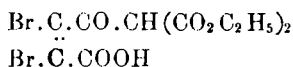
¹⁾ Diese Berichte **32**, 2085 [1899]. — Wir haben uns der von Hrn. Robert Maas (Zur Kenntnis der γ -Aldehydosäuren, speziell ihrer Anhydride. Inauguraldissertation, Berlin 1908) ausgearbeiteten Modifikation der Simonischen Arbeitsmethode bedient.

²⁾ Die Oxydation der Mucobromsäure in Dibrommaleinsäure ist bereits von Hendrixson (Amer. Chem. Journ. **12**, 326 [1890]) beschrieben worden. Wir haben indessen gefunden, daß die Ausbeute sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, und daher das Verfahren genau ausgearbeitet, ebenso die Umwandlung in das Anhydrid (vergl. den experimentellen Teil).

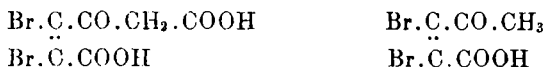
drid in Reaktion träten, oder eine zu einem Cyclopropenderivat führende Umsetzung stattfände:



Es zeigte sich indessen, daß die Komponenten in anderer Weise mit einander reagieren: Es findet eine einfache Addition statt unter Bildung eines wohl charakterisierten Produktes, dem auf Grund seines gesamten Verhaltens folgende Struktur zukommen dürfte:

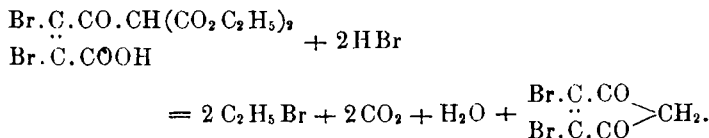


Wie nicht anders zu erwarten, ist diese Substanz ziemlich empfindlich und erleidet leicht einen Zerfall in Dibrommaleinsäure und Malonester. Es ist daher auch verständlich, daß die Verseifung zu einer Ketonsäure oder dem ihr entsprechenden Keton:



mit den üblichen Agenzien nicht gelingt. Es findet stattdessen stets eine hydrolytische Spaltung des Moleküls in dem eben erwähnten Sinne statt.

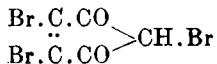
Dagegen ergab die Verseifung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein wesentlich anderes und unerwartetes Resultat. Unter diesen Bedingungen werden nämlich nicht bloß die Äthylgruppen als Bromäthyl und die Carboxylgruppen des Malonester-Restes als Kohlendioxyd abgespalten, sondern es findet auch noch ein Ringschluß unter Bildung eines Cyclopenten-Derivates statt. Alles in allem wird man diese Umwandlung etwa folgendermaßen formulieren können:



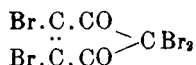
Das auf diesem Wege gewonnene Dibrom-cyclopentendion steht in gewisser Beziehung zu Produkten, die von Zincke und Rohde¹⁾, sowie von Wolff und Rüdell²⁾ studiert worden sind. Die

¹⁾ Ann. d. Chem. **209**, 377 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. **204**, 197 [1896].

letztgenannten Autoren sind auf einem völlig anderen Wege zu einer Verbindung von der Formel:



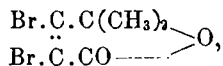
gelangt, deren Konstitution sie eindeutig bewiesen haben. Dasselbe Tribromid hofften wir durch Bromierung des von uns dargestellten Dibromcyclopentendions zu erhalten, wodurch seine Formel bewiesen worden wäre. Diese Umwandlung gelang uns indessen nicht; dagegen konnten wir unter den Bromierungsprodukten ein Tetrabromid in reinem Zustande isolieren, dem wir die Formel eines 2.2.4.5-Tetrabrom-1.3-diketo-R-cyclopentens:



beilegen, und dessen Entstehung uns die Richtigkeit der angegebenen Formulierung zu verbürgen scheint.

