

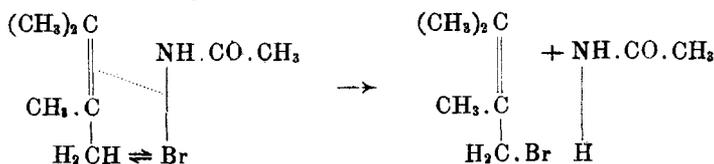
**56. A. Wohl und K. Jaschinowski: Weitere Versuche über Bromierung ungesättigter Verbindungen mit *N*-Brom-acetamid.**

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1920.)

Für den Eintritt organisch-chemischer Reaktionen, die nicht, wie die Salzbildung, durch Zusammentritt freier Ionen zustandekommen, sind, wie früher dargelegt wurde<sup>1)</sup>, folgende Hauptbedingungen als bestimmend anzusehen: 1. Das Vorhandensein einer additionsfähigen Stelle, d. i. also ein Paar Nebenvalenzen an einem negativen Atom bzw. die gleichwirkende Doppelbindung an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen<sup>2)</sup>, soweit sie nicht durch sterische Hinderung (Nebenvalenzringe<sup>3)</sup>) kompensiert ist. 2. Das Vorhandensein von reaktiv beeinflusstem Wasserstoff, dessen Austritt die Folgereaktion herbeiführt, die den Vorgang stabilisiert. Dieser Reaktionsverlauf wird jetzt wohl in vielen Einzelfällen angenommen, ohne daß man sich besonders um eine zusammenfassende Klarstellung des allgemeinen Gesichtspunktes gekümmert hätte. Die oben dargelegten Gesichtspunkte sind maßgebend gewesen für die Untersuchung der Wirkung des *N*-Brom-acetamids auf ungesättigte Verbindungen<sup>4)</sup>, über deren weiteren Fortgang hier berichtet wird.

Es hatte sich gezeigt, daß primär eine Anlagerung des Brom-acetamids an die Doppelbindung erfolgt, die durch Nebenvalenz-Wirkungen des Stickstoffs und Broms in Brom-acetamid verursacht sein kann. In diesem Additionsprodukt erfolgt dann Austausch des beweglichen Wasserstoffes gegen Brom und Abspaltung des Acetamids, z. B.:



Der Eintritt dieser, von der bekannten Bromaddition an die Doppelbindung ganz unabhängigen Bromierung war also nur zu erwarten bei ungesättigten (additionsfähigen) Verbindungen, die reaktiv beeinflussten Wasserstoff enthalten. Die früher mitgeteilten Versuche entsprachen dieser Regel, und sie wird durch das Folgende weiter bestätigt.

<sup>1)</sup> B. 52, 51 [1919].

<sup>2)</sup> Ähnlich, wenn auch schwächer wie Doppelbindungen (Zweiringe), wirken bekanntlich noch Ringe mit geringer Gliederzahl bzw. hoher Spannung.

<sup>3)</sup> Vergl. B. 47, 3476 [1914].      <sup>4)</sup> l. c.

Im Gegensatz zu dem additonsfähigen Tetramethyl-äthylen erwies sich das gesättigte Hexamethyl-äthan,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{C}(\text{CH}_3)_2$ <sup>1)</sup>, als nicht angreifbar durch Brom-acetamid; weder unter Äther noch in Acetonlösung war selbst nach mehrtägigem Stehen ein Umsatz des Brom-acetamids bemerkbar.

Die Reaktionsunfähigkeit von Zimtsäure, -ester und -aldehyd, Fumar- und Maleinsäure gegen Brom-acetamid, die durch die Einwirkung der negativen Phenyl- bzw. Carbonylgruppen hervorgerufen wird, wurde durch Einführung der  $\text{OC}_2\text{H}_5$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppe beseitigt.

