

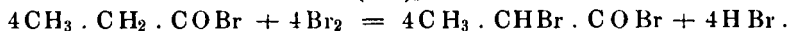
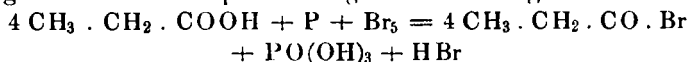
429. Nicolaus Zelinsky: Ueber eine bequeme Darstellungsweise von α -Brompropionsäureester.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich bei der Darstellung der α -Methylävalinsäure¹⁾ grössere Mengen von α -Brompropionsäureester nöthig hatte, und die Methode der Darstellung von Friedel und Machuca²⁾ sich als unpraktisch erwies, erlaube ich mir eine Abänderung der Darstellung des Esters dieser Säure anzugeben.

Von der Thatsache ausgehend, dass die Säureanhydride resp. Chloride und Bromide viel leichter sich chloriren resp. bromiren lassen als die Säuren selbst, verfuhr ich bei der Darstellung des α -Brompropionsäureesters folgendermaassen:

Zu 300 g Propionsäure wurden 31 g amorphen Phosphors zugegeben und 400 g Brom tropfenweise zufließen gelassen, bis sich keine Bromwasserstoffsäure mehr entwickelte. Dann wurde das Gemisch in demselben Kolben auf dem Wasserbade an einem langen Rückflusskühler erwärmt und noch 640 g Brom langsam hinzugefügt. Diese Mengenverhältnisse entsprechen folgenden Gleichungen:



Die Bromirung geht sehr rasch bei einer Temperatur von 40 bis 50° vor sich. Wenn im Rückflussrohr keine Bromdämpfe mehr zu sehen sind, ist die Reaction beendet. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol zersetzt, der Ester mit Wasser abgeschieden, gewaschen und fractionirt. Aus 300 g Propionsäure erhielt ich auf diese Weise 640 g α -Brompropionsäureester, welcher unzersetzt bei 156—160° überging. Nach diesem Verfahren kann man in einem Tage 500 g und mehr Propionsäure verarbeiten.

Diese Methode wurde im Anfang des vorigen Wintersemesters ausgearbeitet und hat sich nach vielfachen Versuchen als sehr praktisch der früheren Methode gegenüber erwiesen, da man nicht genöthigt ist, in geschlossenen Röhren bei 150—160° zu arbeiten, sondern bei niedriger Temperatur in offenen Gefässen viel grössere Mengen gleichzeitig in Arbeit nehmen kann. Ueberdies ist die Ausbeute eine viel bessere, da bei der angewandten Temperatur ausschliesslich das gewünschte α -Bromsubstitutionsproduct gebildet wird, während bei jener hohen Temperatur neben dieser Verbindung auch in beträchtlicher Menge β -Bromsubstitutionsproducte entstehen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Vorherg. Abhandlung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 286.