

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.
 $C_9H_{12}O_2Br_6$ (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 oft⁹⁾¹⁰⁾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 ($\lambda = 254 \text{ m}\mu$, $\alpha = 13 \times 10^3$ 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 ehedem von H. B. Gibson u. C. F. Kahnweiler als erstes Bromierungsprodukt der Furylacrylsäure erhalten worden war.

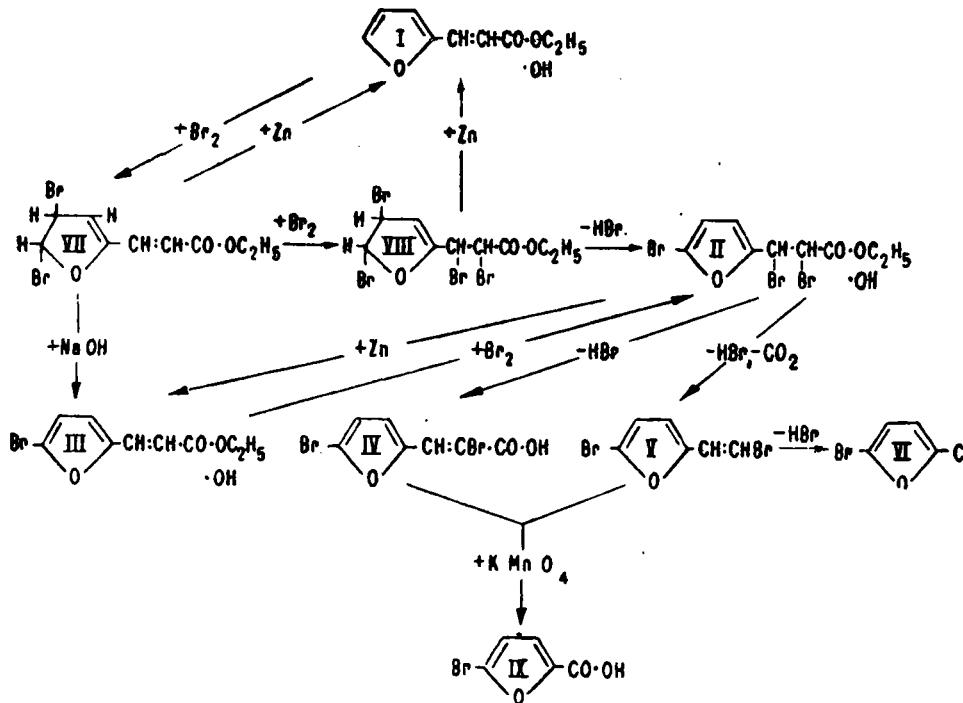
H. B. Gibson u. C. F. Kahnweiler¹⁾ ließen 2 Mol. Brom auf 1 Mol. β -[Furyl-(2)]-acrylsäure (I), gelöst in Schwefelkohlenstoff, ohne Kühlung einwirken und erhielten unter Bromwasserstoffabspaltung eine Tribromsäure II. Eine Reihe von weiteren Umlösungen, welche durch die Formeln II—VI veranschaulicht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

Die Stellung des Brom-Atoms am Furan-Ring bewiesen H. Gilman u. G. F. Wright³⁾, als sie die Monobromsäure III mit der aus 5-Brom-furfurol und Eisessig aufgebauten 5-Brom-furylacrylsäure identifizierten.



Durch Aboxydation der Seitenketten mit Kaliumpermanganat kann man in der Dibromsäure IV und dem Dibrom-furylähthylen V die 5-Stellung des Broms am Furan-Ring ebenfalls nachweisen. 5-Brom-brenzsäleinsäure entsteht dabei glatt aus V und in geringer Menge auch aus IV.

Die Darstellung des ersten, definierten Anlagerungsproduktes von 1 Mol. Brom an 1 Mol. Furylacrylsäure in Schwefelkohlenstofflösung bei -15° glückte gleichfalls H. Gilman u. G. F. Wright⁴⁾. Das sehr zersetzbare Dibromid vom Schmp. 70° lieferte mit Zinkstaub Ausgangsmaterial zurück und mit alkoholischer Lauge 5-Brom-furylacrylsäure. Dadurch lag die Stellung eines Brom-Atoms fest. Für das andere wurde neben einer unwahrscheinlichen 1.6-Addition und einer 1.2-Anlagerung insbesondere eine 1.4-Addition erwogen⁴⁾.

