

66. Otto Dann: Die Anlagerung von Brom an Octatriensäure (I. Mitteil. zur Kenntnis der Anlagerung von Brom an Triene).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 9. April 1947.)

Die Absorptionsmaxima der Lösungsspektren von 4.5-Dibromhexen-(2)-säure-(1), von Crotonsäure und von den Tetrabromiden der Octatrien-(2.4.6)-säure-(1) oder ihrem Methylester liegen in Hexan oder Alkohol bei 204 bis 208 m μ . Die Absorptionsmaxima von Octadien-(2.4)-säure-(1), von Sorbinsäure und vom Dibromid des Octatriensäure-methylesters liegen in Hexanlösung alle bei 261 m μ . Durch Messung der UV-Lichtabsorption konnten als Ergebnis der 1.2-Addition von Brom an die 3 konjugierten Doppelbindungen der Octatriensäure bzw. ihres Methylesters folgende Bromide festgestellt werden: 6.7-Dibrom-octadien-(2.4)-säure-(1)-methylester (Schmp. 72—74°), 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1) (Schmp. 220 bis 221°), ihr Methylester (Schmp. 151—151.5°) und ein stereoisomeres Methylester (Schmp. 111—112°), ferner 2.3.4.5.6.7-Hexabrom-octan-säure-(1)-methylester (Schmp. 180—181°).

Die Thielesche Regel¹⁾ wird durch die α,ω -Anlagerung von naszierendem Wasserstoff an Polyene^{2) 3) 4) 5)} bestätigt und erweitert. Dagegen zeigen schon die von J. Thiele ursprünglich herangezogenen¹⁾, später richtiggestellten⁶⁾ drei Bromierungsbeispiele, daß die alleinige 1.4-Addition von Brom kaum auftritt, sondern daß vielmehr die 1.2-Addition häufig entweder überwiegt oder sogar ausschließlich vorkommt. Diese Erfahrung stützt sich allein auf Versuche mit Dienen. Die Strukturaufklärung der isolierten partiellen Bromierungsprodukte eines Triens glückte bisher nicht. Die Unbeständigkeit und Empfindlichkeit dieser Bromide erschwert chemische Eingriffe sehr. Von den zahlreichen Bromiden des Hexatriens ließ sich nur das 1.6-Dibromid charakterisieren⁷⁾; beim Dibromid des 1.6-Diphenyl-hexatriens lieferte die Ozonspaltung kein eindeutiges Ergebnis⁸⁾.

Dagegen ermöglicht, wie ich gefunden habe, die Messung der Lichtabsorption im ultravioletten Spektralbereich eindeutige Rückschlüsse auf den Bau der Brom-Additionsprodukte von Octatriensäure. Sicher wird man auch andere Polyene sowie Chloride und Fluoride genau so untersuchen können, da alle diese Halogene in organischer Bindung Licht erst unter 186 m μ merklich absorbieren⁹⁾. Deshalb sind die längerwelligen Absorptionsspektren von partiell hydrierten und partiell bromierten Dienen oder Trienen derselben Kon-

¹⁾ J. Thiele, A. **306**, 87 [1899], insbesondere S. 96, 147, 176.

²⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 123 [1927/28].

³⁾ P. Karrer, A. Helfenstein u. R. Widmer, *Helv. chim. Acta* **11**, 1201 [1928].

⁴⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 170 [1932].

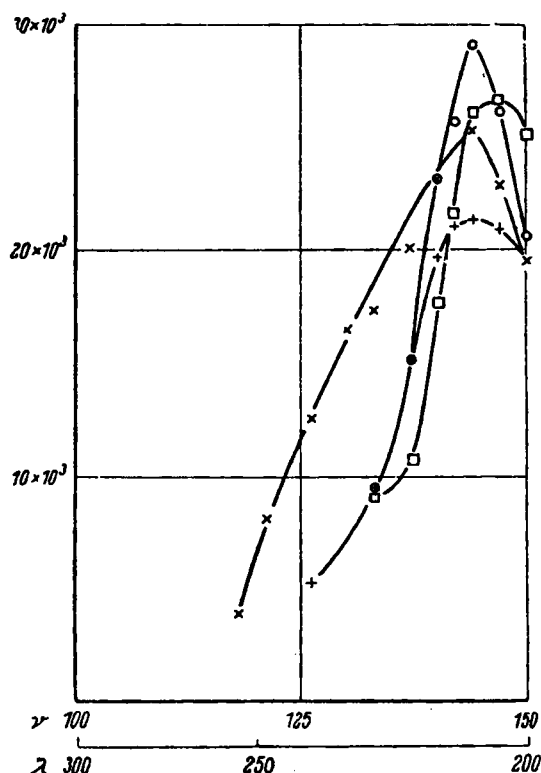
⁵⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **65**, 646 [1932]; R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. **69**, 1757 [1936].