Aus dem  $\beta$ -Äthoxy-zimtsäureester konnte so das  $\alpha$ -Bromderivat gewonnen werden. Die Bromstellung wurde durch Ozonisierung der Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen; denn durch Zersetzen des Ozonproduktes entstanden Benzoesäure und Oxalsäure. Ein Eintritt in den Kern war also nicht erfolgt. Ebenso ließ sich aus dem  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäureester das  $\gamma$ -Bromderivat herstellen. Die Stellung des Broms wurde durch das Thiazol-Verfahren von Hantzsch nachgewiesen; es entstand hierbei der Aminothiazyl-essigester.

Im allgemeinen entstehen ja bei den hier beschriebenen Versuchen ungesättigte Verbindungen von hoher Dissymmetrie, so daß die Verarbeitung durch weitgehende Bildung harziger Polymerisationsprodukte sehr ungünstig beeinflußt wird.

So wurden bei der Bromierung der Crotonsäure bromhaltige Krystalle erhalten; doch konnte wegen der äußerst geringen Ausbeute nicht genügend Material isoliert werden, um die entstandene neue Verbindung näher zu untersuchen.

Acetylen und Äthylen hatten sich<sup>2)</sup> trotz der vorhandenen ungesättigten Bindungen wegen des fehlenden reaktiven Wasserstoffes<sup>3)</sup> als indifferent erwiesen. Dagegen zeigte sich nun Propylen als bromierbar, da in diesem beide oben genannten Reaktionsbedingungen vorliegen. Die Reaktion verläuft aber entsprechend der relativ geringen Beweglichkeit des Wasserstoffes der  $\text{CH}_2$ -Gruppe recht langsam. Es gelang, eine Dibromverbindung zu isolieren, welche entweder das bisher unbekannte  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CHBr}_2$  oder das bekannte  $\text{CH}_2:\text{CBr}.\text{CH}_2\text{Br}$  ist. Der Siedepunkt stimmt mit dem letzteren überein. Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten könnte erst

<sup>1)</sup> Darstellung nach L. Henry, Bl. Acad. roy. Belg. (Cl. des sciences) 1906, 352.

<sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> Vergl. Michael und Vorländer.

durch weitere Untersuchung getroffen werden. Die andern beiden Dibrom-propylene der Formel  $\text{CH}_2.\text{CBr}:\text{CHBr}$  oder  $\text{CH}_2.\text{Br}.\text{CH}:\text{CHBr}$  sind durch die Abweichung der Siedepunkte ausgeschlossen.

Beim Phenyl methyl-acetylen war durch die Phenylgruppe wiederum die Additionsfähigkeit sehr erschwert, so daß selbst nach 30-tägigem Stehen in Äther die Umsetzung des Brom-acetamids noch nicht vollständig stattgefunden hatte. Es wurde immerhin ein ungesättigtes Bromprodukt erhalten; die Stellung des Broms ist wegen der sehr schwierigen Beschaffung der Acetylen-Verbindung nicht weiter verfolgt worden.

Beim Styrol fehlt der reaktive Wasserstoff; der Versuch in Aceton-Lösung mit molekularen Mengen Styrol und Brom-acetamid unter Eiskühlung lieferte nur das infolge Bromaddition gebildete Styrol-dibromid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{Br}$ .

Im Allylkohol dagegen erfolgt wieder leichter Angriff durch Brom-acetamid, da hier die Wasserstoff-Beweglichkeit erhöht ist. Der Allyläthyläther reagierte ebenfalls, aber auch bei tiefer Kälte unter Auftreten freien Broms, so daß der Vorgang nicht weiter verfolgt wurde.

Im Allylbromid wirkte das Halogen erschwerend auf die Addition<sup>1)</sup>. Erst nach 12-tägigem Stehen in Aceton-Lösung war die Reaktion zu Ende gekommen, und ein gebromtes Allylbromid wurde erhalten.