Die Empfindlichkeit des Dibromids lud zu weiteren Umsetzungen nicht ein. Dagegen war zu hoffen, daß eine Messung der Lichtabsorption trotz der lokalen Bindung des fraglichen, zweiten Brom-Atoms möglich sein würde. Nach K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula u. A. Deutsch⁶) liegt das lang-

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 195 [1930].

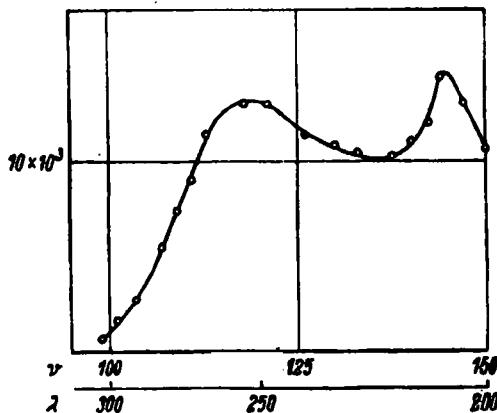
⁴⁾ H. Gilman u. G. F. Wright, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3349 [1930].

⁵⁾ Siehe P. Karrer, Lehrbuch d. organ. Chemie, S. 407 (Leipzig 1942).

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. [B] **29**, 378 [1935].

wellige Hauptabsorptionsmaximum der Furylacrylsäure ($\lambda = 306 \text{ m}\mu, \alpha = 50.5 \times 10^3$ in Hexan) fast genau bei derselben Wellenlänge wie das Absorptionsmaximum der vinylenhomologen Octatrien-(2.4.6)-säure-(1) ($\lambda = 303 \text{ m}\mu, \alpha = 84 \times 10^3$ in Hexan), aber die Furylacrylsäure absorbiert bedeutend schwächer. Das krystallisierte Dibromid des Octatriensäure-methylesters wurde an Hand seiner Lichtabsorption ($\lambda_{\text{Max.}} = 260 \text{ m}\mu, \alpha = 41 \times 10^3$) als 6.7-Dibrom-octadien-(2.4)-säure-(1)-methylester $\text{CH}_3\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ erkannt⁷⁾.

Für das Absorptionsspektrum des Dibromids vom Furylacrylsäure-äthylester hatte man folgende Möglichkeiten zu diskutieren: Bei 1.2-Addition sollte das langwellige Absorptionsmaximum der Furylacrylsäure um den Betrag einer Doppelbindung nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben werden, das langwellige Absorptionsmaximum sollte bei annähernd derselben Wellenlänge liegen wie dasjenige des Dibromids der Octatriensäure. Eine wesentlich kurzwelligere Absorption war bei der 1.4- oder auch bei der 1.6-Addition zu erwarten. Gegenüber offenkettigen Vergleichsstoffen ließ für den Fall der 1.2-Anlagerung die cyclische Doppelbindung und für den Fall der 1.6-Anlagerung die cyclische zusammen mit der senncyclischen Doppelbindung eine starke Erniedrigung⁸⁾ des ohnehin schon durch die Bromierung vermindernden⁷⁾ Absorptionskoeffizienten vorhersehen.



Abbild. Lichtabsorptionskurve vom Dibromid des Furylacrylsäure-äthylesters in Hexanlösung. Messung 1277, 1293.

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

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

Die Absorptionskurve (s. Abbild.) mit dem langweiligen Maximum bei $\lambda = 254 \text{ m}\mu, \alpha = 13 \times 10^3$ weist dem Dibromid des Furylacrylsäure-äthylesters die Formel eines durch 1.2-Addition entstandenen β -[4.5-Dibrom-4.5-dihydro-furyl-(2)-]acrylsäure-äthylesters (VII) zu. Durch das Vorkommen zweier Banden

⁷⁾ O. Dann, s. I. Mitteil., B. 80, 427 [1947].

⁸⁾ H. Booker, L. K. Evans u. A. E. Gillam, Journ. chem. Soc. London 1940, 1453.

und durch die niedrige Extinktion des langwelligeren Maximums unterscheidet sich dieses Spektrum von dem des Dibromids der Octatriensäure. Die kurzwellige Bande (s. Abbild.) ($\lambda_{\text{Max.}} = 208 \text{ m}\mu, z = 14 \times 10^3$), welche schon im Absorptionsspektrum der Furylacrylsäure bei etwas kürzeren Wellenlängen auftritt⁶), muß zweifellos der Acrylsäure-Seitenkette zugeschrieben werden. Ihre Entstehung verdankt diese Bande einer unvollständigen Kopplung der Elektronenübergänge in der Seitenkette mit denen des Furan-Ringes. Dieser vereinigt die Eigenschaften eines Dienes mit dem Wesen eines aromatischen Ringgebildes. Aus demselben Grunde wird die langwellige Bande des Dibromids VII so sehr erniedrigt.

