

[1-Dimethylamino-phenyl-2]-methyl-sulfid (Formel XXIII).

Man erhitzt das oben beschriebene Jodid im luftverdünnten Raum auf 170—175°; die Dimethylverbindung destilliert über und wird durch nochmalige Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Auch durch 12—15-stündiges Erhitzen des Aminophenyl-methyl-sulfids mit 5 Tln. Methylalkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist, auf 180° kann das Dimethylderivat dargestellt werden; das entstandene salzsaure Salz wird mit Alkali zerlegt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben.

Die Verbindung bildet ein fast farbloses Öl, das ähnlich wie Dimethylanilin riecht; unter 20 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 130°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich ziemlich leicht.

0.1910 g Sbst.: 0.2646 g BaSO₄.

C₉H₁₃NS. Ber. S 19.17. Gef. S 19.03.

Das salzsaure Salz krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln; es ist hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft.

Die Darstellung einer Nitrosoverbindung ist trotz zahlreicher, unter verschiedenen Bedingungen angestellter Versuche nicht gelungen, während sie in der 1.3-Reihe nicht die geringsten Schwierigkeiten bereitet¹⁾.

154. J. M. Lovén und Hjalmar Johansson:

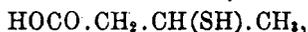
Einige schwefelhaltige β -Substitutionsderivate der Buttersäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Lund.]

(Eingegangen am 16. Juni 1915.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten des einen von uns²⁾ schien es von einigem Interesse, schwefelhaltige β -Substitutionsderivate von der Buttersäure zu studieren. Es wurde zunächst aus Crotonsäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff β -Chlor- resp. β -Brombuttersäure bereitet.

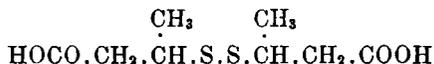
Die Alkalisalze dieser Säuren wurden mit Kaliumxanthogenat umgesetzt und die ausgeschiedene (unreine) β -Xanthogenat-buttersäure nach dem Neutralisieren mit Kaliumcarbonat durch Ammoniak in Xanthogenamid und das Kaliumsalz der β -Mercaptobuttersäure,



¹⁾ Zincke und Joh. Müller, B. 46, 1777 [1913].

²⁾ B. 17, 2817 [1884]; 29, 1132, 1136, 1139 [1896]; J. pr. [2] 29, 360 [1884]; 33, 101 [1886]; 78 [2] 63 [1907].

umgesetzt. Letztere wurde durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung unter Anwendung einer Spur Eisensalz als Katalysator in die Säure:



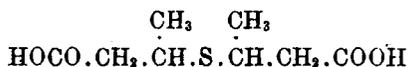
übergeführt. Da sie zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthält, sind davon zwei optisch-inaktive Formen zu erwarten, eine racemische und eine *meso*-Form.

Die auf angegebene Weise erhaltene schwer lösliche, gut kristallisierende Säure sah allerdings einheitlich aus und ließ sich zunächst auch nicht durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in qualitativ verschiedene Anteile zerlegen.

Daß sie aber trotzdem nicht einheitlich war, stellte sich bei der Darstellung des Bariumsalzes heraus. Aus der Lösung desselben setzten sich zuerst gut ausgebildete, klare Krystalle ab, die eine bei 117° schmelzende Säure lieferten. Die Mutterlauge jener Krystalle trocknete meist zu einer glasigen Masse ein. Die daraus abgeschiedene Säure konnte durch fraktionierte Fällung ihrer Acetonlösung mit Wasser gespalten, und so auch eine andere Säure vom Schmp. 119° erhalten werden, die der erstgenannten zwar recht ähnlich aussah, deren Schmelzpunkt aber stark erniedrigte und ein ganz anders kristallisierendes Bariumsalz gab.

