

die Isolierung des Glykokolls aus der Calciumchlorid-Verbindung angegeben worden ist.

Die erhaltenen blauen blättrigen Krystalle erwiesen sich bei der Analyse in der Tat als ein Gemisch von Glykokollkupfer und Alaninkupfer mit weit überwiegendem Alaningehalt; Verhältnis der Komponenten etwa 1 : 4 bis 1 : 5.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß Kupferglykokoll mit Chlorcalcium eine schön krystallisierte tiefblaue Molekülverbindung der Formel  $\text{CaCl}_2, (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Cu}, 3 \text{H}_2\text{O}$  gibt, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Existenz dieser Verbindung macht es unmöglich, aus einer Calciumchlorid-haltigen Lösung von Glykokoll direkt durch Kochen mit Kupferhydroxyd Glykokollkupfer zur Abscheidung zu bringen; man muß zunächst — wie es oben geschehen ist — das Chlorcalcium aus der Lösung entfernen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1915.

### 128. P. Pfeiffer: Reaktionsunterschiede stereoisomerer Äthylenhalogenide II.

[Nach Versuchen von K. v. Swidzinski.]

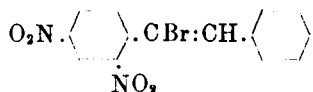
(Eingegangen am 26. Mai 1915.)

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> habe ich nähere Angaben über das Verhalten der stereoisomeren Stilbenbromide,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und der stereoisomeren *o,p*-Dinitrostilbenbromide,

$\text{O}_2\text{N} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\rangle$  gegen Pyridin gemacht.

$\text{NO}_2$

Ich konnte zeigen, daß bei diesen beiden Verbindungspaaren die höher schmelzenden ( $\alpha$ -)Bromide beim Erwärmen mit Pyridin in der Hauptsache Brom abgeben, indem so Stilben resp. Dinitrostilben zurückgebildet wird, während die niedriger schmelzenden Formen, die  $\beta$ -Bromide, mit Pyridin normalerweise Bromwasserstoff verlieren, so daß die Monobromkörper  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und

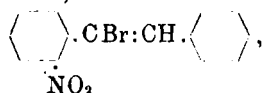


entstehen. Solch starke Reaktionsunterschiede asymmetrisomerer Verbindungen waren bisher kaum beobachtet worden.

<sup>1)</sup> B. 45, 1810 [1912].

In Fortsetzung dieser Versuche haben wir zunächst das Verhalten der isomeren *o*-Nitro-stilbenbromide,  $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ , gegen  $\text{NO}_2$

Pyridin studiert. Die beiden *o*-Nitro-stilbenbromide entstehen neben einander beim Bromieren von *o*-Nitro-stilben; durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol lassen sie sich leicht von einander trennen. Erwärmt man nun das  $\alpha$ -Bromid, Schmp. 156°, mit Pyridin, so wird Brom abgespalten, es bildet sich also *o*-Nitro-stilben zurück; das  $\beta$ -Bromid (Schmp. 89°) aber verliert mit Pyridin in der Hauptsache Bromwasserstoff, so daß das Nitro-brom-stilben,



entsteht, ein Oel, welches bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Hiernach schließen sich also, wie zu erwarten, die Bromide des *o* Nitro-stilbens ganz denen des *o,p*-Dinitro-stilbens und des Stilbens selbst an.

Interessanter war nun die Beantwortung der Frage, wie sich die isomeren Zimtsäuredibromide,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ , gegen Pyridin verhalten würden.

Von den beiden Zimtsäuredibromiden, die nach Michael<sup>1)</sup> neben einander bei der Einwirkung von Brom auf Zimtsäure entstehen, zeigte die  $\alpha$  Form, das Hauptprodukt der Reaktion, den Schmp. 195°, während die  $\beta$ -Form bei 83—91° schmolz.

Als nun die  $\alpha$ -Form mit Pyridin erwärmt wurde, bildete sich ein Säuregemisch, welches zu rd. 62% aus Zimtsäure und 38% aus  $\alpha$ -Bromzimtsäure bestand; die  $\beta$ -Form hingegen ging unter den gleichen Bedingungen fast quantitativ in  $\alpha$ -Bromzimtsäure über.