Die betonte Acrylsäure-Gruppierung im Dibromid des Furyl-acrylsäure-äthylesters äußert sich chemisch am auffälligsten wohl darin, daß ein weiteres Molekül Brom nicht an der carboxylfernen, zweiten Furan-Doppelbindung addiert wird, wie in Analogie zur Octatriensäure zu erwarten wäre⁷), sondern an der carboxylnahen Doppelbindung in der Seitenkette. Ich erhielt den α,β -Dibrom- β -[4,5-dibrom-4,5-dihydro-furyl-(2)]-propionsäure-äthylester (VIII) aus 1 Mol. Furylacrylsäure-äthylester und 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei -30° mit einer Ausbeute von 40% d. Theorie. Die teilweise zersetzte, freie Säure mögen Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. J. R. Johnson⁸) in Händen gehabt haben.

Die weißen Krystalle des Tetrabromids VIII verändern sich bei -80° in mehreren Tagen nicht; bei Zimmertemperatur spalten sie nach ganz kurzer Zeit schwadenweise Bromwasserstoff ab und färben sich gleichzeitig blaugrün. In Benzollösung wird durch Schütteln mit Quecksilber das Tetrabromid vollständig entbromiert. Beim Erhitzen schmilzt es scharf bei $50-51^\circ$ unter Bromwasserstoffentwicklung zusammen, wird ab 70° wieder fest und bei 95° beobachtet man erneut eine klare Schmelze. Dieses charakteristische Verhalten beruht auf der Umwandlung in den rein bei $102-105^\circ$ schmelzenden Äthylester der α,β -Dibrom- β -[5-brom-furyl-(2)]-propionsäure (II), welche von H. B. Gibson u. C. F. Kahnweiler¹⁾ als erstes Bromierungsprodukt der Furylacrylsäure erhalten worden war. Den Äthylester erwähnen H. Gilman u. G. F. Wright⁴⁾ als Nebenprodukt bei der Herstellung des Dibromids in Chloroform. Im Vergleich zu Schwefelkohlenstoff begünstigt Chloroform deutlich die Perbromierung zum Tetrabromid auch mit 1 Mol. Brom²⁾.

Mit der freiwilligen Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tetrabromid, welche in Hexan-, Äther- oder Schwefelkohlenstofflösung glatt und vollständig zum Tribromid II führt, geht die anfängliche Brom-Addition in eine Brom-Substitution über. Das Dibromid spaltet Bromwasserstoff in Schwefelkohlenstofflösung erst nach Zusatz von Katalysatoren wie Bortribromid, Jod oder Antimontrichlorid spontan ab. Im Tetrabromid wird durch die halogenierte Seitenkette die Konjugation unterbrochen; dies fördert nicht nur die Bromwasserstoffabspaltung, sondern verhindert auch die beim Dibromid überwiegenden⁴⁾ Nebenreaktionen. Jene beschleunigte Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid durch Halogenkomplexbildner und die intensiven Färbungen bei der Bromierung von Furylacrylsäure sprechen für Reaktionsabläufe

an der carboxylfernsten Doppelbindung, wie sie besonders R. Wizinger⁹⁾ untersucht hat.

Mit derselben Anschauung lassen sich auch die Färbungen erklären, welche auftreten, wenn Spuren der Bromierungsprodukte in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch gelöst werden, und unter Kühlen in Eis-Kochsalz-Mischung das ebenfalls vorgekühlte Gemisch aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid dazukommt. Sofort und sehr intensiv grün verfärben sich nur die Verbindungen mit einem Wasserstoffatom in der 5-Stellung des Furan-Ringes. Färbungen bei der Bromierung von Furylacrylsäure erklären sich dadurch, daß gleichartige Komplexe mit Brom gebildet werden können und besonders auch mit dem sich abspaltenden Bromwasserstoff, der somit wahrscheinlich die weitere Abspaltung von Bromwasserstoff selbst beschleunigt.