⁶⁾ A. Michaelis, *Journ. prakt. Chem.* [2] **68**, 514, 521 [1903]; J. Thiele, A. **308**, 333 [1899], s. dazu F. Strauß, B. **42**, 2872 [1909]; E. H. Farmer, C. D. Lawrence u. J. F. Thorpe, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 729.

⁷⁾ C. Prévost, *Compt. rend. Acad. Sciences* **184**, 458 [1927]; E. H. Farmer, B. D. Laroia, T. M. Switz u. J. F. Thorpe, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2937.

⁸⁾ Siehe z. B. G. Scheibe u. W. Frömel in Eucken-Wolf, *Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik*, Bd. 9, S. 159 (Leipzig 1937).

stitution miteinander vergleichbar: Das Absorptionsspektrum der aus 1 Mol. Brom und 1 Mol. Sorbinsäure entstehenden 4.5-Dibrom-hexen-(2)-säure-(1)⁹⁾ ¹⁰⁾ sollte demnach mit dem der Hexen-(2)-säure-(1) übereinstimmen oder auch wegen des unwesentlichen Einflusses der hydrierten Molekülteile¹¹⁾ mit dem der Crotonsäure.



Abbild. 1. Lichtabsorptionskurven.

Abszissen: Frequenzen $\times 10^{-13}$; Wellenlängen in $m\mu$.

Ordinaten: $\frac{2.30}{c \times d} \log \frac{J_0}{J}$ (c in Mol/l, d in cm).

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	o	in Hexan	Messung 134 ¹²⁾ ,
	□	in Alkohol	" 138 ¹²⁾ ,
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	x	in Hexan	" 1308,
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}]_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (I.)	+	in Alkohol	" 1338.

Tatsächlich liegt das Absorptionsmaximum der 4.5-Dibrom-hexen-(2)-säure-(1) ($\lambda = 208 m\mu$, $\kappa = 25 \times 10^3$) und der Crotonsäure ($\lambda = 208 m\mu$, $\kappa = 29 \times 10^3$) ¹²⁾ in Hexanlösung bei der gleichen Wellenlänge (Abbild. 1). Die

⁹⁾ R. Fittig u. E. Kachel, A. 168, 287 [1873].

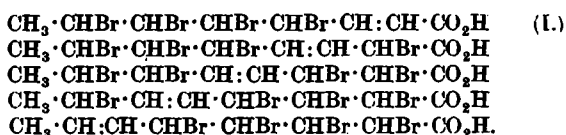
¹⁰⁾ K. v. Auwers u. J. Heyna, A. 434, 140, 142 [1932].

¹¹⁾ A. Smakula, Angew. Chem. 47, 657 [1934]; 48, 152 [1935].

¹²⁾ K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula u. M. Hoffer, Ztschr. physik. Chem. [B] 29, 371 [1935].

bromierte Verbindung absorbiert dabei wie auch in allen anderen untersuchten Fällen schwächer. Der Grund dürfte in der verstärkten Molekülasymmetrie zu suchen sein, welche die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Elektronen-Zuständen vermindert.

Anschließend wurde die von R. Kuhn u. M. Hoffer aus Sorbinaldehyd und Malonsäure aufgebaute Octatrien-(2.4.6)-säure-(1) untersucht, welche in Eisessig weniger als 3 Mol. Brom aufgenommen hatte¹³⁾. Die hinderliche Schwerlöslichkeit der Säure ließ sich durch Verwendung des Methylesters umgehen. Die jetzt angestellten Versuche zeigten, daß bei der Einwirkung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Octatriensäure in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel nach einigen Stunden nur die Tetrabromid-Stufe zu fassen ist. Das bei 220—221° unter Zersetzung schmelzende Tetrabromid I besitzt in Alkohol ($\lambda = 208 \text{ m}\mu$, $\kappa = 21 \times 10^3$) ein gegenüber Crotonsäure ($\lambda = 204 \text{ m}\mu$, $\kappa = 27 \times 10^3$)¹²⁾ um nur 4 m μ nach längeren Wellen hin verschobenes und erwartungsgemäß niedrigeres Absorptionsmaximum (Abbild. 1). Von den unter Verzicht auf stereoisomere Formen denkbaren, nachstehend formulierten 5 Tetrabromiden kann nur die Struktur einer 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1) (I) diese Absorption erklären:



Die Lösung von 3 Mol Brom und 1 Mol Octatriensäure-methylester in Schwefelkohlenstoff liefert innerhalb von 2 Tagen ebenfalls nur einen Tetrabromsäure-ester II (Abbild.2); erst nach längerem Stehen kristallisiert der bei 180–181° klar schmelzende 2.3.4.5.6.7-Hexabrom-octansäure-(1)-methylester (V) aus. Aus der Mutterlauge entwickeln sich deutlich geringe Mengen von Bromwasserstoff. Die bekannte, leichte Abspaltbarkeit von Bromwasserstoff aus α . β -Dibrom-carbonsäuren macht sich hier schon freiwillig bemerkbar. Sorbinsäure hingegen lagert unter denselben Bedingungen innerhalb eines Tages glatt 2 Mol. Brom an, ohne daß bei Ausschluß von Feuchtigkeit vergleichbare Mengen Bromwasserstoff auftreten⁹⁾. Der Zuwachs von einer Doppelbindung beim Übergang von Sorbinsäure zu Octatriensäure verlangsamt einerseits deutlich die Brom-Anlagerung an die α -ständige Doppelbindung und beschleunigt andererseits die Abspaltung von Bromwasserstoff. Diese zunehmende Neigung für den ungesättigten Zustand mit wachsenden Polyenkettens äußert sich bei den höheren Diphenylpolyenen²⁾ und den Carotinoiden¹⁴⁾ darin, daß sie entweder von Halogen nicht vollständig abgesättigt werden²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾, oder nach vorübergehender Absättigung Halogenwasserstoff abspalten¹⁷⁾¹⁵⁾.

¹³⁾ B. 63, 2164 [1930].

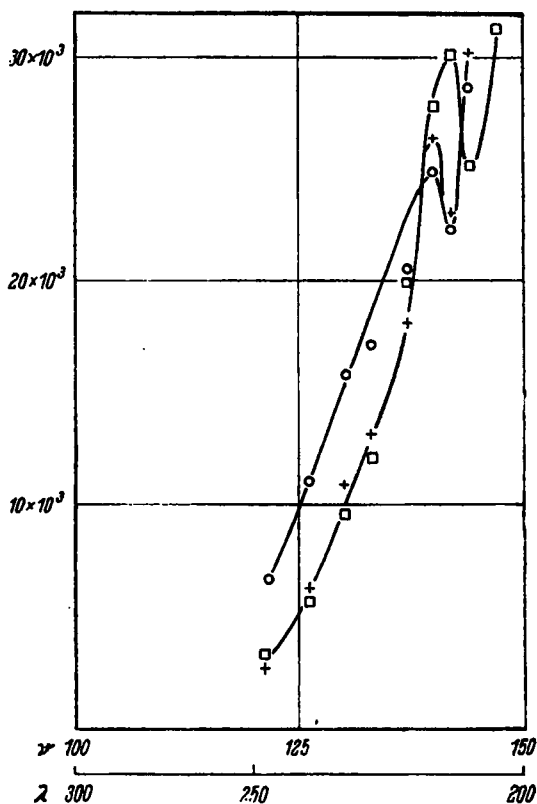
¹⁴⁾ Siehe L. Zechmeister, Carotinoide, S. 49 (Berlin 1934).

¹⁵⁾ R. Pummerer, L. Rebmann u. W. Reindel, B. 62, 1411 [1929].

¹⁶⁾ L. Zechmeister u. P. Tuzson, B. 62, 2231 [1929].

¹⁷⁾ R. Willstätter u. H. Escher, Ztschr. physiol. Chem. 64, 55 [1910].

Die Anlagerung von 2 Mol. Brom an 1 Mol. Octatriensäure-methylester liefert gleichzeitig ein hochschmelzendes ($151-151.5^\circ$), schwerer lösliches Tetrabromid II und ein niedrigschmelzendes ($111-112^\circ$), leichter lösliches Tetrabromid III im Verhältnis von etwa 1 : 2. Beide stellen nach ihrer übereinstimmenden Lichtabsorption (Abbild. 2) mit der oben beschriebenen Säure stereoisomere 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1)-methylester dar. Stereoisomere Dibromide sind unter anderem von der Crotonsäure und Zimtsäure her bekannt.