Sind somit die zwei von der Theorie vorausgesehenen stereoisomeren β -Bisulfid-dibuttersäuren erhalten, so läßt sich doch zurzeit nicht sagen, welche die racemische oder die *meso*-Konfiguration hat, da die bisher vorgenommenen Versuche die Säuren in ihre (ev.) optisch-aktiven Komponenten zu spalten, ohne Erfolg blieben.

Versuche, aus β -chlorbuttersaurem Natrium und Natriumsulfid die Säure:



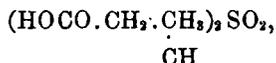
darzustellen, ergaben lediglich zurückgebildete Crotonsäure. Ein günstigeres Resultat wurde erhalten durch die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfid auf die Ester der β -Chlor- oder β -Brombuttersäure und Verseifung des entstandenen schwefelhaltigen Esters, wenn auch die Ausbeuten zu wünschen übrig ließen.

Die beste Ausbeute ergab die Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf β -Brombuttersäureäthylester.

Auch hier entstehen zwei isomere Säuren, von denen die eine durch ihr schwer lösliches Bariumsalz abgeschieden wurde, die andere, deren Bariumsalz leicht löslich ist, konnte durch ihr Calciumsalz isoliert werden.

Auch die Konfigurationen dieser Säuren konnten bisher nicht entschieden werden, da die unternommenen Spaltungsversuche kein positives Resultat ergaben.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde aus ersterer die β -Sulfodibuttersäure:



erhalten, die verhältnismäßig schwer löslich ist und gut krystallisiert. Die entsprechende Oxydation der letzteren Thiosäure konnte wegen Materialmangel bisher nicht unternommen werden.

Experimentelles.

Ausgangsmaterial.

Bei 0° gesättigte Salzsäure wirkte bei Zimmertemperatur äußerst langsam auf Crotonsäure ein, bei Erhitzung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° konnte letztere dagegen praktisch vollständig in β -Chlorbuttersäure überführt werden. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen:

Je 26 g Crotonsäure und 50–55 ccm Salzsäure wurden in eine Einschmelzröhre gebracht, mit Chlorwasserstoffgas unter Kühlung gesättigt und die Röhre nach dem Zuschmelzen ein paar Stunden auf 70–80° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Röhre geöffnet, der Inhalt nochmal mit Chlorwasserstoffgas unter Kühlung gesättigt und nach Zuschmelzen die Röhre 4 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt in kaltes Wasser gegossen, wobei die Chlorbuttersäure größtenteils ölig ausfällt. Die in der Wasserlösung noch bleibende Säure wird mit Äther ausgezogen.

Nach Vakuumdestillation erhält man 35.5 g (statt ber. 37 g) vom Sdp.₁₆ 103°.

0.0893 g Sbst. verbrauchten 6.72 ccm 0.1086 *n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 122.5. Gef. 122.4.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolute alkoholische Lösung der Säure, Fällern mit Wasser usw. wurde der Äthylester bereitet. Sdp.₁₅ 65–65.5°.

0.1796 g Sbst. lieferten nach Klason: 0.1699 g AgCl.

Ber. Cl 23.55. Gef. Cl 23.40.

Zur Darstellung der β -Brombuttersäure wurde Crotonsäure mit Bromwasserstoff behandelt. Die beste Ausbeute wurde folgendermaßen erhalten.

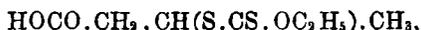
65 g Crotonsäure wurden mit 50 ccm und unter Kühlung mit gasförmigem Bromwasserstoff völlig gesättigt. Nach eintägigem Stehen wurde wieder mit Bromwasserstoff gesättigt und diese Operation am

dritten Tage wiederholt. Die nach dem Verdünnen mit Wasser durch Äther extrahierte Säure wurde im Vakuum destilliert. Ausbeute 115 g bei 117.5—118.5° und 13 mm siedende Säure statt ber. 125 g.

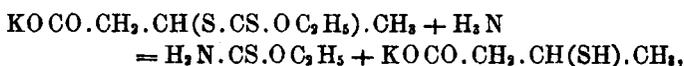
Durch Titration wurde das Äqu.-Gew. zu 164.1 gef. statt 167 ber.