Färbungen von bromierten Furylacrylsäuren und Furylacrylsäure-äthylestern.

		In Eisessig + Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure	In konz. Schwefelsäure
I.	$C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(H) \dots\dots$	kurz tiefrot, dann tiefgrün	tiefrot
VII.	$C_4H_3Br_2O \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \dots\dots$	kurz tiefrot, dann tiefgrün	tiefrot
VIII.	$C_4H_3Br_2O \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \dots$	(bereits in Eisessig allein blassgrün)	tiefrot
II.	$C_4H_2BrO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(H) \dots$	farblos	gelbgrün
IV.	$C_4H_2BrO \cdot CH : CBr \cdot CO_2H \dots\dots$	farblos	gelbgrün
III.	$C_4H_2BrO \cdot CH : CH \cdot CO_2H \dots\dots$	eben grünstichig	rot

Bemerkenswert ist die Verschiedenheit von Furylacrylsäure, welche 1 Mol. Brom wie Octatriensäure addiert, und von 5-Brom-furylacrylsäure, welche 1 Mol. Brom wie Zimtsäure bindet. Die lichtelektrisch gemessenen Absorptionsmaxima der entstehenden und auch anderer α,β -Dibrom-carbonsäuren liegen infolge der locker gebundenen, β -ständigen Brom-Atome langwelliger als die der α,β -Dihydro-carbonsäuren und lassen sich nicht einfach deuten. Die für Halogen an konjugierten Doppelbindungen übliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 14 m μ ¹⁰⁾ ⁷⁾ ist bei den kernhalogenierten Furan-carbonsäuren offensichtlich vermindert: 5-Brom-furylacrylsäure (Hauptbande $\lambda = 306$ m μ , $\epsilon = 48 \times 10^3$: Nebenbande $\lambda = 215$ m μ , $\epsilon = 8 \times 10^3$ in Äther) gegen Furylacrylsäure (Hauptbande $\lambda = 306$ m μ , $\epsilon = 51 \times 10^3$ in Hexan⁶⁾) und 5- sowie 3-Chlor-brenzsbleimsäure ($\lambda = 256$ sowie 255 m μ , in Alkohol¹¹⁾) gegen Brenzsbleimsäure ($\lambda = 248$ m μ in Alkohol¹¹⁾ ⁸⁾).

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 154, 1 [1939].

¹⁰⁾ H. Dannenberg, Abhandl. preuß. Akad. Wissensch., Physik.-mathemat. Kl. 1939, Nr. 21.

¹¹⁾ E. C. Hughes u. J. R. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 741 [1931].

Das Ergebnis der Amalgamhydrierung von Furylacrylsäure zu Furylpropiionsäure¹²⁾ und der Bromierung wird verständlich, wenn man sich mit C. K. Ingold¹³⁾ vorstellt, daß Brom zuerst am carboxylfernsten Kohlenstoffatom des konjugierten Systems gebunden wird, während Wasserstoff zuerst benachbart zur Carboxylgruppe sich festsetzt. Die ω -Addition der anderen Hälfte des Wasserstoffmoleküls tritt infolge der unvollständigen Konjugation in der Furylacrylsäure gegenüber der besonders auch bei der Sorbinsäure beobachteten β -Addition ganz zurück.

Daß allgemein bei der Kernhalogenierung von Furanverbindungen eine Addition die Substitution einleitet, haben H. B. Hill u. C. R. Sanger in überaus gründlichen Studien beschrieben. Das Hauptprodukt der doppelten Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tetrabromid der Brenzschleimsäure formulierten sie als 3,5-Dibrom-brenzschleimsäure¹⁴⁾. Nachdem H. Gilman, R. J. Vander Wal, R. A. Franz u. E. V. Brown¹⁵⁾ diese Verbindung dagegen als 4,5-Dibrom-brenzschleimsäure angesprochen haben, läge es nahe, bei ihrer Bildung zwei aufeinanderfolgende Bromadditionen an der carboxylfernen Doppelbindung anzunehmen. Dem ließe sich an die Seite stellen die Reaktionsfolge: Hexadien-(2,4)-säure-(1) \rightarrow 4,5-Dibrom-hexen-(2)-säure-(1)¹⁶⁾ \rightarrow 4-(bzw. 5-)Brom-hexadien-(2,4)-säure-(1)¹⁷⁾ \rightarrow 4,4,5-(bzw. 4,5,5-)Tribrom-hexen-(2)-säure-(1). Für das als Nebenprodukt bei der Bromierung von Brenzschleimsäure auftretende Tribromfuran¹⁴⁾ wäre im Hinblick auf die Decarboxylierung von α,β -Dibrom-carbonsäuren eine 2,4,5-Tribrom-Struktur zu erwarten.