Auf Ameisensäure-methyl- und -äthylester, sowie auf wasserfreie Ameisensäure selbst wirkte das Brom-acetamid heftig ein, unter Rotfärbung und lebhafter Gasentwicklung. Der letztgenannte Vorgang ist deswegen von Interesse, weil wasserfreie Ameisensäure nach eingehender Untersuchung von Hüll und Mühlhäuser<sup>2)</sup> gegen freies Brom vollständig beständig ist. Hier erweist sich also die Anlagerungsfähigkeit der Br-N-Gruppe größer als die des elementaren Broms.

Wie das Brom-acetamid wirkte auch das *N*-Brom-phthalimid, dessen bromierende Wirkung am Acetessigester nachgewiesen wurde. Es entstand hierbei der  $\alpha$ -Brom-acetessigester. Chlor-<sup>3)</sup> und Brom-imido-kohlensäureester<sup>4)</sup> reagierten dagegen nicht auf Acetessigester.

### Versuche.

Bromierung von Crotonsäure,  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ .

4.3 g Crotonsäure (1 Mol.) wurden in 15 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung 13.8 g *N*-Brom-acetamid (2 Mol.) hinzugefügt. Nach

<sup>1)</sup> B. 52, 59 [1919].      <sup>2)</sup> B. 11, 245 [1878].

<sup>3)</sup> Darstellung nach Sandmeyer, B. 19, 862 [1886].    <sup>4)</sup> B. 19, 864 [1886].

45 Stdn. verlief die Reaktion der schwach gelb gefärbten Lösung auf Jodkalium-Stärke-Papier negativ. Das Reaktionsprodukt wurde aus dem Aceton mit Wasser als dickflüssiges Öl ausgefällt, in Äther aufgenommen und in der früher beschriebenen Art<sup>1)</sup> gereinigt und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierten nach einem stechend riechenden Vorlauf bei 105—107° (1.3 mm Druck) einige Tropfen Flüssigkeit, die zu weißen Krystallen erstarrten. Nach Streichen auf Ton, Umkrystallisieren aus Petroläther und Trocknen zeigten diese einen Schmelzpunkt von 83°.

$C_4H_5O_2Br$  Ber. Br 48.47 Gef. Br 50.17.

Der Bromgehalt weist auf eine Monobrom-crotonsäure hin.

Bromierung von  $\beta$ -Äthoxy-zimtsäureester,  
 $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ .

Der Zimtsäureester wurde nach Weger<sup>2)</sup> aus der Zimtsäure hergestellt und nach den Angaben von Leighton<sup>3)</sup> auf den Äthoxy-zimtsäureester verarbeitet.

22.3 g Ester (1 Mol.) wurden in 30 ccm abs. Äther gelöst und unter Eiskühlung in 3 Portionen 13.8 g Brom-acetamid (1 Mol.) innerhalb dreier Tage hinzugefügt. Nach weiterem 2-tägigem Stehen in Eiswasser verlief die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier negativ. Der weiße Bodensatz von Brom-acetamid war in Lösung gegangen, und weiße durchsichtige Nadeln von Acetamid hatten sich aus der Lösung abgeschieden. Die schwach gelb gefärbte Ätherlösung wurde wie üblich gereinigt und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wurden 23 g einer schwach gelben Flüssigkeit aufgefangen vom Sdp. 120—130° (0.14 mm Druck); die Badtemperatur betrug 145—155°. Das sauer reagierende Destillat enthielt 27.70% Br (auf den Monobromester ber. 26.75% Br). Zur Reinigung wurde die Substanz in Äther aufgenommen, nach Zusatz von Phenol-phthalein mit Soda-lösung bis zur Rotfärbung versetzt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Eine erneute Destillation lieferte eine neutral reagierende Flüssigkeit von schwach gelber Farbe; sie entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte, addiert in alkoholischer Lösung Brom, enthält Halogen, aber keinen Stickstoff. Ein Produkt vom Sdp. 120—125° (0.12 mm Druck) wurde zur Analyse benutzt:

$C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CBr \cdot COOC_2H_5$  Ber. C 52.17, H 5.02, Br 26.75.

Gef. » 52.49, » 4.78, » 26.15.