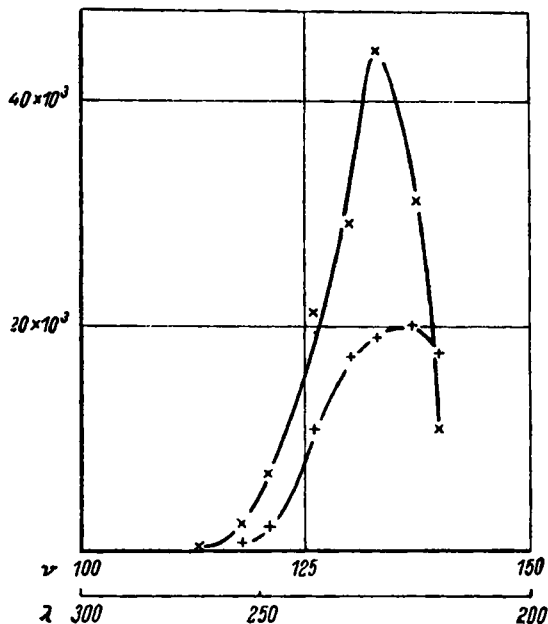
Abbild. 2. Lichtabsorption in Äther von

$\text{CH}_3 \cdot [\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}]_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (I.)	+	Messung	1336,
$\text{CH}_3 \cdot [\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}]_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ (II.)	□	"	1351,
(III.)	○	"	1352.

Den aufsteigenden Ästen der Absorptionskurven nach (Abbild. 2) sollten das Tetrabromid der Säure I und das hochschmelzende Tetrabromid des Methylesters II zusammengehören. Wird die Säure I mit Diazomethan umgesetzt, so entsteht tatsächlich der hochschmelzende Ester. Octatriensäure und ihr Methylester lagern demnach 2 Mol. Brom erwartungsgemäß in der gleichen

Weise an; die gebildeten Tetrabromide besitzen übereinstimmende Lichtabsorption.

Der geringe Unterschied zwischen den Absorptionskoeffizienten der beiden Tetrabromide II und III (Abbild. 2) macht eine *cis*-, *trans*-Isomerie unwahrscheinlich. Bei den bekannten *cis*-, *trans*-isomeren Äthylenen wie Zimtsäure und Stilben absorbiert die eine (*cis*-)Form durchweg bloß etwa halb so stark wie die andere (*trans*-)Form¹⁸⁾. Auch die beiden β -Chlor-crotonsäuren¹⁹⁾ gehorchen dieser Regel (Abbild. 3). Hierbei tritt allerdings der schon von K. v. Auwers u. H. Wissebach²⁰⁾ vorausgesehene Fall ein, daß die auf dem Kohlenstoffskelett fußende Bezeichnung nur mehr einordnende Bedeutung haben kann. Den Charakter der Absorption bestimmt dagegen das schwerere Chlor-Atom: Die *cis*- β -Chlor-crotonsäure vom Schmp. 61° ($\lambda_{\text{Max.}} = 226 \text{ m}\mu$, $\kappa = 44 \times 10^3$) absorbiert in Hexanlösung doppelt so stark wie die *trans*-Säure vom Schmp. 94° ($\lambda_{\text{Max.}} = 221 \text{ m}\mu$, $\kappa = 20 \times 10^3$).



Abbild. 3. Lichtabsorptionskurven der *cis*- (Schmp. 61°) (x) und *trans*- (Schmp. 94°) - β -Chlor-crotonsäure (+) in Hexanlösung. Messung 1312 und 1311.

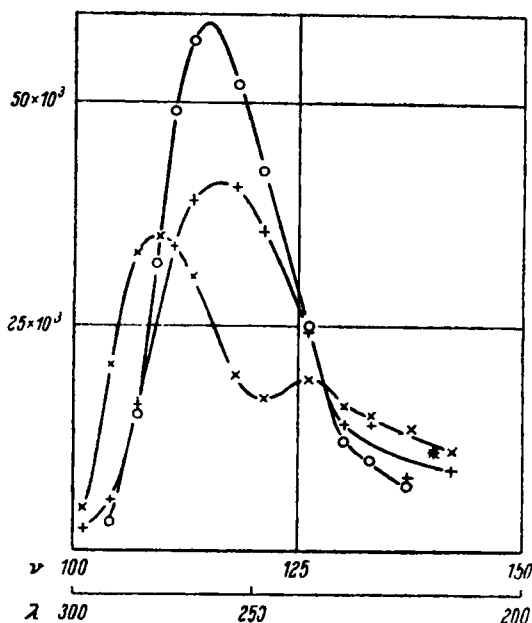
Die beobachteten Rotverschiebungen gegen Crotonsäure ($\lambda_{\text{Max.}} = 208 \text{ m}\mu$, $\kappa = 29 \times 10^3$) (Abbild. 1 u. 3) ordnen sich denen zu, welche bei Sterinen beobachtet werden, in welchen Halogen an der Doppelbindung steht²¹⁾. Dieselbe Rotverschiebung weist die γ - bzw. δ -Brom-sorbinsäure von E. H. Farmer u.

