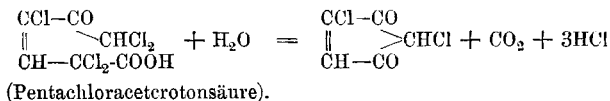
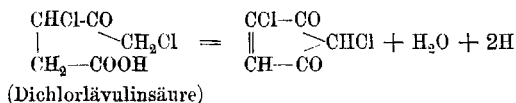


5) Dichlorlävulinsäure verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure analog der Dibromlävulinsäure; sie geht in ein Dichlordiketo-R-penten über, welches sich als identisch erweist mit dem bereits von Zincke⁷⁾ aus Pentachloracetrotonsäure dargestellten R-Pentenderivat.

Ich stelle die beiden Umsetzungsgleichungen hier zusammen:



Hieraus ergibt sich, dass auch die aus Dibromlävulinsäure und die nach Zincke's Reaction aus δ -Ketonsäuren dargestellten Verbindungen derselben Classe angehören, ein weiterer Beweis für die Richtigkeit von Zincke's Auffassung.

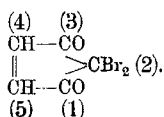
Experimenteller Theil;

von *Ludwig Wolff* und *Fritz Rüdel*.

I. Darstellung der Dibromdiketo-R-pentene.

Beim Erwärmen von Dibromlävulinsäure mit rauchender Schwefelsäure bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und bisweilen auch von Brom gewöhnlich ein Gemisch der beiden Verbindungen, von denen je nach der Stärke der Schwefelsäure bald die eine, bald die andere als Hauptproduct auftritt. Bei Verwendung einer Säure mit relativ hohem Anhydridgehalt entsteht hauptsächlich die bei 137° schmelzende Verbindung, bei Benutzung einer schwach rauchenden Säure dagegen vorwiegend das Isomere vom Schmelzp. 99°. Letzteres wird fast ausschliesslich gebildet, wenn reine concentrirte Schwefelsäure auf Dibromlävulinsäure in der Wärme einwirkt, doch lässt die Ausbeute zu wünschen übrig.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 517.

2,2-Dibrom-1,3-diketo-R-penten,

Zu seiner Darstellung übergiesst man je 20 g Dibromlävulinsäure mit 120 g einer Mischung von etwa einem Theil rauchender Säure (spec. Gew. 1,96 bei 30°) und drei Theilen gewöhnlicher Nordhäuser Schwefelsäure und erhitzt die Lösung 20 Minuten in kochendem Wasser. Man trägt das Reactionsproduct in Eiswasser ein, saugt von den in krystallinischem Zustande ausgeschiedenen, meist gelb gefärbten R-Penten ab⁸⁾ und destillirt letztere mit Wasserdämpfen über, wodurch sie in Form vollkommen weisser Nadeln zu erhalten sind, deren Schmelzpunkt bei 110—130° liegt. 100 g Dibromlävulinsäure gaben 50—55 g des übergetriebenen Productes, und daraus können ohne grosse Mühe durch Krystallisation aus der vierfachen Menge heissen Alkohols etwa 40 g der reinen Verbindung gewonnen werden.

Zu den folgenden Bestimmungen wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,3005 g gaben 0,2593 CO₂ und 0,0241 H₂O.

0,2359 g „ 0,3479 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₂ O ₂ Br ₂	
C	23,62	23,53
H	0,78	0,89
Br	62,99	62,75

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

I. 0,4750 g gaben in 15,32 g Benzol eine Depression von 0,63°.

II. 0,4750 g „ „ 29,31 g Benzol „ „ „ 0,34°.

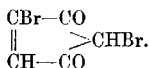
Berechnet für	Gefunden	
C ₅ H ₂ O ₂ Br ₂	I.	II.
254	241	234

⁸⁾ Die Mutterlauge enthält ausser dem Seite 196 erwähnten Hydroxyd noch eine bis jetzt nicht isolirte Verbindung, welche sich bei Zusatz von Natronlauge intensiv roth färbt.