Zum Nachweis der Bromstellung wurden 10 g des bromierten Äthoxy-zimtsäureesters in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und

<sup>1)</sup> B. 52, 58 [1919].

<sup>2)</sup> A. 221, 75.

<sup>3)</sup> Am. 20, 136.

5.3-proz. Ozon eingeleitet. Die anfangs hellgelbe Lösung wird allmählich dunkelrotbraun; nach Stehen über Nacht wird sie mit 6 g Wasser 7 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung färbt sich hellgelb, während die aufschwimmende wäßrige Schicht braun und dickflüssig wird. Nach Eindunsten der Lösung im Vakuum-Exsiccator scheiden sich hellbraune Krystalle ab, die sich als Oxalsäure erweisen. Das Filtrat von den Oxalsäure-Krystallen besitzt den charakteristischen Geruch des Benzoesäure-äthylesters. Nach Verseifen mit Natronlauge fällt Salzsäure Krystalle aus, die als Benzoesäure identifiziert werden.

Bromierung von  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäureester,  
 $\text{CH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Der Ester wurde hergestellt nach dem Deutschen Reichspatent 80 739, Kl. 12, der Höchster Farbwerke<sup>1)</sup>. Zu einer Lösung von 31.6 g Ester (1 Mol.) vom Schmp. 31° in 40 ccm abs. Äther wurden unter Eiskühlung innerhalb zweier Tage in vier Portionen 27.6 g Brom-acetamid (1 Mol.) hinzugefügt. Jodkalium-Stärke-Papier-Reaktion verlief nun negativ. Die ausgeschiedenen weißen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren (in wenig heißem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt) den Schmp. 140°. Es liegt das bromwasserstoffsäure Acetamid vor<sup>2)</sup>. Die gereinigte und getrocknete Ätherlösung reagiert stark sauer. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein hellgelbes klares Öl. Bei 0.08 mm Druck destillierten bei 78—111° 25.9 g gelbe Flüssigkeit. Zu Anfang der Destillation schieden sich im Kühlrohr einige weiße Krystalle ab. Aus dem Vorlauf konnten durch starkes Kühlen und schnelles Abnutschen einige weiße Krystalle vom Schmp. 30° isoliert werden, also unangegriffener Äthoxy-crotonsäureester. Nach nochmaligem Waschen des gelben Destillats mit Natriumbicarbonat-haltigem Wasser reagierte dieses nach erneuter Destillation wieder sauer; das tritt infolge geringer Verseifung des Esters durch Spuren von Bromwasserstoff ein, der bei der Destillation abgespalten wird. Kaliumpermanganat und Brom werden von der Substanz momentan entfärbt; mit Eisenchlorid entsteht violett-rote Färbung, Halogen ist vorhanden, Stickstoff nicht.

Zur Analyse wurde ein Produkt vom konstanten Sdp. 83° (0.1 mm Druck) verwandt:  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Ber. C 40.52, H 5.49, Br 33.79.

Gef. » 40.76, » 5.42, » 33.45.

<sup>1)</sup> B. 28, Ref. 662 [1895].

<sup>2)</sup> Topin, A. ch. [7] 5, 110 [1895].

Durch das Thiazol-Verfahren von Hantzsch<sup>1)</sup> wurde die Bromstellung nachgewiesen; es wurden weiße Krystalle von Aminothiazyl-essigester vom Schmp. 93° erhalten.

#### Bromierung von Propylen, $\text{CH}_3\text{.CH:CH}_2$ .

Das Propylen wurde durch Einwirkung von Propylalkohol auf Phosphorpentoxyd gewonnen<sup>2)</sup> und nach Passieren einer Waschflasche, die mit Eiswasser gekühlt wurde, über Calciumchlorid geleitet.