Wir sehen also, daß auch bei den stereoisomeren Zimtsäurebromiden charakteristische Reaktionsunterschiede auftreten, nur sind sie nicht mehr so scharf, wie bei den isomeren Stilbenbromiden, indem das höher schmelzende Zimtsäuredibromid beim Erwärmen mit Pyridin neben Brom auch erhebliche Mengen Bromwasserstoff abgibt.

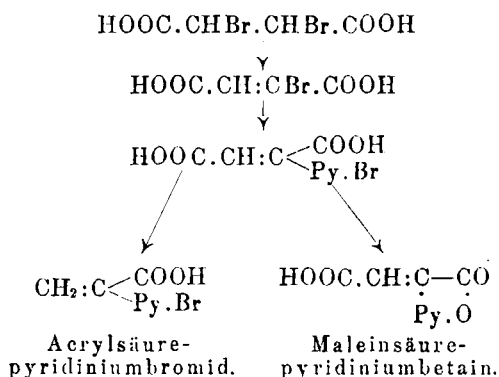
Den isomeren Zimtsäuredibromiden schließen sich vollständig die Bromide des Zimtsäuremethylesters,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOCH}_3$ , an. Auch hier wird durch Pyridin aus der hoch schmelzenden Form (Schmp. 117°) sowohl Bromwasserstoff wie Brom herausgenommen, während das niedrig schmelzende Isomere (Schmp. 50—52°) in der Hauptsache Bromwasserstoff-Abspaltung zeigt.

<sup>1)</sup> B. 34, 3664 [1901].

Denken wir uns nun in den Dibromiden der Zimtsäure den Phenylrest durch den Methylrest ersetzt, so gelangen wir zu den Crotonsäuredibromiden,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ .

Schon Pfeiffer und Langenberg<sup>1)</sup> haben festgestellt, daß das hoch schmelzende ( $\alpha$ -)Crotonsäuredibromid (Schmp.  $87^\circ$ ) beim Behandeln mit Pyridin Bromwasserstoff abgibt, unter Übergang in  $\alpha$ -Bromcrotonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$  (Schmp.  $107^\circ$ ). Da nun nach dem jetzigen Befund das isomere Dibromid vom Schmp.  $56-60^\circ$  mit Pyridin ebenfalls  $\alpha$ -Bromcrotonsäure liefert, so folgt, daß die isomeren Crotonsäuredibromide, im Gegensatz zu den Dibromiden der Zimtsäure, des Stilbens und der Nitrostilbene keinen charakteristischen Reaktionsunterschied gegen Pyridin zeigen.

Ebensowenig läßt sich ein typischer Reaktionsunterschied bei den isomeren Dibrom-bernsteinsäuren auffinden. Erwärmt man die hoch schmelzende Dibrom-bernsteinsäure (Schmp.  $250^\circ$ ) vorsichtig mit Pyridin, so entsteht nach Pfeiffer und Langenberg<sup>2)</sup> ein Gemenge von Maleinsäure-pyridiniumbetain und Acrylsäure-pyridiniumbromid, entsprechend folgendem Reaktionsschema:



Da nun auch die niedrig schmelzende Dibrom-bernsteinsäure (Schmp.  $160-164^\circ$ ) mit Pyridin in Acrylsäure-pyridiniumbromid übergeht — Maleinsäure-pyridiniumbetain ließ sich hier nicht auffinden —, so nimmt Pyridin aus beiden Dibrom-bernsteinsäuren primär Bromwasserstoff heraus.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß scharfe Reaktionsunterschiede zwischen stereoisomeren Äthylenbromiden nur in der Stilbenreihe auftreten; hier geben die hoch schmelzenden Formen mit Pyridin Brom, die niedrig schmelzenden aber mit demselben Reagens

<sup>1)</sup> B. 43, 3041 [1910].    <sup>2)</sup> B. 43, 2921 [1910].