¹⁸⁾ Siehe A. Wassermann in K. Freudenberg, Stereochemie, S. 728 u. 745 (Leipzig u. Wien 1933). ¹⁹⁾ Für diese Präparate danke ich Hrn. Dr. H. Beinert bestens.

²⁰⁾ B. 56, 724 [1923].

²¹⁾ H. Dannenberg, Abh. Preuß. Akad. Wiss. physik. math. Kl. 1939, Nr. 21.

A. T. Healey²²⁾ ($\lambda_{\text{Max.}} = 275 \text{ m}\mu, \epsilon = 35 \times 10^3$) gegen Sorbinsäure ($\lambda_{\text{Max.}} = 261 \text{ m}\mu, \epsilon = 42 \times 10^3$) auf (Abbild. 4).



Abbild. 4. Lichtabsorptionskurven der Hexanlösungen von:

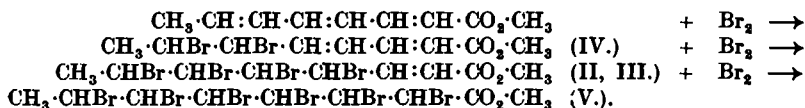
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	o	Messung	119 ¹²⁾ ,
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	x	"	1309,
bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	+	"	1361.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ (IV.)	+	"	1361.

Durch vorsichtige Zugabe von 1 Mol Brom zu 1 Mol Octatriensäure-methylester gelöst in Schwefelkohlenstoff wird schließlich ein Dibromid IV vom Schmp. 72 — 74° erhalten. Sein Absorptionsmaximum in Hexanlösung ($\lambda = 260 \text{ m}\mu, \epsilon = 42 \times 10^3$) liegt bei derselben Wellenlänge wie das der Octadien-(2.4)-säure-(1)⁴⁾ ($\lambda = 260 \text{ m}\mu, \epsilon = 59 \times 10^3$)¹¹⁾ oder der Sorbinsäure ($\lambda = 261 \text{ m}\mu, \epsilon = 42 \times 10^3$)¹³⁾ 11) und ist wiederum niedriger als diese (Abbild. 4). Unter den für stellungsisomere Dibromide denkbaren 6 Formeln veranschaulicht diesen Befund allein die Struktur eines 6.7-Dibrom-octadien-(2.4)-säure-(1)-methylesters (IV).

Die Anlagerung von Brom an den Methylester der Octatriensäure erfolgt demnach wie bei Sorbinsäure und ihrem Methylester¹⁰⁾ 22) vom Ende der

²²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1062, 1064. Ein Vergleich dieser γ - bzw. δ -Brom-sorbinsäure (Schmp. 140°), welche aus der 4.5-Dibrom-hexen-(2)-säure-(1) durch Bromwasserstoffabspaltung mit Diäthylamin in Äther spontan sich bildet, mit der γ -Brom-sorbinsäure (Schmp. 133°), welche P. L. Viguier, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1431 [1910], aus α -Brom-crotonaldehyd und Malonsäure aufbaute, scheint der Literatur nach noch auszustehen. Vergl. C. K. Ingold, G. J. Pritchard u. H. G. Smith, Journ. chem. Soc. London 1934, 86.

Kohlenstoffkette her gegen die Carboxylgruppe unter stufenweiser Absättigung der Doppelbindung als reine 1.2-Addition:



Da die Ausbeuten an kristallisierten Bromierungsprodukten der Octatriensäure und der Sorbinsäure 50% d. Th. selten übersteigen, läßt sich die Entstehung andersartiger Additionsverbindungen nicht ganz ausschließen. Die sirupösen Reaktionsprodukte dürften jedoch vorwiegend Gemische von Stereoisomeren und Polymerisaten sein²²⁾. Die Annahme einer untergeordneten Brom-Anlagerung an Sorbinsäure von der Carboxylgruppe her erscheint vorläufig experimentell noch nicht ausreichend gesichert^{22) 23)}.