Beschreibung der Versuche¹⁸⁾.

β -[4,5-Dibrom-4,5-dihydro-furyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (VII): Das nach H. Gilman u. G. F. Wright⁴⁾ erhaltene und zweimal aus Petroläther (Sdp. bis 50°) umgelöste Dibromid schmolz bei 65—67°. Drei weitere Umkristallisationen veränderten den Schmelzpunkt nicht mehr. Das reinste Präparat wurde sofort im Exsiccator 5 Min. i. Hochvak. getrocknet und gleich anschließend zur Analyse auf Brom und zur Absorptionsmessung eingewogen, die 15 Min. nach Darstellung des Dibromids begann. Nach beendeter Messung blieb die Hexanlösung in der Meßzuvette bis zum nächsten Tag stehen. Danach hatte sich das Absorptionsmaximum bei 248, 254 $\mu\mu$ nicht verändert.

Bei -15° gab eine Lösung des Dibromids in Schwefelkohlenstoff mit Brom eine tief olivgrüne Färbung. Flüchtig trat dieselbe Färbung während der Bromierung der Furylacrylsäure ohne Kühlung nach H. B. Gibson u. C. F. Kahnweiler¹⁾ mit der Zugabe von etwas mehr als 1 Mol. Bront auf und wechselte dann rasch in Rothbraun unter gleichzeitiger Bromwasserstoffentwicklung. Die Lösung des Dibromids in einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig, Essigsäureanhydrid und 70-proz. Überchlorsäure färbte sich über rot tief braunrot. Furylacrylsäure-äthylester lieferte darin eine tief purpurrote Flüssigkeit mit grüner Ablaufarbe.

Eine beschleunigte Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid ließ sich erkennen, als zu je 5 ccm der bei seiner Darstellung erhaltenen Schwefelkohlenstofflösung⁴⁾

¹²⁾ A. Baeyer, B. 10, 357 [1877]; Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 306.

¹³⁾ C. K. Ingold, G. J. Pritchard u. H. G. Smith, Journ. chem. Soc. London 1924, 79. ¹⁴⁾ A. 232, 42 [1885].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1146 [1935].

¹⁶⁾ K. v. Auwers u. J. Heyna, A. 484, 141 [1923].

¹⁷⁾ E. H. Farmer u. A. T. Healey, Journ. chem. Soc. London 1927, 1062.

¹⁸⁾ Alle Schmelzpunkte im Berl.-Block unkorrigiert.

je etwa 0.1 g verschiedener Verbindungen gegeben wurden. Am heftigsten wirkte Bortribromid, das die Flüssigkeit tiefrot färbte und unter Aufkochen Ströme von Bromwasserstoff freimachte¹⁹⁾, sowie Jod, welches aus der nahezu siedendwarmen, tiefblauen Lösung stürmisch Bromwasserstoffschwaden entwickelte. Mit Antimontrichlorid und Antimonpulver wechselte die Farbe zuerst in kräftiges Grün, dann nach Tiefblau und gleichzeitig entwickelten sich Bromwasserstoffnebel. Auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid oder Eisenpulver färbte sich die Lösung nur braun, ohne daß Bromwasserstoff auftrat.