Bromwasserstoff ab. Die Crotonsäuredibromide und die Dibrombernsteinsäuren zeigen mit Pyridin in beiden Formen normale Bromwasserstoffabspaltung.

Den Übergang zwischen diesen Verbindungsreihen vermitteln der Konstitution wie den Reaktionen nach die Zimtsäuredibromide und die Zimtsäureesterdibromide, bei ihnen verlieren die hoch schmelzenden Formen bei der Einwirkung von Pyridin außer Brom auch in erheblichem Betrage Bromwasserstoff, während die niedrig schmelzenden Formen mit Pyridin im wesentlichen nur Bromwasserstoff abgeben.

Über die Ursache der beobachteten Erscheinungen kann nichts mit Bestimmtheit ausgesagt werden.

### Experimentelles.

#### 1. Verhalten der isomeren *o*-Nitro-stilbenbromide gegen Pyridin.

##### a) Darstellung der isomeren Bromide.

Das Ausgangsprodukt zur Darstellung der isomeren *o*-Nitro-stilbenbromide,  $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ , bildete *o,p*-Dinitrostilben.

$\text{NO}_2$

$\text{O}_2\text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ . Es wurde zum *p*-Amino-*o*-nitrostilben reduziert; dann wurde in diesem Amin nach Sachs und Hilpert<sup>1)</sup> die Aminogruppe über das entsprechende Diazoniumsalz durch Wasserstoff ersetzt. An reinem *o*-Nitrostilben vom Schmp. 76° wurden aus 12 g Dinitrostilben 1.5 g erhalten.

$\text{NO}_2$

Zur Bromierung des *o*-Nitrostilbens gibt man zu einer Schwefelkohlenstofflösung von 2 g *o*-Nitrostilben 1.5 g Brom und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbliche, krystallinische Masse von unscharfem Schmelzpunkt. Ausbeute 2.9 g. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol lassen sich aus dem Rohprodukt zwei isomere Bromide isolieren, ein hoch schmelzendes ( $\alpha$ -)Bromid vom Schmp. 156° und ein niedriger schmelzendes ( $\beta$ -)Bromid vom Schmp. 89°. Das erstere, welches in relativ geringer Menge in dem Bromierungsgemisch enthalten ist, bildet gelbstichige, durchsichtige Tafeln, das letztere mehr kompakte bis prismatische Krystalle. Beide Bromide

<sup>1)</sup> B. 39, 899 [1906].

sind leicht löslich in Pyridin und Schwefelkohlenstoff, gut löslich in Methylalkohol.

1.  $\alpha$ -Bromid. 0.0499 g Sbst.: 0.0481 g AgBr.

2.  $\beta$ -Bromid. 0.1028 g Sbst.: 0.0992 g AgBr.

Ber. Br 41.56. Gef. Br 1. 41.02, 2. 41.07.

b) Einwirkung von Pyridin auf das  $\alpha$ -Bromid (Schmp. 156°).

0.5 g Bromid wurden 6 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 6 g reinem Pyridin erwärmt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in 150 ccm Eiswasser gegossen. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten (nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat) 0.2 g eines dunkelgelben krystallinischen Rückstandes vom Schmp. 69—71°. Die Brombestimmung gab folgendes Resultat:

0.1009 g Sbst.: 0.0042 g AgBr. Gef. Br 1.77.

Nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol bildete das Reaktionsprodukt schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 73—74°; eine Mischprobe mit *o*-Nitrostilben vom Schmp. 76° zeigte keine Depression.

Nach diesen Resultaten liegt in dem Einwirkungsprodukt von Pyridin auf  $\alpha$ -Nitrostilbenbromid im wesentlichen *o*-Nitrostilben vor.

c) Einwirkung von Pyridin auf das  $\beta$ -Bromid (Schmp. 89°).