Beschreibung der Versuche²⁴⁾.

4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1) (I): a) Octatriensäure und 3 Mol. Brom: Die Aufschlammung von 1.4 g (0.01 Mol) fein zerriebener Octatriensäure¹³⁾ in 250 ccm Schwefelkohlenstoff (über Diphosphorpentoxyd aufbewahrt und filtriert) blieb nach Zusatz von 60 ccm *n* Brom-Lösung in Schwefelkohlenstoff (Brom über Diphosphorpentoxyd destilliert) unter gelegentlichem Umschütteln am Fenster stehen. Die zwischendurch klargewordene, rotbraune Lösung, welche keine Bromwasserstoff-Entwicklung erkennen ließ, hatte nach 4 Stdn. Krystalle ausgeschieden und wurde i. Vak. auf 60 ccm eingeeengt. Der nach weiteren 4 Stdn. abgenutzte und mit Schwefelkohlenstoff gewaschene Niederschlag wog 3.0 g (65% d. Th.). Ab 163° bräunte er sich und schmolz bei 170–180° (Zers.). Zum mehrfachen Umlösen diente ein Gemisch aus gleichen Teilen Benzin (Sdp. 50–75°) und Tetrahydrofuran (über Natriumhydroxyd destilliert) oder Äther allein. Die Aufarbeitung ergab 0.95 g 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1) (I) in schneeweißen glänzenden Kryställchen vom Schmp. 220–221° (Zers.). Nach kurzem Kochen einer Probe in Wasser entstand mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung keine Fällung. I in kalter 2 *n* NaOH gelöst, wurde schnell gelb und gab sofort reichlich Brom-Ionen.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4$ (457.7) Ber. C 20.97 H 2.20 Br 69.85 Gof. C 21.51 H 2.41 Br 69.77.

b) Octatriensäure und 2 Mol. Brom: Beim Zusatz von 40 ccm *n* Brom-Lösung in Schwefelkohlenstoff zur Aufschlammung von 1.4 g (0.01 Mol) Octatriensäure in 250 ccm Schwefelkohlenstoff klärte und entfärbte sich das Gemisch nach halbstündigem Stehenlassen unter gelegentlichem Umschütteln am Fenster. Durch Einengen i. Vak. auf etwa 30 ccm schied sich in mehreren Stunden ein weißer, schlammiger Niederschlag (1.05 g = 23% d. Th.) ab. Dieser verfärbte sich ab 148° und zersetzte sich um 155–163°. Seine Lösung in 120 ccm Äther ließ man über Nacht auf etwa 70 ccm eindampfen, wobei 0.15 g I vom Schmp. 220–221° (Zers.) auskristallisierten. Aus der Mutterlauge erhielt man eine

²²⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Acetaldehyd, welchen C. K. Ingold, G. J. Pritchard u. H. G. Smith, Journ. chem. Soc. London 1934, 80 u. 83, bei der Ozonisation des Gemisches der Dibromide von Sorbinsäure fanden, auf vorhandenen α -Bromcrotonaldehyd zurückgehen kann, der von dem zersetzlichen α,β -Dibrom-butyraldehyd stammt¹⁹⁾. Ferner mutet bei der Ozonisation und anschließenden Oxydation durch zugesetztes Wasserstoffperoxyd eine teilweise Umwandlung des α,β -Dibrom-butyraldehyds in α,β -Dibrom-buttersäure¹⁹⁾ und schließlich in α,α' -Dibrom-bernsteinsäure nicht unmöglich an (vergl. E. Cahen u. W. Hurlley, Biochem. Journ. 11, 164 [1917]).

²⁴⁾ Alle Schmelzpunkte im Berl-Block unkorrigiert.

bei 171—175° ohne Verfärbung schmelzende Fraktion von 0.06 g, deren Analyse eine niedrigschmelzende Tetrabromsäure andeutete.

$C_8H_{10}O_2Br_4$ (457.7) Ber. C 20.97 H 2.20 Br 69.85 Gef. C 21.08, 20.89 H 2.29, 2.22 Br 71.57.

