

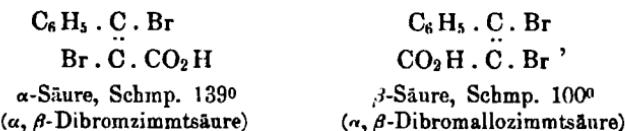
391. Th. Lässer: Ueber die Darstellung von Dibromindon aus α -Dibromzimtsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Von den beiden, bei der Addition von Brom an Phenylpropiolsäure entstehenden Dibromzimtsäuren geht bekanntlich¹⁾ nur die sogenannte β -Säure vom Schmp. 100° beim Verreiben mit concentrirter Schwefelsäure durch Wasseraustritt in Dibromindon über, während die sogenannte α -Dibromzimtsäure (Schmp. 139°) unverändert bleibt.

Da beide Dibromzimtsäuren alloisomer sind²⁾,



so schien es denkbar, dass bei energischeren Einwirkungen und namentlich bei der Destillation, ähnlich dem Uebergang der Fumarin Malein-Säure oder der Allozimtsäure in Zimtsäure, auch die α -Dibromzimtsäuren eine Umlagerung erleiden könnte.

Ich habe daher versucht, α -Dibromzimtsäure, deren Reinheit u. A. dadurch bewiesen war, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure kein Dibromindon mehr gab, durch Destillation mit Phosphorsäure-anhydrid umzuwandeln.

Unter gewöhnlichem Druck erfolgte hierbei eine zu starke Verkohlung. Als aber die Destillation der α -Säure mit Phosphorsäure-anhydrid im Vacuum (bei ca. 20 mm im Anschütz'schen Vacuumkolben mit angeschmolzener Vorlage) vorgenommen wurde, destillierte sofort mit sehr guter Ausbeute Dibromindon über. An reinem Dibromindon wurden 80 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Das Dibromindon wurde durch seinen Schmp. (123°), sein Aussehen, seine Löslichkeitsverhältnisse, sowie seine Reaction gegen Malonsäureester und Natriumalkoholat identifiziert. Eine Analyse erschien diesen Kennzeichen gegenüber überflüssig.

Verfährt man in derselben Weise mit Phenylpropiolsäure-hydrobromid, welches sich, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, lediglich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt, so destillirt auch hier, wie ich gemeinsam mit Hrn. S. Schlossberg gefunden habe,

¹⁾ Roser und Haseloff, Ann. d. Chem. 247, 138.

²⁾ Liebermann, diese Berichte 31, 2096.

eine beträchtliche Menge einer orangegelben Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu gelben Nadeln erstarrt. Allem Anschein nach liegt hier das von uns gesuchte Monobromindon vor. Diese Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, selbst in Ligroin löslich. Aus verdünnter Essigsäure lässt sie sich leicht umkristallisieren und bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 64—65°. Der Umstand, dass diese Substanz das sonderbare Verhalten zeigte, sich schon im Exsiccator plötzlich freiwillig zu zersetzen, hat uns bisher an der Ausführung ihrer Analyse verhindert, die wir baldigst nachzuliefern hoffen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

**392. Th. Lässer: Ueber eine neue Darstellungsweise
der Triphenyltrimesinsäure.**

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Durch die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribenzoylenbenzol¹⁾ erhielten Gabriel und Michael eine Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{18}O_6$, welcher sie in Folge der ihr zugeschriebenen Constitution $C_6H_5(C_6H_4 \cdot COOH)_3$ den Namen Phenetyltribenzoësäure gaben. Nach dieser Darstellungsweise ist die Säure recht schwer zugänglich. Ich habe ein sehr einfaches Verfahren zu ihrer Darstellung von der Phenylpropiolsäure aus gefunden.

Phenylpropiolsäure wird zu dem Zweck in überschüssigem Phosphoroxychlorid gelöst und auf dem Wasserbade auf ca. 90° erwärmt, wobei eine lebhafte Salzsäureentwicklung auftritt. Bald scheidet sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ab. Sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, was nach 15—20 Minuten der Fall ist, filtrirt man die Krystalle ab, streicht sie zur Entfernung des Phosphoroxychlorids auf Thon und wäscht dann mit Wasser aus. Man erhält so etwa 90 pCt. der angewandten Phenylpropiolsäure an der neuen Verbindung.

Die entstandene Substanz ist in kaltem, wässrigem Alkali unlöslich, löst sich aber in kaltem, alkoholischem Kali und nachfolgendem Wasserzusatz in Form eines Kaliumsalzes auf. Sie ist auch unlöslich

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 11, 1008.