Die Verbindung krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 137°; beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung kommt sie in rechtwinkligen Tafeln heraus. Sie löst sich ziemlich leicht in Aether und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer in kaltem Ligroin und Wasser. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie in Nadeln, ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig und besitzt einen eigenartigen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch. In Lösung auf die Haut gebracht verursacht die Verbindung Blasenbildung. Sie wird von Ammoniak, Sodalösung oder Natronlauge langsam mit gelber bis brauner Farbe aufgenommen und dabei vollkommen zersetzt.

Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder salzsaures Hydroxylamin wirken kaum ein; Anilin, Phenylhydrazin, freies Hydroxylamin veranlassen die Bildung amorpher Producte, die nicht untersucht wurden. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 150° wird sie in ölige, harzige Körper verwandelt.

2,4-Dibrom-1,3-diketo-R-penten,



Je 20 g Dibromlävulinsäure werden mit 80 g concentrirter Schwefelsäure, oder besser mit 80 g einer Mischung von gleichen Theilen concentrirte Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl 20 Minuten in kochendem Wasser erhitzt. Beim Eingiessen der Lösung in Eiswasser fällt das R-Penten als braungefärbte, schmierige Masse aus, die von der Mutterlauge befreit und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wird. Die übergetriebene, weisse Krystallmasse (Schmelzp. 70—90°) muss so lange aus der drei- bis vierfachen Menge heissen Alkohols umkrystallisirt werden, bis ihr Schmelzpunkt bei 98—99° liegt.

Aus 100 g Dibromlävulinsäure erhält man gewöhnlich 45 bis 50 g überdestillirtes Product, aus dem bei Aufarbeitung der Mutterlaugen etwa 20 g der reinen Verbindung zu gewinnen sind.

Aus den folgenden Bestimmungen geht hervor, dass der Körper mit dem zuvor beschriebenen Dibromdiketo-R-penten metamer ist.

0,2944 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2551 CO₂ und 0,0237 H₂O.

0,1815 g gaben 0,2689 AgBr.

	Berechnet für C ₅ H ₂ O ₂ Br ₂	Gefunden
C	23,62	23,63
H	0,78	0,88
Br	62,99	63,03

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3386 g gaben in 20,25 g Eisessig eine Depression von 0,275°.

	Berechnet für C ₅ H ₂ O ₂ Br ₂	Gefunden
	254	236

In völlig reinem Zustande bildet das Dibromdiketo-R-penten weisse Nadeln, die bei 98,5—99° schmelzen; es hat mit der isomeren Verbindung ausserordentlich viel Aehnlichkeit im Geruch, Verhalten gegen Ammoniak, Soda u. s. w., nur ist es in den gebräuchlichen Solventien durchweg etwas leichter löslich und mit Wasserdämpfen auch leichter flüchtig als diese.

Wie zu erwarten war, verhält es sich gegen o-Phenylendiamin analog dem von Zincke und Fuchs⁹⁾ untersuchten Dichlordiketo R-penten. Die alkoholische Lösung nimmt beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin rothe Farbe an und lässt auf Zusatz von Wasser gelbe Nadeln des Condensationsproductes ausfallen, welche beim Umkrystallisiren aus viel heissem Benzol sich in rothe Nadeln verwandeln; letztere lassen sich durch heissen verdünnten Alkohol wieder in die gelben Formen überführen. Beide Modificationen sintern bei 160° und gehen bei etwa 180° unter Zersetzung in die Höhe.

Versuche, die Bromatome durch Wasserstoff zu ersetzen, haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 518.

Bei der Reindarstellung der Verbindungen durch Krystallisation werden bald Gemische erhalten (Schmelzp. $70-85^{\circ}$), welche auch bei Zuhülfenahme der verschiedensten Lösungsmittel sich kaum weiter zerlegen lassen. Wir glaubten deshalb anfänglich, dass noch ein drittes Isomeres vorliege und erblickten ein solches in einem Product, welches nach oftmaligem Umkrystallisiren constant bei $83-84^{\circ}$ schmolz und bei der Analyse Werthe gab, welche ebenfalls mit den von der Formel $C_5H_2O_2Br_2$ geforderten gut übereinstimmten. Erst in Folge der weiteren Untersuchung erkannten wir in ihm ein Gemisch der beiden Dibromdiketo-R-pentene, und an künstlich hergestellten Mischungen der reinen Verbindungen konnten wir ebenfalls ziemlich scharfe Schmelzpunkte innerhalb 82° und 87° beobachten.