β -Bisulfid-dibuttersäure (nicht einheitlich).

β -Chlor- oder β -Brombuttersäure wurde mit einer ca. 35° warmen Lösung von krystallisierter Soda in ihrem halben Gew. Wasser genau neutralisiert und sofort die entsprechende Menge Kalium-xanthogenat in fester Form zugesetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde Salzsäure hinzugesetzt, wobei (unreine) β -Xanthogenat-buttersäure:



ölig ausfiel. Letztere wurde in möglichst konzentrierter Kaliumcarbonatlösung gelöst und so viel konzentriertes Ammoniak zugesetzt, daß die Menge des letzteren etwa das 1.5-fache von der nach der Gleichung:



berechneten betrug. Nach 24 Stunden wurde durch Extrahieren mit Äther das Xanthogenamid entfernt, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Überschusses des Ammoniaks abgedampft und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene rohe β -Mercaptobuttersäure (β -Thiolbuttersäure) wurde nach Zusatz von ein paar Tropfen Eisenchloridlösung mit Ammoniak übersättigt.

Die Lösung wurde in einem flachen Gefäß einige Tage der Luft ausgesetzt, wobei sie zunächst eine tief blutrote Farbe annahm, zuletzt aber unter Fällung von Eisenhydroxyd entfärbt wurde.

Aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure die Bisulfidsäure als Krystallblätter gefällt, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von Chlorbuttersäure nur gegen 20%, bei Benutzung von Brombuttersäure bis 55% von der theoretischen.

0.1626 g Sbst.: 0.2401 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1768 g Sbst.: 0.2593 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.1636 g Sbst.: 0.3238 g BaSO₄. — 0.1696 g Sbst.: 0.3345 g BaSO₄.

C₈H₁₄S₂O₄. Ber. C 40.29, H 5.92, S 26.92.
Gef. » 40.27, 40.00, » 6.13, 5.84, » 27.19, 27.09.

Die Schwefelbestimmungen wurden hier wie im Folgenden nach P. Klason ausgeführt.

Äqu.-Gew.-Best.: 0.1474 g Sbst. verbrauchten 13.96 ccm 0.0890*n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 118.6.

Bei fraktionierter Krystallisation aus Wasser schien das zuletzt auskrystallisierte von dem zuerst abgeschiedenen nicht verschieden; trotzdem stellte es sich bei der Darstellung des Bariumsalzes heraus, daß die Säure nicht einheitlich war. Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: Je 20 g Säure werden durch genaue Neutralisation mit Barytwasser in eine Lösung des Bariumsalzes überführt, deren Gesamtvolumen etwa 200 ccm betragen soll. Diese wird bei Zimmertemperatur (oder wenig höher) der Abdunstung überlassen. Es krystallisieren zunächst klare, dicke Tafeln, die rechtzeitig von der Mutterlauge getrennt werden müssen.

Aus letzterer scheidet sich später ein Teil Salz in undurchsichtigen, kugelförmigen Aggregaten aus, zum Teil trocknet sie glasig ein.

Nur das erstgenannte in klaren Krystallen abgeschiedene Salz ist einheitlich; es werden davon etwa 10 g erhalten.

I- β -Bisulfid-dibuttersäure.

Aus dem eben erwähnten gut krystallisierten Bariumsalze wurde durch Lösen in warmer verdünnter Salzsäure und Abkühlen die Säure erhalten und aus Wasser umkrystallisiert. Beim Umkrystallisieren vermeide man zu lange und zu starke Erwärmung, da die Säure sich dabei teilweise umzulagern scheint.

Die Säure bildet glänzende Blätter, die bei 117° schmelzen, ist in kaltem Wasser wenig (ca. 1:300), in heißem sowie in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton leicht löslich.

0.1522 g Sbst.: 0.2248 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 0.2826 g BaSO₄.

C₈H₁₄S₂O₄. Ber. C 40.29, H 5.92, S 26.92.