Es lag nahe, die zwischen Dibrommaleinsäureanhydrid und Malonester beobachtete Reaktion zu verallgemeinern, und so wurde das Verhalten von Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Brom-bernsteinsäure- und Phthalsäureanhydrid gegen Natriummalonester studiert. In allen Fällen scheint eine Reaktion im gleichen Sinne stattzufinden; allein es gelang weder die primär entstehenden Additionsprodukte, noch auch die durch Behandlung mit Bromwasserstoff daraus hervorgehenden Verseifungsprodukte in reinem Zustande abzuscheiden.

Schließlich wurde das Verhalten des Dibrommaleinsäureanhydrids bei der Grignardschen Reaktion untersucht. Wie sich herausstellte, verläuft diese völlig normal unter Bildung eines Lactons von der Zusammensetzung:



das man etwa als Dimethyl-dibrom-maleid bezeichnen könnte.

Dibrom-maleinsäure.

150 g fein gepulverte Mucobromsäure werden unter beständigem Schütteln in 65 ccm frische, rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) langsam eingetragen, wobei man die Temperatur auf 30—40° hält. Nachdem sich alles gelöst hat, überläßt man die Lösung weitere 12 Stunden bei derselben Temperatur sich selbst. Die Reaktionsflüssigkeit ist alsdann zu einem festen Kuchen langer, feiner, verfilzter Nadeln erstarrt, die aus Dibrommaleinsäure bestehen und von der

anhaftenden Salpetersäure durch Abpressen auf Ton befreit werden. Die Ausbeute beträgt etwa 140—150 g.

Die so dargestellte Dibrommaleinsäure ist nicht völlig rein; sie enthält Spuren einer Beimengung, die aus dem Anhydrid bestehen dürfte. Die Substanz schmilzt zwar im Capillarrohr bei schnellem Erhitzen bei 124—126°, was den Angaben von Hill¹⁾ (120—125°), Ciamician und Silber²⁾ (123—125°), bzw. Wislicenus³⁾ (123—123.5°) entsprechen würde. Jedoch weisen die von Kekulé⁴⁾, sowie von Hill⁵⁾ ausgeführten Analysen unzweifelhaft darauf hin, daß ihre Präparate nicht rein gewesen sind. In der Tat liegt der Schmelzpunkt der Dibrommaleinsäure erheblich höher, nämlich bei etwa 142°. Zur Gewinnung eines derartigen Produktes hat man nur nötig, die Oxydation der Mucobromsäure bei möglichst niedriger Temperatur (höchstens 25—30°) und mit der zur Lösung eben nötigen Menge von Salpetersäure vorzunehmen. Zur Analyse wurde die so dargestellte Dibrommaleinsäure auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Natronkalk von der anhaftenden Salpetersäure befreit.

0.2563 g Sbst.: 0.1641 g CO₂, 0.0171 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 0.1558 g AgBr.

C₄H₂O₄Br₂. Ber. C 17.52, H 0.74, Br 58.38.
Gef. » 17.46, » 0.75, » 58.62.

Dibrom-maleinsäureanhydrid.

140 g Dibrommaleinsäure werden mit 200 g Acetylchlorid übergossen und 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Alsbald tritt eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure-Dämpfen ein, und die Krystalle von Dibrommaleinsäure gehen allmählich in Lösung. Nachdem man die letzten Spuren ungelöster Substanz unter gelindem Erwärmen gelöst hat, läßt man die Flüssigkeit in einer geräumigen Krystallisierschale verdunsten. Das Anhydrid hinterbleibt dann in großen, schwach gelblich gefärbten, wohl ausgebildeten Krystallen, die man von der Mutterlauge trennt, auf Ton abpreßt und aus etwa der zwölffachen Menge siedenden Ligroins (vom Sdp. 90°) unkrystallisiert. Das Dibrommaleinsäureanhydrid bildet große, weiße, glänzende Nadeln, die bei 118—119° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 110—120 g.

Dijod-maleinsäureanhydrid.

Zu einer Lösung von 50 g Dibrommaleinsäureanhydrid in 320 ccm trockenem und frisch destilliertem Aceton werden 130 g Jodnatrium in mehreren Portionen hinzugegeben. Nach jeder Zugabe färbt sich die Lösung unter geringer

¹⁾ Diese Berichte **13**, 734 [1880].