II. 2,4-Dichlor-1,3-diketo-R-penten aus Dichlorlävulinsäure.

Die zu dem Versuche verwendete Dichlorlävulinsäure wurde durch Einleiten von Chlor in eine auf 40° erwärmte Lösung von Lävulinsäure im gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure dargestellt. Das Reactionsproduct, welches aus zwei Schichten bestand, gab nach dem Verdünnen mit Wasser an Aether die Säure in Form eines Syrups ab, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die Lösung von 20 g des Syrups in 80 g concentrirter Schwefelsäure wurde 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, sodann mit Eiswasser vermischt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein farbloses Oel überging, das bald zu Nadeln erstarrte. Letztere wurden abgepresst und aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Lange, weisse Nadeln, welche bei 88° schmolzen und die erwartete Zusammensetzung $C_5H_2O_2Cl_2$ besaßen.

0,2824 g gaben 0,3746 CO_2 und 0,0315 H_2O .

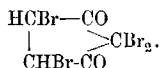
0,2008 g „ 0,3494 AgCl.

	Berechnet für $C_5H_2O_2Cl_2$	Gefunden
C	36,36	36,17
H	1,21	1,23
Cl	43,03	43,04

Dieser Körper erwies sich nach seinen Eigenschaften und nach seinem Verhalten gegen o-Phenylendiamin als identisch mit dem Dichlordiketo-R-penten, welches Zincke und Fuchs¹⁰⁾ aus der ungesättigten δ -Ketonsäure $C_6H_3Cl_5O_3$ gewonnen haben. Nach Zincke und Fuchs liegt der Schmelzpunkt bei 89°.

III. Verhalten der Dibromdiketo-R-pentene gegen Brom.

2,2,4,5-Tetrabromdiketopentamethylen,



Brom wirkt auf das in der achtfachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendirte R-Penten im Dunkeln nicht ein; im zerstreuten Tageslichte geht die Addition ziemlich rasch von statten, doch wird die zur Bildung eines Dibromadditionsproductes nöthige Menge Brom nicht völlig aufgebraucht.

Die Lösung enthält etwas Bromwasserstoff und hinterlässt beim Verdampfen weisse Nadeln, welche aus Aether-Ligroin in Form von Prismen krystallisiren.

Die Bildung eines isomeren Körpers konnte nicht beobachtet werden. Zufolge der Analyse liegt das Dibromadditionsproduct vor.

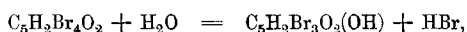
0,3198 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1689 CO_2 und 0,0154 H_2O .

0,1906 g gaben 0,3475 AgBr.

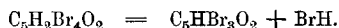
	Berechnet für $C_5H_2O_2Br_4$	Gefunden
C	14,49	14,41
H	0,48	0,58
Br	77,29	77,54

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 517.

Die Verbindung schmilzt bei 83° , löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Lignoïn und Wasser; aus heissem Lignoïn krystallisirt sie in Nadeln. Brom, in Schwefelkohlenstofflösung, wirkt auch in der Wärme nicht weiter ein, Soda, Ammoniak, Natronlauge verursachen tiefgreifende Zersetzungen. Bei dem Versuche, das Bromid aus heisser verdünnter Essigsäure umzukrystallisiren, beobachteten wir die Bildung zweier neuer, schön krystallisirender Verbindungen mit den Schmelzp. 146° und 120° und fanden, dass erstere im Sinne der Gleichung

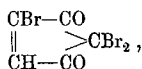


letztere in Folge Austritts eines Moleküls Bromwasserstoff gebildet wird:



Die letztgenannte Umsetzung verläuft quantitativ, wenn man das Bromid (ein Molekül) mit essigsaurem Natrium (zwei Moleküle) in alkoholischer Lösung einige Minuten gelinde erwärmt; Wasser fällt aus der Lösung die neue Verbindung, das

2,2,4-Tribromdiketo-R-penten,



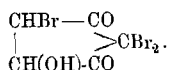
aus. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in atlasglänzenden Blättchen, aus heissem Lignoïn in Nadeln und schmilzt bei 120° . Es löst sich leicht in Chloroform, Benzol, weniger leicht in Alkohol und Aether, schwer in Lignoïn und Wasser. Von warmer Sodalösung wird es mit rother Farbe aufgenommen und völlig zersetzt.