Gef. » 40.28, » 6.18, » 26.92.

0.1639 g Sbst. verbrauchten 13.52 ccm 0.1018*n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 119.1.

Das Kaliumsalz, (KO.CO.CH₂.CH.CH₃)₂S₂ + H₂O, bildet kugelförmige Aggregate, die aus kleinen Nadeln zusammengesetzt sind und an feuchter Luft zerfließen.

0.2079 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0110 g. Der Rückstand 0.1969 g gab 0.1076 g K₂SO₄.

K₂C₈H₁₂S₂O₄ + H₂O; H₂O. Ber. 5.42. Gef. 5.29.

K₂C₈H₁₂S₂O₄; K. » 24.87. » 24.52.

Das Bariumsalz, Ba(OCO.CH₂.CH.CH₃)₂S₂ + 2H₂O, bildet klare, dicke Tafeln oder abgestumpfte Pyramiden, die an trockener Luft verwittern. Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur ca. 5:100.

0,3108 g Sbst. verloren bei 105° 0,0276 g. Der Rückstand 0,2832 g gab 0,1774 g BaSO₄.

Ba C₈ H₁₂ S₂ O₄ + 2 H₂O; H₂O. Ber. 8.79. Gef. 8.88.

Ba C₈ H₁₂ S₂ O₄; Ba. » 36.77. » 36.86.

Versuch, die Säure in optisch-aktive Komponenten zu spalten.

1.2 g *l*-Phenäthylamin in etwas Wasser verteilt, wurde mit 1.2 g Säure neutralisiert. Als nunmehr zur Bildung des sauren Salzes noch 1.2 g Säure hinzugefügt wurde, schied sich in dem Maße, wie die Krystalle der letzteren verschwanden, ein zähes Öl ab, das zunächst keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Erst nachdem durch Abdunsten die wasserreichere Phase völlig verschwunden war, erstarrte die Masse krystallinisch. Durch Digerieren mit Aceton und Absaugen wurden die Krystalle isoliert. Sowohl die Krystalle wie der Abdampfückstand der Acetonlösung zeigten nach Lösung in Wasser eine geringfügige Linksdrehung, wie die Salze des *l*-Phenäthylamins mit optisch-inaktiven Säuren. Eine Spaltung der Säure war somit nicht nachzuweisen.

II-β-Bisulfid-dibuttersäure.

Die Mutterlauge, woraus das oben beschriebene, gut krystallisierte Bariumsalz sich möglichst vollständig ausgeschieden hatte, wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die niedergeschlagene, umkrystallisierte und getrocknete Säure wurde in Aceton gelöst und die Lösung mit ihrem 2—4-fachen Volumen Wasser versetzt. Im Laufe einiger Stunden krystallisiert hierbei ein Teil der gelösten Substanz, der auf dieselbe Weise ein paarmal umkrystallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg.

Es wurden so silberglänzende Schuppen erhalten, die bei 117—119° schmolzen.

Trotz des fast identischen Schmelzpunkts und der äußeren Ähnlichkeit ist die Säure von der vorhin beschriebenen verschieden, indem sie den Schmelzpunkt derselben erheblich erniedrigt.

0,2104 g Sbst.: 0,3132 g CO₂, 0,1168 g H₂O. — 0,1458 g Sbst.: 0,2825 g BaSO₄.

C₈ H₁₄ S₂ O₄. Ber. C 40.29, H 5.92, S 26.92.

Gef. » 40.60, » 6.21, » 26.63.

0,1576 g Sbst. verbrauchten 12,98 ccm 0,1018 *n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 119.3.

Das Kaliumsalz ist zerfließlich und wird meist als Effloreszenzen beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator erhalten, kann jedoch auch in flachen, strahlig gruppierten Nadeln erhalten werden.

0.1070 g Sbst. über Schwefelsäure getrocknet: 0.0584 g K_2SO_4 .