Eine Lösung von 3.2 g Bromid in 20 ccm Pyridin wurde 6 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr erwärmt; die dunkelbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in 200 ccm Eiswasser gegossen. Es schied sich kein festes Produkt aus. Daher wurde das Ganze mit 500 ccm Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ein öliges Rückstand, der zur Entfernung des beigemengten Pyridins mehrere Tage lang ins Vakuum neben  $P_2O_5$  gestellt wurde.

Das pyridinfreie Reaktionsprodukt war eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die nicht krystallisierte; die Ausbeute betrug 1.9 g.

0.1617 g Sbst.: 0.0962 g AgBr. Gef. Br 25.82.

Da sich für *o*-Nitro- $\mu$ -bromstilben,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , ein Brom-

gehalt von 26.31 % berechnet, so ist aus dem *o*-Nitrostilbenbromid durch Pyridin in der Hauptsache Bromwasserstoff abgespalten worden.

## 2. Verhalten der isomeren Zimtsäure-dibromide gegen Pyridin.

Die Darstellung der beiden isomeren Bromide geschah nach der Vorschrift von Michael <sup>1)</sup> durch Bromieren von Zimtsäure in Schwefel-

<sup>1)</sup> B. 34, 3664 [1901].

kohlenstofflösung. Das Hauptprodukt der Reaktion ist das höher schmelzende Zimtsäuredibromid (Schmp. 195°), während das niedriger schmelzende Bromid (Schmp. 83—91°) nur in untergeordneter Menge entsteht.

Bromid Schmp. 195°. 0.1214 g Sbst.: 0.1464 g AgBr.  
Gef. Br 51.32.

Bromid Schmp. 83—91°. 0.1368 g Sbst.: 0.1525 g AgBr.  
Ber. Br 51.95. Gef. Br 47.44.

Nach diesem Ausfall der Analysen wurde das niedriger schmelzende Bromid noch einmal in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt. Das wieder isolierte Produkt zeigte folgenden Bromgehalt:

0.1059 g Sbst.: 0.1208 g AgBr.  
Gef. Br 48.54.

Obleich der Bromgehalt immer noch etwas zu tief war, so ließ sich das Bromid doch für die Reaktion mit Pyridin verwenden.

a) Einwirkung von Pyridin auf Zimtsäure-dibromid,  
Schmp. 195°<sup>1)</sup>.

Eine Lösung von 1 g Dibromid in 5 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen und mit verdünnter wäßriger Sodalösung alkalisch gemacht. Nun wurde die Lösung zur Entfernung des Pyridins ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten der mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ca. ½ g einer bräunlich gefärbten krystallinischen Masse vom Schmp. 90°. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.0865 g Sbst.: 0.0277 g AgBr.  
Gef. Br 13.63.

Da hiernach ein Gemisch von Zimtsäure und Bromzimtsäure vorliegen mußte, wurde folgender Versuch durchgeführt.

Das Gemisch der beiden Säuren wurde in wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit einem Überschuß von Bariumchlorid versetzt. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der durch Behandeln mit Salzsäure  $\alpha$ -Bromzimtsäure vom Schmp. 130° gab (lange, farblose Nadeln, aus heißem Wasser). Eine Mischprobe dieser Säure mit reiner  $\alpha$ -Bromzimtsäure zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Das Filtrat der Bariumchlorid-Fällung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt; es entstand ein reichlicher Niederschlag einer bei 132° schmelzenden Säure, die sich als bromfreie Zimtsäure erwies.

<sup>1)</sup> Siehe auch Pfeiffer und Langenberg, B. 43, 3039 [1910].

Das Einwirkungsprodukt von Pyridin auf das hoch schmelzende Zimtsäuredibromid besteht also in der Tat aus einem Gemisch von Zimtsäure und  $\alpha$ -Bromzimtsäure, und zwar kommen nach dem Resultat der Brombestimmung auf rund 62% Zimtsäure 38% der  $\alpha$ -Bromsäure. Zwei Kontrollversuche bestätigten das gewonnene Resultat; für die quantitative Zusammensetzung der Reaktionsgemische wurden ähnliche Zahlen wie beim ersten Versuch erhalten.

b) Einwirkung von Pyridin auf Zimtsäure-dibromid,  
Schmp. 83—91°.

