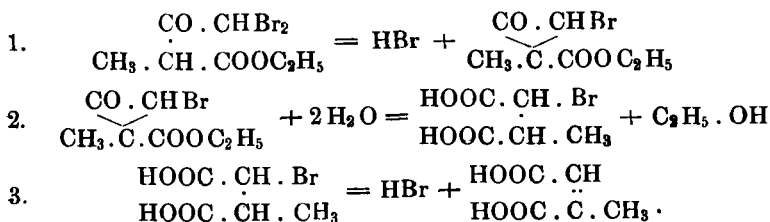


**144. M. Conrad: Ueber die Bildung von Olefindicarbonsäuren aus zweifach gebromten monosubstituirten Acetessigestern.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 4. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Aus den bisher mitgetheilten Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit den HHrn. Kreichgauer, Ruppert und Gast ausgeführt habe, ergibt sich, dass die einfach gebromten, disubstituirten Acetessigeste sich glatt in die Lactone der  $\gamma$ -Oxydialkylacetessigsäuren umwandeln lassen<sup>1)</sup> und dass die zweifach gebromten Ester bezw. die Acetate der  $\gamma$ -Oxybromdialkylacetessigeste zu den Glyoxyldialkylelessigsäuren oder in Folge weitergehender Reactionen zu den Dialkyläpfelsäuren und Dialkyläthylidenmilchsäuren führen<sup>2)</sup>. Ganz anders gestaltet sich dagegen das Verhalten der einfach- und zweifachgebromten, monosubstituirten Acetessigeste. Die einfachgebromten Ester bilden das Ausgangsmaterial für eine eigenthümliche Gruppe von Säuren, als deren Anfangsglied die Tetronsäure aufzufassen ist. Die zweifach gebromten Ester hingegen liefern ungesättigte zweibasische Säuren. Dass die aus Dibrommethylacetessigeste von Demarcay zuerst dargestellte Oxytetrinsäure nichts anderes als Mesaconsäure ist, wurde von Gorboff<sup>3)</sup>, Cloez<sup>4)</sup> und Walden<sup>5)</sup> unzweifelhaft festgestellt. Die Frage, wie man sich die Entstehungsweise dieser Säure zu denken hat, ist bisher in verschiedener Weise beantwortet worden. Wolff<sup>6)</sup> erklärt die einzelnen Phasen dieser Reaction derart, dass er erst eine Abspaltung von Bromwasserstoff und die Bildung eines dreigliedrigen Ringes annimmt, der dann, durch die Einwirkung von Wasser gesprengt, in Monobrombernsteinsäure sich umwandelt, aus der schliesslich Mesaconsäure im Sinne folgender Gleichungen entsteht



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2729.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 856; 31, 1339, 2954.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, R. 180.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, R. 284, 435.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 2627.

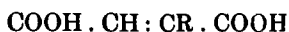
<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 260, 88.

Die Bildung der Glyoxyldimethylessigsäure bezw. der Dimethyläpfelsäure aus Dibromdimethylacetessigester legt aber eine andere, bereits von Cloëz<sup>1)</sup> und Hecht<sup>2)</sup> ausgesprochene Ansicht näher. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen.

1.  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} =$   
 $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + 2\text{HBr}.$
2.  $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} =$   
 $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}.$
3.  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} =$   
 $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$

Da aber die als Zwischenproduct angenommene Methyläpfelsäure nicht nachweisbar ist und unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich wohl auch nicht in Mesaconsäure umwandelt, so befriedigt diese Anschauung ebenfalls nicht. Es bleibt demnach die Annahme übrig, dass alle Aldehydsäuren von der Formel

$\text{HCO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{COOH}$  bezw.  $\text{HCO} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CR} \cdot \text{COOH}$  nach einer ganz allgemeinen Reaction in ungesättigte zweibasische Säuren



übergehen. Diese intramolekulare Atomverschiebung kann dadurch zu Stande kommen, dass der dibromirte Monoalkylacetessigester zunächst eine Oxyorthoaldehydsäure liefert, diese dann Wasser verliert und dadurch eine der Erlenmeyer'schen Regel entsprechende Umlagerung eintritt, wie dies durch die nachstehenden Gleichungen sinnlicht wird:

1.  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CR} \cdot \text{COOR} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{OH})_2 : \text{C} : \text{CR} \cdot \text{COOR}.$
2.  $\text{C}(\text{OH})_2 : \text{C} : \text{CR} \cdot \text{COOH} = \text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CR} \cdot \text{COOH}.$

Vor einiger Zeit hat Faworsky<sup>3)</sup> nachgewiesen, dass die 1.1-Dichlor-2-Ketone bei der Einwirkung von 10-procentiger wässriger Kaliumcarbonatlösung ungesättigte Fettsäuren bilden, und es ist demnach zu vermuthen, dass alle Verbindungen, die von einem 1.1-Dihalogen-2-Keton deriviren, zunächst sich in einen Aldehyd und dann weiter in eine ungesättigte Säure umwandeln lassen nach der Gleichung:

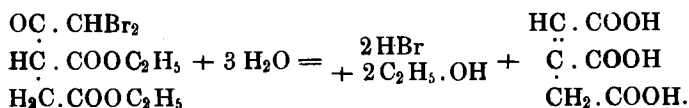
1.  $\text{RR}'\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{RR}'\text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COH} + 2\text{HCl}.$
2.  $\text{RR}'\text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{H} = \text{RR}'\text{C} : \text{CH} \cdot \text{COOH},$

wobei **R** ein Wasserstoffatom oder eine Carboxyalkylgruppe, **R'** irgend einen organischen Rest darstellt.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 61, (1890, I) 961.