$K_2C_8H_{12}S_2O_4$. Ber. K 24.87. Gef. K 24.49.

Das Bariumsalz scheidet sich aus der Wasserlösung in weißen, kugligen Aggregaten aus.

0.2099 g Sbst.: 0.1299 g $BaSO_4$.

$BaC_8H_{12}S_2O_4$. Ber. Ba 36.77. Gef. Ba 36.42.

I- β -Sulfid-dibuttersäure, $(HOCO.CH_2.CH_2)_2S$.

CH

Eine Lösung von 3 g Kalilauge in 27 g Alkohol wurde in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die andere nachher zugesetzt. Als zu dieser alkoholischen Kaliumsulfidlösung 8 g β -Chlorbuttersäureäthylester zugesetzt wurden, entstand sofort ein Niederschlag von Chlorkalium. Nach 24 Stunden wurde auf dem Wasserbade eine Weile erwärmt und der entstandene Ester durch Zusatz von alkoholischem Kali verseift. Nach Zusatz von Wasser und Vertreibung des Alkohols wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und Chlorbarium hinzugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schlug sich das Bariumsalz der erwarteten Säure nieder. Dies wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat vom Bariumsulfat auf dem Wasserbade eingengt. Bei genügender Konzentration schied sich ein Öl ab, das nach dem Erkalten kristallisierte. Ausbeute ca. 3 g ziemlich reine Substanz.

Bei Versuchen, β -Brombuttersäureester statt des Chlorbuttersäureesters mit alkoholischem Kaliumsulfid umzusetzen, wurden zunächst die Ausbeuten spärlicher.

Erheblich bessere Ausbeuten wurden dagegen auch mit Brombuttersäureester erhalten als statt des Kaliumsulfids Kaliumsulfhydrat zur Umsetzung benutzt wurde, besonders wenn der Zusatz des letzteren während einer längeren Zeit ausgedehnt wurde. Als Beispiel mag folgender Versuch angeführt werden.

75 g Brombuttersäureäthylester wurden während 3 Tagen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge alkoholischem Sulfhydrat unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade versetzt. Im übrigen wurde, wie oben beschrieben, verfahren. Ausbeute: 45 g Bariumsalz, woraus 15 g durch Umkrystallisieren gereinigte Säure erhalten wurden.

Die auf oben beschriebene Weise erhaltene Säure bildet gut ausgebildete Prismen, die bei 84–85° schmelzen und in dem etwa doppelten Gewicht Wasser bei Zimmertemperatur löslich sind.

0.1520 g Sbst.: 0.2599 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.1882 g Sbst.: 0.2124 g $BaSO_4$.

$C_8H_{14}SO_4$. Ber. C 46.56, H 6.84, S 15.55.

Gef. » 46.63, » 7.14, » 15.50.

0.1782 g Sbst. verbrauchten 17.02 ccm 0.1018*n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 103.1. Gef. 102.9.

Das Bariumsalz, $\text{Ba}(\text{OCO}.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_2)_2\text{S}$, fällt als ein körniger Niederschlag bei der Neutralisation einer nicht zu verdünnten Lösung mit Baryt.

0.2070 g Sbst.: 0.1415 g BaSO_4 .

$\text{BaC}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4$. Ber. Ba 40.22. Gef. Ba 40.23.

II- β -Sulfid-dibuttersäure, $(\text{HOCO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2)_2\text{S}$.

CH

Die Lösung, woraus das Bariumsalz der I-Säure ausgefällt worden war, wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert und aus der Ätherlösung der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde mit Wasserdampf die vorhandene Crotonsäure möglichst abgetrieben. Die wäßrige Lösung wurde nochmals mit Äther extrahiert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte schlecht; durch Neutralisieren mit Baryt und Erwärmen wurde noch vorhandene I-Säure als Bariumsalz entfernt. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von Chlorcalcium und Erwärmen auf dem Wasserbade ein körniges Salz ausgeschieden, woraus die Säure durch Lösen in Salzsäure und Extrahieren mit Äther isoliert wurde. Es wurde zunächst ein Sirup erhalten, der im Exsiccator über Schwefelsäure langsam krystallisierte. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser und dann aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt.