In ein Einschmelzrohr, in dem sich 28 g Brom-acetamid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) unter 150 ccm abs. Äther befanden, und das in flüssiger Luft stand, wurde solange Propylen eingeleitet, bis durch Wägen des Rohres festgestellt war, daß sich 7 g Propylen (1 Mol.) verflüssigt hatten. Das Rohr wurde nun zugeschmolzen und blieb 19 Tage bei 15–20° stehen, wobei öfters umgeschüttelt wurde. Nach Öffnen des Rohres wurde die farblose Lösung von dem ausgeschiedenen Acetamid und zum Teil noch vorhandenen Brom-acetamid getrennt und der Äther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, unter Vorlegen einer in Äther-Kohlensäure gekühlten Flasche. Von der Anarbeitung des Kondensats wird weiter unten berichtet. Im Kolben schieden sich schwach gelb gefärbte Krystalle aus. Von diesen wurde die Flüssigkeit getrennt, welche auf Jodkalium-Stärke-Papier noch schwach positiv reagierte. Sie wurde deshalb nach Aufnahme in Äther gereinigt und getrocknet. Am Sechskugelrohr wurde der Äther vorsichtig abdestilliert und die zurückbleibende hellgelbe Flüssigkeit zusammen mit dem Rückstande verarbeitet, der nach dem Entfernen des Äthers aus dem oben erwähnten Kondensat verblieben war. Nach zweimaliger Destillation gingen bei 140–149° (757 mm Druck) 6.4 g farblose Flüssigkeit über, welche den charakteristischen Allylgeruch aufweist, Kaliumpermanganat entfärbt und Halogen, aber keinen Stickstoff enthält. Zur Brombestimmung wurde nach nochmaliger Destillation die Fraktion von 140.5–141.5° benutzt.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ . Ber. Br 79.98. Gef. Br 78.98.

Der Siedepunkt deutet auf 1.2-Dibrom-propylen,  $\text{CH}_2\text{Br.CBr:CH}_2$ , hin. Das 1.3-Dibrom-propylen siedet bei 151–152° und das 2.3-Dibrom-propylen bei 127–131°.

#### Bromierung von Phenyl-methyl-acetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C:C.CH}_3$ .

Das Phenyl-methyl-acetylen wurde etwas abweichend von den Angaben von A. Körner<sup>3)</sup> und Nef<sup>4)</sup> auf folgende Weise hergestellt: Aus Phenyl-dibrom-isobuttersäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHBr.CBr(CH}_3\text{).COOH}$ ,

<sup>1)</sup> A. 278, 78. <sup>2)</sup> B. 15, 1498 [1882]. <sup>3)</sup> A. 227, 248. <sup>4)</sup> A. 310, 333.

wurde durch Behandeln mit Sodalösung in der Kälte das Phenylbrompropylen  $C_6H_5.CBr:CH.CH_3$  erhalten, analog dem Verfahren, nach dem Fittig-Binder aus Bromhydrozimsäure Styrol darstellten<sup>1)</sup>. Das Phenylbrompropylen wurde in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde zu der angenehm riechenden, gelben Propylenverbindung, die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befand, die berechnete Menge alkoholische Kalilauge gefügt und der Kolben in ein Ölbad von  $110^\circ$  getaucht. Nach Eintritt der Reaktion wurde der Kolben sofort aus dem Bad herausgenommen, da bei längerem Verweilen eine Addition von Alkohol an die Acetylen-Verbindung erfolgen dürfte, wie Strauß<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Phenylacetylen aus Bromstyrol festgestellt hat. Die jetzt unangenehm riechende alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Äthers destillierte bei 10 mm Druck zwischen  $70-110^\circ$  eine hellgelbe Flüssigkeit. Bei nochmaliger Destillation wurde eine Fraktion  $70-80^\circ$  aufgefangen, die zur Reaktion mit Bromacetamid zur Verwendung kam. Aus dem höher liegenden Anteil wurde durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge der größte Teil in eine Fraktion von  $70-80^\circ$  übergeführt.