Die Lösung von 1 g des Bromids in 5 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang am Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt; die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Dann wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Pyridins ausgeäthert, angesäuert und wiederum mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der getrockneten Ätherschicht hinterblieb eine fast weiße, krystallinische Masse vom Schmp. 118—119°; Ausbeute ca. 0.6 g. Beim Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus heißem Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 130°. Es lag fast reine  $\alpha$ -Bromzimtsäure vor, deren Mischprobe mit auf üblichem Wege gewonnener  $\alpha$ -Bromsäure (Schmp. 130—131°) keine Schmelzpunktsdepression gab. Eine Br-Bestimmung der rohen Säure (Schmp. 118—119°) bestätigte diese Ansicht.

0.1032 g Sbst.: 0.0790 g AgBr.

Ber. Br 35.24. Gef. Br 32.58.

Der etwas zu niedrige Bromgehalt ist leicht verständlich, da ja schon das Ausgangsmaterial einen etwas zu kleinen Bromgehalt aufwies.

3. Verhalten der isomeren Zimtsäuremethylester-dibromide  
gegen Pyridin.

Die isomeren Zimtsäuremethylester-dibromide,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOCH_3$ , wurden nach Michael<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Zimtsäuremethylester erhalten.

Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist das hoch schmelzende Bromid vom Schmp. 117°; das niedriger schmelzende Isomere (Schmp. 50—52°) entsteht nur in sehr geringem Betrage.

1. Bromid Schmp. 117°. 0.1849 g Sbst.: 0.2140 g AgBr.

2. Bromid Schmp. 50—52°. 0.1024 g Sbst.: 0.1110 g AgBr.

Ber. Br 49.68. Gef. Br 1. 49.26, 2. 46.13.

<sup>1)</sup> B. 34, 3663 [1901].

Wie die Analysen der beiden Esterbromide zeigen, war die hochschmelzende Form rein; der niedrigst schmelzenden Form war etwas unbromierter Ester beigemischt.

a) Einwirkung von Pyridin auf das Esterdibromid,  
Schmp. 117°.

Eine Lösung von 3 g Bromid in 15 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang auf dem Wasserbade am Steigrohr erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich dunkelbraun. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 300 ccm Eiswasser gegossen; dann wurde das Ganze mit 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Schicht hinterblieb ein flüssiger Rückstand, der zur Befreiung von beigemischtigem Pyridin mehrere Tage lang ins Vakuum neben  $P_2O_5$  gestellt wurde. Das Reaktionsprodukt bildete dann eine ölige, dunkelgelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Ausbeute 1.7 g betrug.

0.1967 g Sbst.: 0.0919 g AgBr. } Proben verschiedener Darstellung.  
0.1365 g Sbst.: 0.0650 g AgBr. }

Gef. Br 19.88, 20.20.

Auf Grund dieser Brombestimmungen wurde vermutet, daß in dem öligen Reaktionsprodukt ein Gemenge von etwa 40% Zimtsäuremethylester und etwa 60%  $\alpha$ -Bromzimtsäuremethylester vorlag. In der Tat konnte durch saure Verseifung des Öls mit Schwefelsäure, Wasser und Eisessig ein Gemisch von Zimtsäure und  $\alpha$ -Bromzimtsäure erhalten werden, dessen Aufarbeitung nach dem im Abschnitt 2 angegebenen Verfahren leicht gelang.

b) Einwirkung von Pyridin auf das Esterdibromid,  
Schmp. 50—52°.

Eine Lösung von 1.5 g Bromid in 7 ccm Pyridin wurde zehn Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie bei a) aufgearbeitet. Ausbeute an öligem Reaktionsprodukt 0.75 g.

0.2215 g Sbst.: 0.1566 g AgBr.

Gef. Br 30.09.

Da sich für Monobromzimtsäuremethylester ein Bromgehalt von 33.19% berechnet, so liegt in der Hauptsache diese Verbindung vor. Der Unterschied zwischen theoretischem und experimentell gefundenem Wert wird im wesentlichen dadurch bedingt, daß das angewandte Esterdibromid einen etwas zu niedrigen Bromgehalt besaß (siehe oben).