<sup>2)</sup> Erlenmeyer's Lehrbuch II. 848. <sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 557.

Bisher wurden auf diesem Wege nur ein- und zwei-basische Säuren erhalten. Es ist aber selbstverständlich, dass man ebenso zu Olefin-tri- und -tetracarbonsäuren gelangen wird. Die dibromsubstituirtten Ester der Acetbernsteinsäure, der  $\beta$ -Alkylacetbernsteinsäuren und der  $\alpha$ -Acetglutarsäure dürften demnach zu verschiedenen, theilweise noch schwer zugänglichen ungesättigten, zweibasischen Säuren führen. Aus diesem Grunde habe ich Hrn. Gast veranlasst, zunächst aus Dibromacetsuccinsäureester die Aconitsäure darzustellen. Nachdem Moscheles und Cornelius<sup>1)</sup> festgestellt haben, dass der Monobromacetbernsteinsäureester den sauren Carboxyltetrinsäureester liefert, war zu erwarten, dass der dibromsubstituirtte Acetbernsteinsäureester sich den Dibromalkylacetessigestern analog verhalten und in folgender Weise reagiren werde:



Aus dem Acetbernsteinsäureester lässt sich durch tropfenweises Eintragen der berechneten Menge Brom leicht der dibromsubstituirtte Ester herstellen. Um daraus die Aconitsäure zu gewinnen, wurde das Bromproduct mit der zwölffachen Menge Wasser und der zur Herausnahme des Broms nöthigen Quantität von Baryumcarbonat im Wasserbade vier Stunden lang erhitzt, dann Barytwasser im Ueberschuss hinzugefügt und weitere vier Stunden erwärmt. Der grösste Theil des aconitsauren Baryums war nun ausgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat von Baryumsulfat wurde zur Trockne verdampft und mit Aether extrahirt.

Die so gewonnene Substanz schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 186°, zeigte also den in den Lehrbüchern für Aconitsäure angegebenen Schmelzpunkt. Wurde die Säure aus ihrer ätherischen Lösung mit Petroläther gefällt, so erhöhte sich in Uebereinstimmung mit den Angaben Claisen's<sup>2)</sup> der Schmelzpunkt auf 191—192°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

0.1075 g Sbst.: 0.1607 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 41.38, H 3.45.  
Gef. » 41.37, » 3.88.

Soweit war diese Abhandlung bereits vor Wochen abgefasst, sie sollte aber nicht eher zur Veröffentlichung gelangen, als bis die neben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2605.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 126.

der Aconitsäure auftretenden Producte in genauere Untersuchung gezogen waren und das Verhalten des Dibrombenzylacetessigesters und des Dibromchloracetessigesters ebenfalls aufgeklärt war. Da aber das eben erschienene Heft des Chem. Centralblattes (70 (1899, I), 781) eine dasselbe Thema behandelnde Mittheilung von W. Ssemenoff zur Kenntniss bringt, so bin ich gezwungen, die noch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen.

#### 145. M. Busch: Ueber das *v*-Metaxylydin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung: »Ueber *v*-substituirte Alkylaniline« hat P. Friedländer<sup>1)</sup> eine Reihe interessanter Beobachtungen über den sterischen Einfluss orthosubstituierender Gruppen bei Aminbasen zur Kenntniss gebracht und u. A. das in dieser Hin-

sicht zunächst in Betracht kommende *v-m*-Xylidin,  $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ,

eingehender studirt. Den dort mitgetheilten Versuchen über diese Base seien hierdurch einige weitere angefügt, die ich vor einiger Zeit unter-  
nommen habe, theils von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend wie Friedländer, theils aus anderen Gründen gelegentlich einer dem-  
nächst erscheinenden Arbeit.

Zur Darstellung der Base aus dem technischen Xylidin bediente ich mich des folgenden Verfahrens.

Nach Abscheidung des 1.2.4-Xylidins (mittels des Acetats) wird das *v-m*-Xylidin von den Isomeren auf Grund der Leichtlöslichkeit seines Sulfats getrennt. Zu dem Zweck wurden die Rückstände vom 1.2.4-Derivat mit der entsprechenden Menge einer ca. 15-procentigen Schwefelsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, den man durch Abpressen oder Schleudern von der Mutterlauge trennt; aus letzterer wird dann durch Alkali ein an *v-m*-Xylidin reiches Basengemenge<sup>2)</sup> abgeschieden. Aus diesem Product lässt sich nun nach L. Limpach<sup>3)</sup> das gesuchte Isomere in relativ einfacher Weise mit Hilfe der Formylverbindung isoliren. Die Formylierung

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. Bd. 19, 627.

<sup>2)</sup> Die Akt.-Ges. für Anilin-Fabrication zn Berlin hatte die Güte, mir derartig verarbeitete Rückstände zur Verfügung zu stellen, wofür ich auch bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

<sup>3)</sup> Gütige Privatmittheilung von Hrn. Dr. L. Limpach, hierselbst.