$\alpha\beta$ -Dibrom- β -[4.5-dibrom-4.5-dihydro-furyl-(2)]-propionsäure-äthylester (VIII): Unter Feuchtigkeitsausschluß tropfte zu der gerührten Lösung von 12.6 g (0.075 Mol) Furylacrylsäure-äthylester in 50 ccm Schwefelkohlenstoff (über Diphosphorpanoxyd aufbewahrt und filtriert) bei -15° die Mischung von 24 g (0.15 Mol) Brom (über Diphosphorpanoxyd destilliert) und 10 ccm Schwefelkohlenstoff. Sobald die Hälfte Brom zugesetzt war, und die bis dahin hellgelbe Lösung sich nach einzelnen Bromtropfen grün zu färben begann, senkte man die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Eintauchen des Dreihalskolbenbodens in Aceton-Kohlensäureschnee (-80°) auf -25 bis -30° . Die zuletzt braune Lösung gab keinen Bromwasserstoff ab. Über Nacht setzten sich bei -80° daraus 14.6 g (40% d. Th.) des Tetrabromids als weiße Krystalle ab²⁰⁾. In der Mutterlauge schienen sie ganz schwach grünlich. An der Luft entwickelten sie bei Zimmertemperatur bereits nach etwa 10 Min. schwadenweise Bromwasserstoff, färbten sich gleichzeitig immer tiefer grün und verschmolzen bald; bei -80° blieben sie mehrere Tage unverändert. Zum Umlösen wurde das Tetrabromid rasch in der dreifachen Menge Benzol von Zimmertemperatur aufgenommen, mit Petroläther (Sdp. bis 50°) bis zur beginnenden Trübung versetzt und auf -80° abgekühlt. Es fiel ein Gemenge von Tetrabromid und festem Benzol aus. Auf der Nutsche schmolz das Benzol, wenn man mit Petroläther von Zimmertemperatur auswusch. Das reinweiße Tetrabromid schmolz, ab 30° erhitzt, zunächst bei 50—51° unter Bromwasserstoffentwicklung, verfestigte sich ab 70° wieder und gab bis 95° erneut eine klarbraune Schmelze. Die Auflösung des Tetrabromids in Eisessig oder Acetonitril färbte sich schnell grün. Die Analysenproben wurden genau wie oben beim Dibromid vorbereitet.

$C_9H_{10}O_3Br_4$ (485.8) Ber. C 22.23 H 2.07 Br 65.83 Gef. C 22.76 H 2.42 Br 65.93.

Die Absorptionskurve der sofort gemessenen Hexanlösung des Tetrabromids ($\lambda_{Max.} = 265 \text{ m}\mu, \alpha = 15.7 \times 10^3$) stimmte überein mit der Absorptionskurve des $\alpha\beta$ -Dibrom- β -[5-brom-furyl-(2)]-propionsäure-äthylesters (II) ($\lambda_{Max.} = 265 \text{ m}\mu, \alpha = 16.3 \times 10^3$ in Äther). Damit war die freiwillige, rasche und quantitative Umwandlung von VIII in II erwiesen.

Entbromierung: 7.0 g (0.014 Mol) Tetrabromid VIII wurden in 25 ccm Benzol bei 20° 7 Stdn. mit 5 ccm (0.3 Mol) Quecksilber geschüttelt und anschließend filtriert. Den in glatter Reaktion erhaltenen, hellgelben Ester, welcher nach Verjagen des Benzols hinterblieb, verarbeitete man durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge, Aufnehmen in Äther aus angesäuerten Lösung und Sublimation auf Säure. Diese schmolz klar bei 137 bis 139° und im Gemisch mit Furylacrylsäure (Schmp. 139—141°) bei 138—140°. Mit 5-Brom-furyl-acrylsäure (Schmp. 175—176°) vermengt entstand zwischen 120° und 136° eine grünliche Schmelze.

$C_9H_8O_3$ (138) Ber. Äquiv.-Gew. 138 Gef. Äquiv.-Gew. 136.

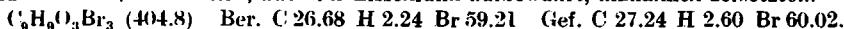
Die Entbromierung des Tetrabromids mit Zinkstaub in Benzol lieferte nach der Aufarbeitung eine weniger reine, bei 132—137° schmelzende Furylacrylsäure.

Abspaltung von Bromwasserstoff: Wenn Lösungen des Tetrabromids in Äther oder die Schwefelkohlenstoff-Mutterlasuren von der Darstellung bei Zimmertemperatur offen stehen blieben, so entwickelten die braunen Lösungen deutlich Bromwasserstoff und nach einigen Tagen schieden sich charakteristische, glimmerartige, bis 1 cm lange Rhomben mit abgestumpften Ecken ab. Durch Aufnehmen in Äther und Ausfällen mit Petrol-

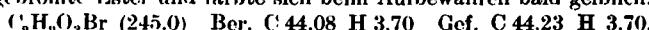
¹⁹⁾ Furylacrylsäure-äthylester gelöst in Schwefelkohlenstoff lieferte mit Bortribromid unter Aufkochen eine rote Lösung und einen gelben Niederschlag.