Zu 1.8 g Phenylmethylacetylen (1 Mol.) in 10 ccm gereinigtem absol. Äther wurden 2.1 g Bromacetamid (1 Mol.) unter Eiskühlung gegeben. Nach sechstägigem Stehen in Eiswasser waren nur einige lange Nadeln von Acetamid aus der ganz schwach gelb gefärbten Lösung ausgeschieden, während der größte Teil des Bromacetamids noch als Bodenkörper vorhanden war. Die Lösung blieb nun 24 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Bromacetamid war jetzt in Lösung gegangen. Da die schwach gelb gefärbte Ätherlösung Jodkalium-Stärke-Papier noch bläute, wurde mit Natriumbicarbonathaltigem Wasser gereinigt und dann getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierten von  $90-122^\circ$  (10 mm Druck) 1.9 g gelbe Flüssigkeit. Nach zweimal wiederholter Destillation wurde die Fraktion von  $117-127^\circ$  (10 mm) zur Brombestimmung verwandt.

$C_9H_8Br_2$ . Ber. Br 58.37. Gef. Br 54.89.

Es liegt ein noch durch Ausgangssubstanz verunreinigtes Dibromprodukt vor. Die Substanz ist eine schwachgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die sauer reagiert, Kaliumpermanganat in der Kälte entfärbt; Stickstoff ist nicht vorhanden. Die Natur der Verunreinigung ergab sich daraus, daß aus 0.41 g Substanz mit Brom in alkoholischer Lösung 0.06 g Tetrabrommethylphenyläthan<sup>3)</sup> abgeschieden wurden.

<sup>1)</sup> A. 195, 135.

<sup>2)</sup> A. 342, 220.

<sup>3)</sup> B. 21, 276 [1888].

Bromierung von Allylkohol,  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.OH}$ .

5.8 g Allylkohol (1 Mol.) und 13.8 g Brom-acetamid (1 Mol.) unter 20 ccm absol. Äther wurden unter Eiskühlung zusammengegeben. Erst nach 4 Tagen erwies sich die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier als negativ. Es wurden nach zweimaliger Destillation bei  $102\text{--}104^\circ$  (11 mm Druck) 3.1 g farbloses dickflüssiges Produkt erhalten. Es entfärbt Kaliumpermanganat und Brom in alkoholischer Lösung.

$\text{CHBr:CH.CH}_2\text{.OH}$ . Ber. C 26.27, H 3.64, Br 58.39.

$\text{CHBr:CBr.CH}_2\text{.OH}$ .   "   " 16.68,   " 1.85,   " 74.05.

Gef.   " 20.88,   " 3.72,   " 68.48.

Der gefundene Prozentgehalt weist also auf ein Gemenge von Mono- und Dibrom-allylkohol hin. Weder durch Überschuß von Brom-acetamid noch durch Anwendung von Aceton statt Äther als Lösungsmittel konnte ein einheitliches Produkt isoliert werden.

Bromierung von Allylbromid,  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{Br}$ .

Zu einer Lösung von 13.8 g Brom-acetamid (1 Mol.) in 70 ccm Aceton wurden 12.1 g Allylbromid (1 Mol.) gegeben. Erst nach 12-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zeigte die schwach gelbe Flüssigkeit negative Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier. Nach üblichem Aufarbeiten wurde bei viermaliger Destillation eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $98\text{--}101^\circ$  (20 mm Druck) isoliert, die Kaliumpermanganat entfärbt.

Gef. 84.42 % Br. Da Tribrom-propylen 86.02 % Br und Dibrom-propylen 80.0 % Br enthalten, so deutet der gefundene Bromwert auf ein Gemenge dieser beiden Verbindungen hin.