Durch Verseifen des Pyridin-Einwirkungsprodukts mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig wurde glatt  $\alpha$ -Bromzimsäure vom Schmp. 129° erhalten.

#### 4. Verhalten von *allo*-Crotonsäure-dibromid gegen Pyridin.

Zur Darstellung des *allo*-Crotonsäuredibromids wurde käufliche Crotonsäure über Crotonsäuredibromid in  $\alpha$ -Monobromcrotonsäure übergeführt und diese dann im Einschmelzrohr mit HBr in das gesuchte *allo*-Bromid verwandelt <sup>1)</sup>. Aus niedrig siedendem Ligroin krystallisiert bildet es kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 56—60°.

0.1298 g Sbst.: 0.1994 g AgBr. — 0.3268 g Sbst.: 0.5004 g AgBr.  
Ber. Br 65.04. Gef. Br 65.38, 65.14.

Eine Lösung von 1.5 g Bromid in 10 ccm Pyridin wurde vier Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Es entstand eine klare, gelbe Flüssigkeit, die mit wäßriger Soda bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und dann zur Entfernung des Pyridins ausgeäthert wurde. Die wäßrige Schicht wurde mit HCl angesäuert und wiederum ausgeäthert; dann wurde der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterließ eine schwach gelb gefärbte krystallinische Masse, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute an Rohprodukt vom Schmp. 104—108° 0.4 g. Beim Umkrystallisieren aus Äther wurden lange, farblose Nadeln vom Schmp. 105—107° erhalten.

0.1314 g Sbst.: 0.1482 g AgBr.  
Gef. Br 48.00.

Da sich für  $\alpha$ -Bromcrotonsäure, deren Schmelzpunkt nach der Literatur bei 107° liegt, ein Bromgehalt von 44.48% berechnet, so ist durch den vorliegenden Versuch bewiesen, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf *allo*-Crotonsäuredibromid normalerweise  $\alpha$ -Bromcrotonsäure entsteht, indem nicht etwa Brom, sondern Bromwasserstoff abgespalten wird.

#### 5. Verhalten von Maleinsäure- und Fumarsäure-dibromid (der beiden Dibrom-bernsteinsäuren) gegen Pyridin.

##### a) Einwirkung von Pyridin auf Dibrom-bernsteinsäure vom Schmp. 160—164° (Maleinsäure-dibromid).

Die Darstellung des Maleinsäuredibromids erfolgte nach Michael<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Brom auf das Anhydrid der Maleinsäure und Behandeln des gebildeten Dibrombernsteinsäureanhydrids mit Wasser. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 160—164°.

<sup>1)</sup> Michael, J. pr. [2] 46, 276 [1892].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 52, 293 [1895].

Ein Gemisch von 1.5 g Maleinsäuredibromid und 2.5 ccm Pyridin wurde ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt. Das Bromid löste sich schnell auf, gleichzeitig fand eine starke CO<sub>2</sub>-Entwicklung statt. Nach ca. 15 Minuten wurde die braune Flüssigkeit zähe, schließlich erstarrte sie zu einer festen Masse, die auf Ton abgepreßt wurde. Es hinterblieb ein rötlich braunes Pulver, dessen Ausbeute ca. 0.6 g betrug (nach dem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in ca. 1 ccm H<sub>2</sub>O gelöst<sup>1)</sup>; dann wurde die Lösung filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Es schieden sich farblose Krystalle aus, die sich bei 190° bräunten und bei 211° unter Aufschäumen schmolzen.

Die Krystalle lösten sich in konzentrierter KOH mit gelber Farbe, die allmählich in orange überging; sie entfärbten eine wäßrige KMnO<sub>4</sub>-Lösung sofort und gaben mit wäßrigem AgNO<sub>3</sub> einen reichlichen Niederschlag von AgBr.

0.0770 g Sbst.: 0.0628 g AgBr.