0,2794 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1834 CO_2 und 0,0098 H_2O .

0,1987 g gaben 0,3364 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{HBr}_3\text{O}_2$	Gefunden
C	18,01	17,89
H	0,30	0,39
Br	72,07	72,02

2,2,4-Tribrom-5-hydroxydiketopentamethylen,



Wenn man das Tetrabromid mit 90procentiger Essigsäure $\frac{3}{4}$ Stunden in kochendem Wasser erhitzt und dann die Lösung stark abkühlt, so fällt die soeben beschriebene Verbindung (120°) aus; dem mit Wasser verdünnten Filtrat kann man mittelst Aether die neue Verbindung entziehen, welche beim Verdunsten des Aethers und der Essigsäure krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin in Form glänzender Prismen vom Schmelzp. 146° erhalten wird. Zuzolge der Analyse ist sie durch Austausch eines Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden.

0,2667 g gaben 0,1659 CO_2 und 0,0216 H_2O .

0,2085 g „ 0,3350 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3$	
C	17,09	16,95
H	0,85	0,90
Br	68,37	68,39

Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, ziemlich leicht in Chloroform, weniger in Benzol, Ligroin und Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer; Aetzkalkien und Ammoniak lösen ihn mit rothbrauner Farbe auf und bewirken Zersetzung.

Die Verbindung hat schwach saure Eigenschaften und wird von kalter Sodalösung ziemlich rasch aufgenommen, wobei die Lösung eine tief grüne Farbe annimmt; nach kurzem Stehen tritt ein Farbumschlag zu rothbraun ein, welcher durch eine tief eingreifende Zersetzung veranlasst wird. Aus der grünen Lösung scheidet Salzsäure die ursprüngliche Verbindung unverändert ab (Schmelzp. 146°), wie aus der folgenden Analyse hervorgeht.

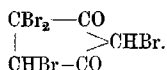
0,3355 g gaben 0,2071 CO_2 und 0,0271 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_3$	
C	17,09	16,84
H	0,85	0,89

Der Frage, ob die Salzbildung von einer Wasseraufnahme — Sprengung des Ringes — begleitet sei, konnte leider wegen der leichten Zersetzlichkeit der Salze experimentell nicht näher getreten werden. Erwähnenswerth ist vielleicht noch, dass die mit Eis gut gekühlte grüne Lösung auch bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Essigsäure die unveränderte Verbindung ausfallen lässt.

Dieses Hydroxyd (Schmelzp. 146°) findet sich auch in der schwefelsauren Mutterlauge vor, welche man bei der Darstellung der beiden R-Pentenderivate aus Dibromlävulinsäure erhält. (Vergl. Anmerk. 8.)

2,4,4,5-Tetrabromdiketopentamethylen,



Es entsteht aus dem 2,4-Dibromdiketo-R-penten und Brom und unterscheidet sich von dem schon beschriebenen isomeren Dibromadditionsproducte besonders durch die Art der Krystallisation und grössere Widerstandsfähigkeit chemischen Eingriffen gegenüber. Es krystallisirt aus Aether-Ligroïn oder verdünnter warmer Essigsäure in Blättchen oder Tafeln von rhombischem Habitus, aus heissem Ligroïn in langen Nadeln, welche gewöhnlich bei $83-84^{\circ}$ schmelzen. Durch fortgesetztes Umkrystallisiren der Verbindung lässt sich ihr Schmelzpunkt auf 87° erhöhen.

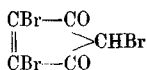
0,3179 g gaben 0,1661 CO_2 und 0,0160 H_2O .