Bromierung von Ameisensäure,  $\text{H.COOH}$ ,

0.46 g wasserfreie Ameisensäure (1 Mol.) wurden mit 1.4 g Brom-acetamid (1 Mol.) unter Eiskühlung zusammengetan. Bereits nach Zugabe der ersten Anteile Brom-acetamid erfolgte Gelbfärbung, dann setzte plötzlich lebhaft Gasentwicklung ein unter Rotfärbung der Reaktionsprodukte. Auch bei Anwendung derselben molekularen Mengen unter 3 ccm absol. Äther verlief die Reaktion wie vorher. Aus der dunkelroten Lösung schied sich bromwasserstoffsäures Brom-acetamid ab. Es zerfällt also  $\text{Br.COOH}$  in  $\text{CO}_2$  und  $\text{HBr}$ . Die Additionsfähigkeit der Verbindung wie der reaktive Wasserstoff weist auf das Auftreten der tautomeren Form  $\overset{\text{II}}{\text{C}}(\text{OH})_2$  im Gleichgewicht der wasserfreien Ameisensäure hin.

*N*-Brom-phthalimid und Acetessigester.

Das Imid wurde nach Bredt und Hof<sup>1)</sup> dargestellt. Zu 11.2 g Acetessigester (1 Mol.) in 30 ccm absol. Äther wurden unter Kühlung 19.5 g Brom-phthalimid (1 Mol.) in vier Portionen innerhalb dreier Tage zugesetzt. Nach weiterem eintägigem Stehen verlief die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier nur noch schwach positiv. Der weiße Bodenkörper zeigte nach Umkrystallisieren aus heißem Äther den Schmp. 233°: Phthalimid. Die Ätherlösung wurde gereinigt und getrocknet. Nach Verjagen des Äthers destillierte die Hauptmenge bei 90—110° (11 mm Druck). Durch Einwirkung von Thio-barnstoff nach der Hantzschschen Methode wurden daraus weiße Krystalle von Aminomethyl-thiazol-carbonsäureester vom Schmp. 174° erhalten.

57. Walter Fuchs:

Über Lignin und den Sulfit-Kochprozeß.

(Eingegangen am 3. September 1920.)

Vor kurzem hat Hr. Klason an dieser Stelle<sup>2)</sup> an seine Annahme über das Lignin beim Nadelholz erinnert. Es heißt dann in der Arbeit, »daß keine andere Theorie über den Bau des Lignins sich hat geltend machen können oder auch nur, meines Wissens, bekannt ist«. Ich bedauere, sagen zu müssen, daß sich Hr. Klason hier im Irrtum befindet. Es gibt speziell über das Lignin mehrere Theorien! Allerdings sind die Arbeiten des Gebietes weit verstreut und z. T. schwer zugänglich. Die Frage soll daher kurz behandelt werden, soweit es der kostbare Raum der »Berichte« gestattet.

Nach Croß und Bevan<sup>3)</sup> liegt dem Lignin ein cyclisches, partiell hydriertes Keton nebst einem Pyronkern zugrunde. Ihre Vorstellungen werden neuerdings von Dorée und Cuninghame<sup>4)</sup> akzeptiert und vertreten. Nach Klasons ursprünglicher Annahme<sup>5)</sup> ist das Lignin ein Kondensationsprodukt von Coniferyl- und Oxy-coniferylalkohol, nach der zitierten Arbeit<sup>2)</sup> ließe sich denken, »daß ein Teil des Allylalkohol-Komplexes in einer isomeren Aldehydform, oder auch als Coniferylaldehyd, R.CH:CH.CHO, vorläge«. Weitere Theorien stammen von verschiedenen Pflanzenphysiologen. Andere Forscher bezweifeln die Einheitlichkeit des Lignins überhaupt und erblicken in ihm ein Gemenge verschiedener und verschiedenartiger Substanzen. Eine solche, ausdrücklich spezialisierte Meinung äußert z. B. Zeisel<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 33, 23 [1900].

<sup>2)</sup> B. 53, 707 [1920].

<sup>3)</sup> Cellulose (London, 1903), S. 137.

<sup>4)</sup> Soc. 103, 677; C. 1913, II 246.

<sup>5)</sup> Chem. Zusammensetzung d. Fichtenholzes (Berlin, 1911), S. 24.

<sup>6)</sup> Die Rohstoffe des Pflanzenreichs v. Wiesner, II 345 (Leipzig, 1918).