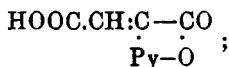
Gef. Br 34.70.

Hiernach liegt in dem Reaktionsprodukt das von Pfeiffer und Langenberg<sup>2)</sup> beschriebene Acrylsäure-pyridinium-bromid (Bromgehalt 34.78%) vor.

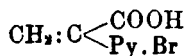
Bei einer Wiederholung des Versuchs, bei der die gesamte Reaktionsdauer nur 15 Minuten betrug, wurde das gleiche Resultat erhalten.

#### b) Einwirkung von Pyridin auf die gew. Dibrombernsteinsäure.

Dieser Versuch ist schon von Pfeiffer und Langenberg<sup>3)</sup> durchgeführt worden. Er wurde wiederholt, nur mit der Abänderung, daß die Erhitzungsdauer auf 1/2 Stunde beschränkt wurde. Das Hauptprodukt der Reaktion war Maleinsäure-pyridiniumbetain:



in geringerer Menge trat Acrylsäure-pyridiniumbromid:



auf.

<sup>1)</sup> Es löste sich fast vollständig auf, so daß keine nennenswerte Menge von Maleinsäure-pyridiniumbetain vorhanden war.

<sup>2)</sup> B. 43, 2935 [1910].

<sup>3)</sup> B. 48, 2932 [1910].

## 6. Verhalten von Cumarin-dibromid gegen Pyridin.

Cumarindibromid wurde nach der Vorschrift von Perkin<sup>1)</sup> durch Behandeln einer Schwefelkohlenstofflösung von Cumarin mit Brom erhalten. Farblose Krystalle vom Schmp. 105°.

Erwärmt man Cumarinbromid 1—3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit Pyridin, so entsteht ein dunkelbraunes, krystallinisches Reaktionsprodukt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 110° bildet. Daß in diesen Nadeln Monobrom-cumarin vorliegt, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu 110° angegeben ist, zeigt die nachstehende Brombestimmung:

0.1009 g Sbst.: 0.0843 g AgB.

Ber. Br 35.52. Gef. Br 35.55.

Eine Mischprobe von Cumarindibromid und dem Pyridin-Einwirkungsprodukt schmolz bei 71—72°, zeigte also starke Depression.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium, im Mai 1915.

## 129. P. Karrer:

Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. X.<sup>2)</sup>Über *ortho*-carboxyliertes Diamino-dioxy-arsenobenzol.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. Juni 1915.)

Eine größere Reihe von Arbeiten, die in letzter Zeit in unserm Institut auf Veranlassung von Exz. Ehrlich ausgeführt wurden, beschäftigte sich mit der Darstellung von Salvarsanderivaten, die in *ortho*-Stellung zum Arsen verschiedene Substituenten aufweisen. Heute soll hier kurz über ein solches Diamino-dioxy-arsenobenzol berichtet werden, das in *ortho*-Stellung zum Arsen die Carboxylgruppe trägt<sup>3)</sup>.

Als Ausgangsprodukt diente die Nitro-anthranilsäure<sup>4)</sup> (NH<sub>2</sub>:COOH:NO<sub>2</sub> = 1:2:4). Ihre Diazoverbindung liefert mit Natrium-

<sup>1)</sup> A. 157, 116 [1871].

<sup>2)</sup> IX. Mitteilung, B. 48, 305 [1915].

<sup>3)</sup> Nach Niederschrift dieser Arbeit erschien die Publikation von A. Michaelis: Über Arseno-benzoesäuren (B. 48, 870 [1915]). Hierzu möchten wir bemerken, daß natürlich im Georg-Speyer-Haus schon seit langem Arseno-benzoesäuren und Substitutionsprodukte davon hergestellt worden waren. So wurden speziell die 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure (Kahn u. Benda, B. 41, 3861 [1908]), die 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure (l. c.) und die 4-Oxy-3-carboxy-phenylarsinsäure (l. c.) zu den Arsenoverbindungen reduziert.

<sup>4)</sup> A. 195, 21; B. 30, 1097 [1897].