0,2105 g „ 0,3822 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_2$	
C	14,49	14,25
H	0,48	0,57
Br	77,29	77,24

Sie löst sich leicht in Aether und Chloroform, weniger in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser und Ligroïn. Beim Kochen mit Holzgeist tauscht sie ein Bromatom gegen Methoxyl aus; beim Erwärmen mit alkoholischer Natriumacetatlösung

giebt sie ein Molekül Bromwasserstoff ab, und es entsteht ein mit dem früher beschriebenen Tribromdiketo-R-penten (Schmelzpunkt 120°) isomerer Körper, dem nur die Constitution



zukommen kann.

Dieses symmetrische 2,4,5-Tribromdiketo-R-penten krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Nadeln, schmilzt bei 116,5° und verhält sich sonst wie die isomere Verbindung.

0,3119 g gaben 0,2045 CO₂ und 0,0109 H₂O.

0,2194 g „ 0,3728 AgBr.

	Berechnet für C ₅ HBr ₃ O ₂	Gefunden
C	18,01	17,88
H	0,30	0,38
Br	72,07	72,29

Dieses Tribromid erhielten wir auch bei unseren Versuchen, das Dibromdiketo-R-penten (Schmelzp. 99°) unter dem Einflusse rauchender Schwefelsäure in das hochschmelzende Isomere umzuwandeln. —

Wie bereits erwähnt wurde, geht das Tetrabromid beim Kochen mit Methylalkohol in die Monomethoxyverbindung über. Sie krystallisiert aus Ligroin in Form prismatischer Krystalle, welche bei 126° schmelzen, sich leicht in Chloroform, Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin lösen.

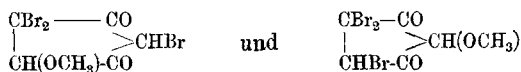
I. 0,3052 g gaben 0,2191 CO₂ und 0,0382 H₂O.

II. 0,2083 g „ 0,3220 AgBr.

III. 0,2086 g „ 0,3228 AgBr.

	Berechnet für C ₆ H ₅ Br ₃ O ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	19,72	19,57	—	—
H	1,37	1,39	—	—
Br	65,75	—	65,77	65,82

Für die Verbindung kommen die Formeln



in Betracht.

IV. Oxydation des 2,2-Dibromdiketo-R-pentens mit Salpetersäure.

Bei der Oxydation dieses R-Pentenderivates (Schmelzp. 137°) mit verdünnter Salpetersäure (ein Theil concentrirter Säure und zwei Theile Wasser) entstehen neben etwas Oxalsäure: Dibromdinitromethan, Fumarsäure und Tribromacetacrylsäure.

Je 6 g der Verbindung wurden mit 72 g verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis das am Boden ausgeschiedene Oel beim Erkalten nicht mehr erstarrte (zwei bis drei Stunden). Das Oel wurde sodann von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, etwas gewaschen und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es zeigte alle charakteristischen Eigenschaften des Dibromdinitromethans, erstarrte bei niedriger Temperatur und liess sich in das Kaliumsalz¹¹⁾ des Bromdinitromethans überführen, das analysirt wurde.

0,2194 g gaben 0,0848 K₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	CBrK(NO ₂) ₂	
K	17,49	17,32

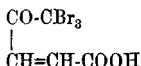
Die vom Dinitrodibrommethan befreite und über Kalk im Vacuum etwas eingedunstete Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdampfen desselben blieb eine Krystallmasse zurück, welche mit warmem Chloroform extrahirt wurde. Ungelöst blieb eine krystallinische Säure, deren Verhalten keinen Zweifel liess, dass Fumarsäure vorlag. Sie wurde zur Analyse wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,2581 g gaben 0,3905 CO₂ und 0,0872 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₄ O ₄	
C	41,38	41,26
H	3,45	3,75

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2218.

Tribromacetaerylsäure,



Die Säure ist in dem Chloroformauszuge enthalten und konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Chloroform von etwas Fumarsäure und unveränderter Verbindung getrennt werden.