²⁾ Diese Berichte **20**, 2599 [1887].

³⁾ Ann. d. Chem. **246**, 84 [1888].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **130**, 2 [1864].

⁵⁾ loc. cit.

Erwärmung tiefbraunrot, während sich feinpulveriges Bromnatrium ausscheidet. Zwischen der Zugabe der einzelnen Portionen wird jedesmal kurz zum Sieden erhitzt. Nachdem alles eingetragen ist, erhält man noch 2 Stunden im Sieden, kühlt dann in Eis und filtriert vom Bromnatrium ab. Beim Abdunsten des Filtrates hinterbleibt eine braungefärbte, schmierige Krystallmasse, die am besten im Soxhlet'schen Apparat gründlich mit Äther extrahiert wird. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Dijodmaleinsäureanhydrid in noch nicht völlig reinem Zustande. Zur Reinigung wird es mehrmals aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g. Dies entspricht 45% der Theorie. Beim Verarbeiten geringerer Quantitäten steigen die Ausbeuten auf 65% der Theorie.

0.1958 g Sbst.: 0.1000 g CO₂, 0.0052 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 0.1850 g AgJ.
C₄O₃J₂. Ber. C 13.72, H —, J 72.57.
Gef. » 13.93, » 0.30, » 72.73.

Das Dijodmaleinsäureanhydrid bildet glänzende, gelbe Nadeln, die im Capillarrohr bei 116° schmelzen. Es ist leicht löslich in Äther; Essigester, Methylal, schwer dagegen in Benzol und Petroläther. Von Ligroin wird es in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen ziemlich leicht aufgenommen.

Darstellung der Estersäure, Br.C.COOCH_3
 Br.C.COOH

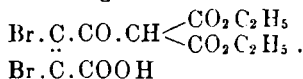
2 g Dibrommaleinsäureanhydrid werden mit wenig Methylalkohol übergossen, wobei unter schwacher Erwärmung eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt eine Krystallmasse von wachsartiger Konsistenz, die zur Reinigung zunächst auf Ton abgepreßt und dann aus viel siedendem Petroläther umkrystallisiert wird.

0.2016 g Sbst.: 0.1529 g CO₂, 0.0271 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 0.2642 g AgBr.

C₅H₄O₄Br₂. Ber. C 20.84, H 1.40, Br 55.54.
Gef. » 20.68, » 1.50, » 55.71.

Die Verbindung bildet lange, feine Nadeln und schmilzt bei 78—79°.

Addition von Malonester an Dibrom-maleinsäureanhydrid.
Entstehung der Verbindung



10 g Kalium werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und zu dem mit etwa 600 ccm trockenem Äther verdünnten Kaliumäthylat 42 g Malonester in 600 ccm absolutem Äther hinzugefügt.

Der hierbei ausfallende Kaliummalonester wird durch etwa $\frac{1}{2}$ -stündiges Schütteln in eine möglichst gleichmäßige Suspension gebracht und alsdann mit einer Lösung von 32.8 g Dibrommaleinsäureanhydrid in etwa 600 ccm Äther in mehreren Portionen versetzt. Man beobachtet sofort beim Zufügen des Anhydrids eine schwach rosa Färbung und gleichzeitig eine deutliche Erwärmung des Reaktionsgemisches. Zur Vollendung der Reaktion schüttelt man das letztere etwa 14—15 Stunden, kühlt alsdann gut mit Eis und schüttelt das Gemisch mit wenig Eiswasser gründlich durch. Die hellrotbraun gefärbte, wäßrige Schicht wird von dem nur schwach gefärbten Äther getrennt und sofort mit der berechneten Menge eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das hierbei sich abscheidende, schwach gefärbte und schwer bewegliche Öl wird mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrt allmählich zu einer hellgelben Krystallmasse, die zur Befreiung von einer öligen Beimengung auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 32 g.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt zweckmäßig in kaltem Methylalkohol und fällt es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder aus. Meist fällt es auch in diesem reinen Zustande zunächst als Öl aus, welches indessen beim Reiben erstarrt und sich in schöne, weiße Krystalle verwandelt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2199 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.1606 g Ag Br.