²⁰⁾ Sofern bei der Bromierung nicht genügend gekühlt wurde, entwickelte sich aus der grünen Lösung Bromwasserstoff und bei -80° setzten sich zuerst tiefblaue Krystalle ab.

benzin fielen die unbeständigen, farblosen Blättchen des Tribrom-Esters II vom Schmp. 102—105° an, welche sich, auch im Eisschrank aufbewahrt, allmählich zersetzen.



Als eine Lösung von 1.7 g (0.004 Mol) Tribrom-Ester in 100 ccm Äthanol mit 1.5 g (0.05 Mol) Zinkstaub 10 Min. gekocht, anschließend filtriert und eingedampft wurde, hinterblieb ein gelbes Öl. Bei der Destillation im Kugelrohr unter 15 Torr erstarrte das Übergegangene. Aus Petroläther krystallisierte der bekannte 5-Brom-furyl-acrylsäure-äthylester (III) vom Schmp. 39—41° reinweiß. Er roch genau so angenehm wie der ungebromte Ester und färbte sich beim Aufbewahren bald gelblich.



Bromierung der 5-Brom-furyl-acrylsäure (III): Eine Lösung von 2.1 g (0.01 Mol) III in 15 ccm Schwefelkohlenstoff nahm bei Wasserkühlung schnell, und ohne daß sich Bromwasserstoff entwickelte, 1.6 g (0.01 Mol) Brom in 5 ccm Schwefelkohlenstoff auf. Der nach 2-stdg. Stehenlassen abgesaugte, weiße Krystallniederschlag wog 3.6 g und ließ sich leicht aus Äther durch Petroläther umfallen. Diese Säure zersetzte sich, ab 115° erhitzt, bei 124—125° ganz genau so wie ein Vergleichspräparat des Tribromids II, dargestellt durch direktes Bromieren der Furylacrylsäure¹⁾, oder wie ein Gemisch der beiden Präparate.



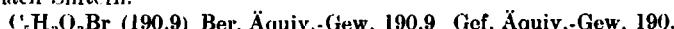
Oxydation der α -Brom- β -(5-brom-furyl-(2))-acrylsäure (IV): 114 g Säure-Tribromid II spalteten bei 125° unter 12 Torr 2 Stdn. Bromwasserstoff ab¹⁾. Das aus währ. Alkohol bei Zusatz von viel Aktivkohle krystallisierte Reaktionsprodukt wog 55 g und lieferte aus Benzol fraktioniert umgelöst schließlich eine gelbe bei 176—180° schmelzende Dibromsäure IV.

Zu einer gerührten Suspension von 5 g (0.016 Mol) IV in 50 ccm 2 n Na₂CO₃ und 250 ccm Wasser tropfte man bei 23° innerhalb von 2½ Stdn. eine Lösung von 16 g (0.1 Mol) Kaliumpermanganat in 450 ccm Wasser. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit heißem Wasser ausgewaschen; die vereinten Filtrate wurden i. Vak. auf 100 ccm eingeengt, angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein Rückstand von 0.11 g (3% d. Th.), der aus Wasser bei Zusatz von Aktivkohle in den perlmutterähnlich glänzenden Blättchen der 5-Brom-brenzschorleinsäure (IX) krystallisierte. Schmp. des Oxydationsproduktes und einer Mischprobe 184—186° nach Sintern.



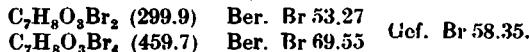
Oxydation von β -Brom- α -(5-brom-furyl-(2))-äthylen (V): Zur gerührten Mischung von 16.1 g (0.064 Mol) V und 150 ccm Aceton kamen unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch in Anteilen von 1 g innerhalb einer Stunde 27 g (0.6 Mol) feingepulvertes Kaliumpermanganat. Die Temperatur hielt sich zwischen —8° und +10°. Nach einigem Stehen entfärbte sich die Lösung. Den abgesaugten, braunen Niederschlag zog man solange mit Aceton aus, bis der Geruch nach Ausgangsmaterial verschwunden war, von dem nach Abdestillieren des Acetons insgesamt 5 g als gelbes Öl zurückblieben.

Der Niederschlag enthielt die Kaliumsalze der gebildeten Säuren. Er wurde alkalisch 4 mal mit je 150 ccm kochendheißem Wasser ausgezogen; der Extrakt dampfte i. Vak. auf 100 ccm ein. Angesäuert und ausgeäthert lieferte er 3.4 g (40% d. Th.) gelblich krystallisierten Rückstand, der aus 250 ccm Wasser mit Aktivkohlezusatz die typischen Blättchen der 5-Brom-brenzschorleinsäure lieferte. Probe und Mischprobe: Schmp. 184—186° nach Sintern.