Die Säure bildet weisse Nadelchen, die bei 149° zu sintern beginnen und bei 153—154°, bei raschem Erhitzen bei 156° schmelzen. Sie löst sich leicht in Aether, ziemlich schwer in kaltem Chloroform, Benzol und Wasser, leicht hingegen beim Erwärmen.

0,2594 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1604 CO₂ und 0,0197 H₂O.

0,2022 g gaben 0,3264 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₃ Br ₃ O ₃	
C	17,09	16,85
H	0,85	0,85
Br	68,37	68,69

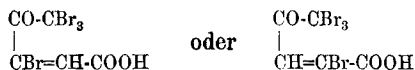
Die wässrige Lösung reagirt sauer und zersetzt kohlensaures Natrium; mit der Salzbildung findet sofort eine Spaltung in Bromoform und Maleinsäure statt. Sie verhält sich also analog der Trichloracetaerylsäure, welche nach Kekulé und Strecker¹²⁾ in alkalischer Lösung in Chloroform und Maleinsäure zerfällt.

Das bei der Zersetzung der Tribromacetaerylsäure mit Sodalösung gebildete Bromoform wurde abdestillirt und an seinem Verhalten erkannt (Schmelzp. 9°). Dem Destillationsrückstande konnte nach dem Ansäuern mittelst Aether eine in Wasser leicht lösliche Säure entzogen werden, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether-Chloroform bei 132° schmolz und auch die übrigen Eigenschaften der Maleinsäure besass. Sie liess sich durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure in

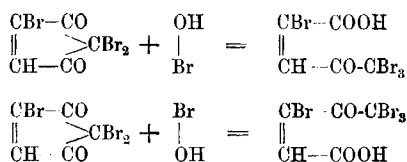
¹²⁾ Diese Annalen **223**, 184.

Fumarsäure überführen und gab, in wässriger Lösung mit überschüssigem Barytwasser versetzt, einen aus silberglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag.

Tetrabromacetacrylsäure,



bildet sich in kleiner Menge bei der Einwirkung von unterbromiger Säure auf das 2,2-Dibromdiketo-R-penten oder beim Kochen des 2,2,4-Tribromdiketo-R-pentens mit verdünnter Salpetersäure. In beiden Fällen hat man es mit der gleichen Reaction zu thun, da das Dibromid in das Tribromid übergeht. Die Aufspaltung des Ringes kann an zwei Stellen erfolgen:



Die Annahme, dass nicht unterbromige Säure, sondern Brom angelagert werde, dass also zuerst das Tetrabromacetacrylsäurebromid entstehe, ist auf Grund einiger in dieser Richtung angestellter Versuche sehr unwahrscheinlich.

Zu einer Lösung des 2,2-Dibromdiketo-R-pentens in acht Theilen Eisessig wurde langsam eine verdünnte Lösung von unterbromigsaurem Natrium gefügt und schliesslich kurze Zeit gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Wasser schied sich das intermediär entstehende Tribromdiketo-R-penten (Schmelzpunkt 120°) ab, und das Filtrat gab beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren ein dickes Oel, welches beim Stehen im Vacuum über Kalk krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt; die Analyse, das Verhalten und die Bildungsweise dieser Verbindung lassen erkennen, dass Tetrabromacetacrylsäure vorliegt.

0,1918 g gaben 0,0963 CO₂ und 0,0088 H₂O.

0,2019 g gaben 0,3542 AgBr.

	Berechnet für $C_5H_9Br_4O_3$	Gefunden
C	13,95	13,69
H	0,46	0,47
Br	74,42	74,64

Sie löst sich leicht in Aether, etwas weniger leicht in kaltem Chloroform, Benzol und Wasser. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Prismen oder Nadeln, welche bei 158° sintern und bei 160° schmelzen. Durch kalte Sodalösung wird sie leicht in Lösung gebracht und zugleich unter Bildung von Bromoform zersetzt.