4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1)-methylester (II, III): a) Octatriensäure-methylester und 2 Mol. Brom: Unter Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung kamen zu der Lösung von 1.5 g (0.01 Mol) Octatriensäure-methylester¹³⁾ in 20 ccm Schwefelkohlenstoff tropfenweise 8 ccm 5 n Brom-Lösung in Schwefelkohlenstoff. Eine nach 5-stdg. Stehenlassen am Fenster noch rothbraune Lösungsfarbe war nach 24 Stdn. in Bläßgelb verwandelt. Bromwasserstoff-Entwicklung ließ sich nicht beobachten. Die i. Vak. auf etwa 10 ccm eingeeengte Lösung schied über Nacht Krystalle aus, welche abgenutscht und mit 5 ccm Benzin gewaschen wurden, das zur Mutterlauge kam. Die Krystalle wogen 0.6 g (13% d. Th.), sinterten ab 107° und schmolzen bei 144—146°. Aus ihrer siedendheißen Lösung in etwa 60 ccm Benzin und 6 ccm Benzol wuchsen während des Abkühlens die seidig glänzenden, verfilzten Nadelchen des hochschmelzenden 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1)-methylesters (II) durch die ganze Flüssigkeit (0.36 g). Sie schmolzen klar bei 151—151.5°, wobei sie im Schmelzpunktröhrchen in Nadeln sublimierten.

Aus der mit Benzin versetzten Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge krystallisierten in Eis-Kochsalz-Mischung weitere 1.3 g (28% d. Th.), die ab 93° sinterten und bei 97—106° schmolzen. Sie wurden erst aus etwa 30 ccm, dann aus 10 ccm Benzin umgelöst. In kurzen Nadeln setzte sich, ausschließlich an den Gefäßwandungen, der niedrigschmelzende 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1)-methylester (III) vom Schmp. 111—112° in einer Menge von 0.5 g ab.

$C_8H_{10}O_2Br_4$ (471.8) Ber. C 22.90 H 2.56 Br 67.78

Gef. C 22.99 H 2.69 Br 68.39 (II.)

Gef. C 23.31 H 2.71 Br 68.36 (III.).

b) 4.5.6.7-Tetrabrom-octen-(2)-säure-(1) und Diazomethan: Zu der Suspension von 0.23 g (0.0005 Mol) Tetrabromsäure I in 80 ccm Äther kamen 1.5 ccm einer 0.42 n äther. Diazomethan-Lösung (0.0006 Mol), nach 1 Stde. weitere 0.5 ccm und 3 Stdn. darauf nochmals 0.5 ccm. Die nun blaßgelbliche Lösung blieb über Nacht stehen. Nach dem Verjagen des Äthers i. Vak. blieben ein weißer Schlamm und ein gelbes Öl zurück, deren Auflösung in 20 ccm Äther man auf etwa 3 ccm eindampfen ließ. Dabei krystallisierten 0.05 g, welche aus etwa 8 ccm Benzin umgelöst die seidig glänzenden Nadelchen vom Schmp. 148.5—151° lieferten. Das Gemisch mit dem Tetrabromsäure-methylester II schmolz bei 149—151.5°.

6.7-Dibrom-octadien-(2.4)-säure-(1)-methylester (IV): Zu der mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Lösung von 7.6 g (0.05 Mol) Octatriensäure-methylester in 100 ccm Schwefelkohlenstoff kamen unter Umschütteln tropfenweise 20 ccm 5 n Brom-Lösung in Schwefelkohlenstoff. Die von einigen Flocken abfiltrierte, orangefarbene Lösung blieb nach dem Einengen i. Vak. auf 20 ccm über Nacht klar. Erst 2-stdg. Stehenlassen in Kohlensäureschnee-Aceton lieferte einen weißen, öligen Schlamm. Fünfmaliges, verlustreiches Umlösen aus anfangs etwa 20 ccm, zuletzt 10 ccm Benzin (Sdp. bis 50°) ergab 1.0 g (7% d. Th.) derbe, weiße Nadelbüschel (IV). Sie schmolzen bei 72—74° und ihr Gemisch mit Octatriensäure-methylester (Schmp. 75—77°) bei 52—61°.

$C_8H_{12}O_2Br_2$ (311.9) Ber. C 34.62 H 3.88 Br 51.23 Gef. C 35.31 H 4.08 Br 51.33.

2.3.4.5.6.7-Hexabrom-octan-säure-(1)-methylester (V): Unter Eiskühlung kamen zu der Lösung von 1.5 g (0.01 Mol) Octatriensäure-methylester in 12 ccm Schwefelkohlenstoff 12 ccm 5 n Brom-Lösung in Schwefelkohlenstoff. Nach zweitägigem Stehen am Fenster war die Lösung noch braunrot und entwickelte spurenweise Dämpfe, die mit Ammoniak Nebel bildeten. 2-stdg. Stehenlassen in Eis-Kochsalz-Mischung lieferte daraus 0.2 g (4% d. Th.) Krystalle, welche durch Umlösen in etwa 30 ccm Benzin + 2 ccm Benzol 0.14 g der typischen, verfilzten Nadelchen des hochschmelzenden Tetrabromids II mit dem Schmp. 149—151° ergaben.