Die Säure bildet lanzettförmige, glasglänzende Krystalle, die bei 62—64° schmelzen und in Wasser äußerst leicht löslich sind (in ca. $\frac{1}{3}$ von ihrem Gewicht).

0.1841 g Sbst.: 0.3136 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.2427 g Sbst.: 0.2654 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4$. Ber. C 46.56, H 6.84, S 15.55.

Gef. C 46.46, H 6.72, S 15.02.

0.1725 g Sbst. verbrauchten 16.35 ccm 0.1018*n*-Barytlösung.

Äqu.-Gew. Ber. 103.1. Gef. 103.6.

I- β -Sulfo-dibuttersäure, $(\text{HOCO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$.

CH

I- β -Sulfidibuttersäure wurde mit Soda neutralisiert und mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so lange diese noch schnell entfärbt wurde. Das Filtrat von Mangansuperoxyd wurde stark eingengt und mit Salzsäure versetzt. Hierbei fiel die β -Sulfodibuttersäure aus und wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Die Säure bildet dem Ansehen nach rhombische Tafeln, die bei 169.5—171° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.1727 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 0.1604 g BaSO₄.

C₈H₁₄SO₆. Ber. C 40.30, H 5.92, S 13.46.
Gef. » 40.41, » 5.81, » 13.37.

0.1915 g Sbst. verbrauchten 15.81 ccm 0.1018 *n*-Barytlösung.
Äqu.-Gew. Ber. 119.1. Gef. 119.0.

Das neutrale Kaliumsalz konnte nicht krystallisiert erhalten werden; die Lösung trocknete über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, die an der Luft feucht wurde. Auch das neutrale Bariumsalz trocknete zu einer glasigen Masse ein, die jedoch luftbeständig war.

Das saure Kaliumsalz,



ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert in blättrigen Krusten.

0.3823 g Sbst.: 0.1201 g K₂SO₄.

K C₈H₁₂SO₆. Ber. K 14.15. Gef. K 14.10.

0.3763 g Sbst. verbrauchten 13.41 ccm 0.1018 *n*-Barytlösung.
Äqu.-Gew. Ber. 276.3. Gef. 275.6.

Die Untersuchung wird von dem einen von uns fortgesetzt.

156. Hjalmar Johansson: Über β -Butyrolacton.

(Eingegangen am 28. Juni 1915.)

Bis jetzt sind nur wenige β -Lactone bekannt¹⁾ und, obgleich man sie bei mehreren Reaktionen als Zwischenprodukte angenommen hat, scheint es, daß man sie im allgemeinen als zu unbeständig angesehen hat, um sie unter nicht besonders günstigen Umständen isolieren zu können. In Zusammenhang mit einer Untersuchung, über welche oben eine erste Mitteilung publiziert wurde²⁾, schien es mir angemessen, die Umwandlungen der β -brombuttersauren Salze in wäßrigen Lösungen etwas näher zu studieren. Es zeigte sich dabei, daß die Bromabspaltung aus dem Natriumsalz in neutraler Lösung eine Reaktion erster Ordnung ist, und daß die Bromion-Konzentration sehr viel schneller als die Acidität zunimmt. Dieser Reaktionsverlauf wird

¹⁾ A. Einhorn und Mitarbeiter, B. 16, 2208 und 3001 [1883]; 17, 595 und 2015 [1884]; 23, 2876 [1890]; A. 246, 160 [1888]; A. Baeyer und V. Villiger, B. 30, 1954 [1897]; Fr. Fichter und S. Hirsch, B. 33, 3270 [1900]; G. Komppa, B. 35, 534 [1902]; A. Meldrum, Soc. 93, 598 [1908]; E. Ott, A. 401, 159 [1913].

²⁾ J. M. Lovén und H. Johansson, B. 48, 1254 [1915].