V. Oxydation des 2,4-Dibromdiketo-R-pentens mit Salpetersäure.

Ein Theil der Verbindung wurde mit 40 Theilen 16 procentiger Salpetersäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein Oel aus, das mit Brompikrin identificirt werden konnte. Beim Ausschütteln der von Brompikrin befreiten salpetersauren Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren im luftverdünnten Raume hinterblieb eine weisse Krystallmasse, in der Bromfumarsäure, Oxalsäure und eine bromhaltige Nitroverbindung aufgefunden wurden. Letztere liess sich dank ihrer Löslichkeit in Chloroform von den beiden schwer löslichen Säuren trennen.

Brompikrin. Das Oel wurde mit Natronlauge (1 NaOH auf 3 H_2O) gewaschen, sodann mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet.

0,2039 g gaben 0,3882 AgBr.

0,4294 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Berechnet für CBr_3NO_2	Gefunden
Br	80,53	81,01
N	4,69	4,83

Das Oel erstarrte bei niedriger Temperatur; auffallender Weise¹³⁾ ging es beim Schütteln mit sehr concentrirter Kali-

¹³⁾ Vergl. Tscherniak, diese Annalen **180**, 133.

lange in Lösung, während ein gelbes, explosives Kaliumsalz sich abschied.

Zum Vergleich haben wir uns Brompikrin nach dem bekannten Verfahren aus Pikrinsäure dargestellt und sein Verhalten gegen sehr concentrirte Kalilauge untersucht. Zur Reinigung wurde es zunächst mit 30 procentiger Kalilösung öfters durchgeschüttelt, mit Wasserdämpfen überdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt. Es ging bei 71—72° unter 10 mm Druck über und zeigte den richtigen Schmelzp. 10—10,5°. Durch eine Stickstoffbestimmung überzeugten wir uns von der Reinheit des Materials. (Gef. N = 4,61.)

Brompikrin wird, entgegen der bisherigen Annahme, beim Schütteln mit Kalilösung (1 Theil Kali auf 1,5 Theile Wasser) langsam gelöst und zersetzt. Eine Kalilösung, aus gleichen Theilen Kali und Wasser bereitet, wirkt leicht, und wenn nicht rechtzeitig für Abkühlung gesorgt wird, sehr heftig ein unter Bildung eines gelben Salzes, das gemischt mit Bromkalium ausfällt. Das Salz löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt daraus in gelben Prismen, welche beim Erhitzen explodiren. Vermuthlich liegt Bromnitromethankalium vor. Aus Jodkaliumlösung oder Jodwasserstoffsäure setzt Brompikrin, analog dem Dibromdinitromethan¹⁴⁾, Jod in Freiheit; benutzt man eine alkoholische Jodkaliumlösung, so scheidet sich ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz ab, das sich in warmem Wasser leicht löst und beim Erhitzen unter starkem Knall zersetzt. Wir haben diese Salze nicht näher untersucht.

A. In Chloroform nicht löslicher Theil. Bromfumarsäure.

Zur Trennung der Bromfumarsäure von Oxalsäure, welche beim Ausziehen der oben erwähnten Krystallmasse mit Chloroform ungelöst bleiben, wurde ihre wässrige Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit Chlorcalcium versetzt; das Filtrat

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2219.

des Niederschlags¹⁵⁾ gab, nach dem Ansäuern an Aether, weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Chloroform bei 177—178° schmolzen¹⁶⁾ und folgende für Bromfumarsäure passende Werthe gaben.

0,2698 g gaben 0,2428 CO₂ und 0,0473 H₂O.

0,2577 g „ 0,2475 AgBr.

	Berechnet für C ₄ H ₃ BrO ₄	Gefunden
C	24,61	24,53
H	1,53	1,92
Br	41,02	40,86

Aus der Mutterlauge kamen Krystalle heraus, welche nach weiterem Umkrystallisiren bei 120—130° schmolzen und wahrscheinlich Brommaleinsäure waren.