Bei weiterem zehntägigen Stehenlassen der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge im Eis-

schränk schieden sich 1.2 g (19% d. Th.) rhombische Platten ab. Aus etwa 30 ccm Benzin + 15 ccm Benzol 0.82 g glänzendweiße, bei 180—181° schmelzende Blättchen von V.

$C_8H_{12}O_2Br_8$ (631.6) Ber. C 17.10 H 1.91 Br 75.93 Gef. C 17.25 H 2.13 Br 76.14.

4.5-Dibrom-hexen-(2)-säure-(1): Als das so oft¹⁾¹⁹⁾²¹⁾²²⁾ untersuchte Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Brom an Sorbinsäure bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert wurde, zeigte sich, daß der bisher allgemein angegebene Schmp. 94—95° dem einmal umgelösten Produkt zugeschrieben werden kann, während die aus Benzin + Benzol (5: 1)¹⁰⁾ zuletzt ganz vereinzelt, derb und gleichgroß erhaltenen, prismenartigen Krystalle erst bei 105—106° konstant schmolzen. Sowohl frisch dargestellte, reine Sorbinsäure, welche bei der Mikrohydrierung 2.0 Mol. Wasserstoff aufnahm, als auch eine alte Mutterlaugen-Restfraktion, welche nur 1.6 Mol. Wasserstoff aufnahm, wurden in Schwefelkohlenstoff wie in Eisessig mit dem gleichen Ergebnis bromiert.

Hrn. A. Schröder vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Institut für Physik, sei für die Lichtabsorptionsmessungen gedankt.

67. Otto Dann: Addition und Substitution bei der Bromierung von Furylacrylsäure (II. Mitteil. zur Kenntnis der Anlagerung von Brom an Triene).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 9. April 1947.)

Das Dibromid des β -[Furyl-(2)]-acrylsäure-äthylesters von H. Gilman u. G. F. Wright wird auf Grund seines lichtelektrisch gemessenen, langwelligen Absorptionsmaximums ($\lambda = 254 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 13 \times 10^3$ in Hexanlösung) als β -[4.5-Dibrom-4.5-dihydro-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester erkannt.

Aus 1 Mol. β -[Furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester und 2 Mol. Brom wird in Schwefelkohlenstofflösung bei -30° mit einer Ausbeute von 40% d. Th. ein krystallisiertes Tetrabromid vom Schmp. 50—51° dargestellt. Dieser instabile α,β -Dibrom- β -[4.5-dibrom-4.5-dihydro-furyl-(2)]-propionsäure-äthylester spaltet bei Zimmertemperatur spontan Bromwasserstoff ab. Dadurch verwandelt er sich vollständig in den Äthylester der α,β -Dibrom- β -[5-brom-furyl-(2)]-propionsäure, welche ehemals von H. B. Gibson u. C. F. Kahnweiler als erstes Bromierungsprodukt der Furylacrylsäure erhalten worden war.

H. B. Gibson u. C. F. Kahnweiler¹⁾ ließen 2 Mol. Brom auf 1 Mol. β -[Furyl-(2)]-acrylsäure (I), gelöst in Schwefelkohlenstoff, ohne Kühlung einwirken und erhielten unter Bromwasserstoffabspaltung eine Tribromsäure II. Eine Reihe von weiteren Umsetzungen, welche durch die Formeln II—VI veranschaulicht wurden, zeigte eine Ähnlichkeit der Bromierung von Furylacrylsäure mit derjenigen von Zimtsäure einerseits und derjenigen von Brenzschleimsäure andererseits. Die Stellung des Brom-Atoms am Furan-Ring blieb experimentell unbewiesen.

Bei -15° sollte nach Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. J. R. Johnson²⁾ aus 2 Mol. oder auch 1 Mol. Brom und 1 Mol. Furylacrylsäure, gelöst in Chloroform, ohne Abspaltung von Bromwasserstoff ein wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysierbares Tetrabromid der Furylacrylsäure entstehen, das sich durch Quecksilber wieder entbromieren ließ. Für das Additionsprodukt wurde besonders eine Oxoniumformel diskutiert.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 12, 314 [1890].

²⁾ Ann. Chim. [10] 7, 5 [1927].