Anlagerung von Brom an Brenzschorleinsäure-äthylester¹⁴⁾: Zu 14 g (0.1 Mol) Brenzschorleinsäure-äthylester, gelöst in 40 ccm Schwefelkohlenstoff, tropften bei —8° unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 16 g (0.1 Mol) Brom in 15 ccm Schwefelkohlenstoff. Das Brom wurde nur sehr langsam aufgenommen; spurenweise entwickelte sich Bromwasserstoff. Über Nacht hatten sich bei —80° aus der noch bromfarbenen Lösung 4.2 g bläß gelbstichige Krystalle abgeschieden. Mehrfaches Umlösen aus Petroläther

zwischen +20° und -80° lieferte zwar ein weißes, aber sehr unscharf von 30° bis 56° schmelzendes Mischprodukt.



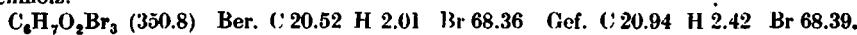
Die von H. B. Hill u. C. R. Sanger¹⁴⁾ festgestellte, bevorzugte Bildung des Tetra-bromids bestätigte sich.

1.5 g des Bromadditionsproduktes wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 15 g Quecksilber geschüttelt. Den aus dem Filtrat anfallenden Rückstand destillierte man im Kugelrohr unter Minderdruck und erhielt die bei Zimmertemperatur schmelzenden Priamen des Furylacrylsäure-äthylesters mit etwa 2% Bromsubstitutionsprodukt vermengt.



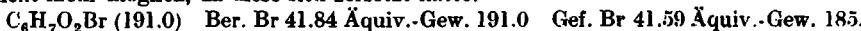
Anlagerung von Brom an 4- bzw. 5-Brom-sorbinsäure: Bei der Darstellung von Bromsorbinsäure nach E. H. Farmer u. A. T. Healey¹⁵⁾ war es wesentlich, daß das Diäthylamin auf einmal zur 4.5-Dibrom-hexen-(2)-säure-(1) gegeben wurde. Umlösen aus währ. Alkohol war besser als aus Benzol, in dem die Krystalle sich bereits nach 1 Tag gelb färbten und später verharzten. Auch die weiße Bromsorbinsäure (Schmp. 130—133°) verwandelte sich im Exsiccator während weniger Wochen in ein gelbes, grießteigiges Gemenge.

Zu der gerührten Lösung von 9.5 g (0.05 Mol) Bromsorbinsäure tropften unter Wasserkühlung 8 g (0.05 Mol) Brom in 80 ccm Schwefelkohlenstoff. Die rotbraune Lösung schied während 3 Tagen im Eisschrank nur wenige Flocken ab. Auf -80° abgekühlt und angerieben krystallisierte die 4.4.5-(bzw. 4.5.5)-Tribrom-hexen-(2)-säure-(1), welche, zweimal aus Äther + Petroläther zwischen +20° und -80° umgelöst, bei 99—103° schmolz.



Das Hauptabsorptionsmaximum der Tribromhexensäure lag in Hexanlösung bei 221 m μ , $\epsilon = 16 \times 10^3$; damit wurde eine der Crotonsäure ($\lambda_{\text{Max.}} = 208 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 29 \times 10^3$) entsprechende Struktur angezeigt.

0.9 g Tribromhexensäure, gelöst in 15 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden mit 3 ccm Quecksilber 8 Stdn. geschüttelt. Der weiße krystallisierte Rückstand des Filtrates bestand aus Bromsorbinsäure. Umgelöst aus währ. Alkohol schmolz sie bei 129—133° und gemischt mit Sorbinsäure (Schmp. 131—133°) bis 103°. Mit Zinkstaub in Alkohol erhielt man aus der Tribromhexensäure nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt dieselbe 4- oder 5-Brom-sorbinsäure. Ein Misch-Schmelzpunkt mit der Ausgangs-Bromsorbinsäure war nicht mehr möglich, da diese sich zersetzt hatte.



Bei der Darstellung einiger Ausgangsmaterialien haben mich die Herren K. Schröder und R. Hofmann eifrig unterstützt. Für die Lichtabsorptionsmessungen sei Hrn. A. Schröder vom Institut für Physik des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Medizin. Forschung gedankt.