B. In Chloroform löslicher Theil.

Die Chloroformlösung hinterliess beim Eindunsten im Vacuum eine krystallinische Verbindung, deren Zusammensetzung wir leider nicht zu ermitteln vermochten. In Lösung ist sie recht beständig, die Krystalle dagegen sind auch bei niedriger Temperatur in anhaltender Zersetzung begriffen, welche sich bis zur Explosion steigern kann. Der Körper löst sich leicht in Wasser, Aether, Chloroform und warmem Ligroin und krystallisirt bei rascher Abkühlung der Ligroinlösung in gelben Nadelchen, welche sich bei etwa 70° rapid zersetzen. Natronlauge wirkt äusserst heftig ein, kochendes Wasser veranlasst die Bildung eines Oeles, welches den Geruch des Brompikrins hat.

Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, aus denen sich eine Formel nicht berechnen lässt.

¹⁵⁾ Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure hatte die Eigenschaften der Oxalsäure; Schmelzp. 100° bezw. 190°.

¹⁶⁾ Nach Fittig und Petri (diese Annalen **195**, 63) liegt der Schmelzpunkt der Bromfumarsäure bei 177—178°; Michael (Journ. f. pract. Chem. **52**, 301) findet ihn bei 185—186°.

0,2650 g gaben 0,0789 CO₂ und 0,0241 H₂O.

0,1762 g „ 0,1967 AgBr.

0,1500 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Gefunden
C	8,11
H	1,00
Br	47,50
N	9,95

βδ-Dibromlävulinsäureanhydrid,

bildet sich bei halbstündigem Erhitzen gleicher Theile Dibromlävulinsäure und Essigsäureanhydrid in kochendem Wasser. Man destillirt die Essigsäure bei 100° im luftverdünnten Raume ab, fügt dem Rückstande das dreifache Volumen Aether bei und saugt von der ausgeschiedenen Krystallmasse scharf ab. Dieselbe wird wiederholt mit Aether extrahirt und schliesslich aus heissem, wasserfreiem Benzol umkrystallisirt.

I. 0,2527 g gaben 0,2125 CO₂ und 0,0470 H₂O.

II. 0,2403 g „ 0,3416 AgBr.

III. 0,2233 g „ 0,3178 AgBr.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ Br ₄ O ₆	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	22,64	22,91	—	—
H	1,88	2,05	—	—
Br	60,37	—	60,47	60,54

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln, welche nicht ganz scharf bei 138° schmelzen; kleine, durch die Analyse nicht erkennbare Verunreinigungen vermögen den Schmelzpunkt um 5—10° herabzudrücken. Sie löst sich sehr schwer in Aether, Alkohol und Wasser, etwas leichter in heissem Benzol oder Chloroform. Gegen kaltes Wasser ist sie auffallend beständig, wird aber durch kochendes Wasser in die Dibromlävulinsäure zurückverwandelt; gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure verhält sie sich wie Dibromlävulinsäure.

Das Dibromlävulinsäureanhydrid lässt sich durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein öliges, neutrales Product überführen, das natürlich auch direct aus Dibromlävulin-

säure mittelst Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten werden kann. Wir haben diesen Körper, vermuthlich Acetyldibromlävulinsäure, nicht näher untersucht und können nur angeben, dass er sich leicht in Essigsäure und Dibromlävulinsäure spalten lässt und beim Erhitzen auf $160-170^{\circ}$ neben schmierigen Producten eine kleine Menge einer krystallinischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, neutralen Verbindung liefert, welche wahrscheinlich ein Derivat des Pentamethylens ist. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus mit Wasser verdünntem Aceton bei 87° . Bei der Analyse wurden folgende, für ein Tribromdiketopentamethylen $C_5H_3Br_3O_2$ stimmende Werthe erhalten.

0,2792 g gaben 0,1864 CO_2 und 0,0232 H_2O .

0,2067 g „ 0,3503 AgBr.

	Berechnet für $C_5H_3Br_3O_2$	Gefunden
C	17,91	18,19
H	0,89	0,93
Br	71,64	72,11

Auch die Di- und Tribromlävulinsäure verwandeln sich beim Erhitzen auf 180° in neutrale, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, krystallinische Körper, welche mit den beschriebenen C_5 -Ringverbindungen grosse Aehnlichkeit haben. Leider ist die Ausbeute an diesen Producten so gering, dass von einer Untersuchung Abstand genommen werden musste.