C₁₁H₁₂O₇Br₂. Ber. C 31.73, H 2.91, Br 38.44.

Gef. » 31.97, » 2.95, » 38.29.

Die Verbindung bildet in reinem Zustande kleine rhombische Blättchen, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 76—77° schmelzen¹⁾. Sie ist in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester leicht löslich, schwer in Wasser, Petroläther und Ligroin.

Die Substanz ist ziemlich unbeständig. Bereits beim Aufbewahren tritt alsbald Geruch nach Malonester auf, und schließlich verschmiert die Substanz vollständig.

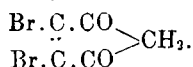
Sie bildet ein zwar ohne Schwierigkeit darstellbares, doch gleichfalls zersetzliches und empfindliches Kaliumsalz. Zu seiner Darstellung gibt man zu einer Lösung der Substanz in Methylalkohol eine

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig. Bei schnellem Erhitzen schmolz eine durch Ansäuern aus der alkalischen Lösung und Ansäuern erhaltene Probe bei 89—92°, bei langsamem Erhitzen bei 84—86°. Die durch Ausfällen aus der methylalkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen Präparate schmelzen meist bei 76—77°.

25-proz. methylalkoholische Kalilösung. Das Salz bildet kaum gefärbte, rhombische Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung wird die ursprüngliche Verbindung unverändert zurückgewonnen. Wird dagegen selbst eine verdünnte alkalische Lösung der Säure etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, so findet Zersetzung statt. Die faßbaren Spaltungsprodukte sind Malonester und Dibrommaleinsäure.

Ähnlich verläuft auch die Einwirkung des Semicarbazids. Es findet eine Aufspaltung des Moleküls statt, und man erhält eine Substanz von der Zusammensetzung des Dibrommaleinsäure-monosemicarbazids.

Umwandlung des Malonester-Additionsproduktes in
4.5-Dibrom-cyclopenten-1.3-dion,



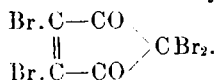
3 g der eben beschriebenen Verbindung werden mit 1½ cem einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Zunächst geht hierbei die Substanz mit schwach gelber Farbe in Lösung. Bald tritt dann eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit färbt sich immer dunkler. Nach 2½ Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Rohr in einer Kältemischung sorgfältig abgekühlt, wobei sich aus der braunen Flüssigkeit schön glänzende Krystallblättchen abscheiden. Beim Öffnen des Rohres entweichen ziemlich beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd, und deutlich läßt sich der Geruch nach Bromäthyl wahrnehmen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol gereinigt und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1505 g Sbst.: 0.1319 g CO₂, 0.0115 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 0.1878 g AgBr.

C₅H₂O₂Br₂. Ber. C 23.62, H 0.79, Br 62.98.
Gef. » 23.90, » 0.85, » 63.43.

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 157—158°. Sie bildet schwach gelb gefärbte, perlmutterglänzende Blättchen von rhombischem Habitus. In Wasser ist sie schwer löslich, dagegen wird sie von Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Von Soda und Alkalien wird der Bromkörper mit tief rotbrauner Farbe gelöst, doch erhält man beim Ansäuern dieser Lösungen nur braune, amorphe Niederschläge.

Einwirkung von Brom auf Dibrom-cyclopenten-dion.
Entstehung von 2.2.4.5-Tetrabrom-cyclopenten-1.3-dion,



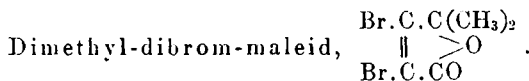
0.7 g Dibromcyclopentendion werden bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Chloroform gelöst, 0.9 g Brom [= 2 Mol.] hinzugefügt und die Mischung im zerstreuten Tageslicht sich selbst überlassen. Bald entwickelt sich Bromwasserstoff, und die Lösung färbt sich heller. Nach etwa dreitägigem Stehen wird die schwach gefärbte Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei schwach gelb gefärbte Krystallnadeln zurückbleiben, die, im Capillarrohr erhitzt, bei 140—143° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1.05 g. Zur Reinigung wurde die Verbindung zweimal aus Ligroin (vom Sdp. 90°) umkrystallisiert.

0.2030 g Sbst.: 0.1082 g CO₂, 0.0027 g H₂O. — 0.1683 g Sbst.: 0.3075 g AgBr.

C₅O₂Br₄. Ber. C 14.57, H —, Br 77.66.

Gef. » 14.54, » 0.15, » 77.75.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Bromkörper bei 143—144°. Er löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nur wenig, leichter beim Erwärmen mit schwach brauner Farbe. Wahrscheinlich tritt beim Erwärmen Zersetzung ein, denn es macht sich ein eigentümlich stechender Geruch bemerkbar. In viel wäßrigem Ammoniak löst sich die Substanz mit schwach carmoisinroter Farbe; die Lösung wird beim Ansäuern entfärbt.



Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 7.61 g Magnesium und 33.4 g Methyljodid) in etwa 300 ccm absolutem Äther läßt man unter Eiskühlung und häufigem Schütteln eine Lösung von 20 g Dibrommaleinsäureanhydrid in etwa 200 ccm über Natrium getrocknetem Äther zutropfen, wobei sofort ein braun gefärbtes Öl ausfällt. Nachdem man im Verlauf von etwa 1½ Stunden die gesamte Anhydridlösung hat zufließen lassen, läßt man noch eine weitere halbe Stunde in Eiswasser stehen.

Kühlt man das Reaktionsgemisch durch eine Kältemischung gut ab, so wird das am Boden liegende Öl alsbald krystallinisch, und aus dem darüber stehenden Äther schießen bis zu 5 cm lange, schön ausgebildete Krystallnadeln an, die ebenso, wie das am Boden befindliche Öl jedenfalls aus der Magnesiumadditionsverbindung bestehen.

Unter sorgfältiger Kühlung wird diese durch Zusatz von eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, alsdann die ätherische Schicht von der sauren wäßrigen abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten, durch Zinkstaub von Jod befreiten, fast farblosen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum bei Zimmertemperatur körnige, mit viel tief dunkelbrauner, fast schwarz gefärbter Schmiere durchsetzte Krystalle. Zur Reinigung werden diese zunächst zweckmäßig mit 50-proz. Essigsäure in einer Reibachale verrieben und durch Absaugen von der so gelösten Schmiere getrennt. Alsdann krystallisiert man einmal aus 50-proz. Essigsäure um. Man erhält so etwa 7—8 g (= 33—38 % der Theorie) eines ausgezeichnet krystallisierten, fast farblosen Produktes, das im Capillarrohr erhitzt, bei 120° zu sintern beginnt und unscharf von 122—125° schmilzt. Die Reinigung dieser Substanz ist ziemlich schwierig und erfordert ein oft wiederholtes Umkrystallisieren zuerst aus Benzol und schließlich aus Ligroin.

0.1755 g Sbst.: 0.1715 g CO₂, 0.0382 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 0.2558 g AgBr.

C₆H₆O₂Br₂. Ber. C 26.67, H 2.24, Br 59.24.
Gef. » 26.65, » 2.43, » 59.10.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129—130°. Sie krystallisiert in derben, harten, zuweilen treppenartig angeordneten Parallelepipeden. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich; von konzentrierten Alkalien wird sie leicht aufgenommen, von stark verdünnten ($\frac{1}{2}$ -n.) dagegen auch beim Erwärmen nur langsam, wobei allem Anschein nach eine Zersetzung eintritt, denn es macht sich ein unangenehm stechender Geruch bemerkbar. Aus der alkalischen Lösung wird sie auch in starker Verdünnung durch Säuren langsam wieder ausgefällt. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und läßt sich bei Wasserbadtemperatur leicht sublimieren; ihre Dämpfe besitzen einen angenehm gewürzigen an Pfefferminz erinnernden Geruch.