

stallinisch wird. (Pt Berechnet für $(C_{10}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ 29.90 Gefunden 27.52 pCt.) Es lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisieren.

Eine salzsaure Lösung der Basis scheidet auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron Oeltropfen wahrscheinlich einer Nitrosoverbindung aus. Durch Permanganat in alkalischer Lösung wird die Basis leicht oxydirt. Da ich nur kleine Mengen Substanz hatte, wurden keine Versuche, um die Beziehung zur Chinolingruppe experimentell zu prüfen, angestellt, indessen wird die Untersuchung weiter fortgesetzt.

167. Carl Hell: Ueber eine neue Bromirungsmethode organischer Säuren.

(Eingegangen am 4. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem vorigen Hefte dieser Berichte (S. 637) erschienene Notiz von Hrn. G. Schacherl: „Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Monobrom- und Dibrombernsteinsäure“ veranlasst mich, auch meinerseits ein Verfahren zur Bromirung von Säuren mitzuthemen, welches ich schon vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. Gantter zunächst für die Darstellung bromirter Korksäuren ausgebildet habe, das aber auch nach unseren bisherigen Beobachtungen bei der Bromirung der Bernsteinsäure von den schönsten Erfolgen begleitet war.

Ich hätte es zwar vorgezogen, das neue Verfahren im Zusammenhange mit der Beschreibung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens der bis jetzt noch nicht im reinen Zustande bekannten Mono- und Dibromkorksäure zu erwähnen, wenn nicht eben jene Schacherl'sche Notiz mir die Möglichkeit einer anderweitigen Inangriffnahme dieses Gegenstandes nahe gelegt und zu einer rascheren Publikation aufgefordert hätte.

Ich glaube, zu einer solchen Wahrung etwaiger Prioritätsansprüche um so mehr berechtigt zu sein, als das neue Verfahren nicht dem Zufalle, sondern mühevollen Vorarbeiten seine Entstehung verdankt. Es stützt sich nämlich dasselbe auf die Untersuchungen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Urech über Substitutionsgeschwindigkeiten des Broms veröffentlicht habe und welche dann von demselben auf meine Veranlassung noch weiter ausgedehnt worden sind. Wie diese bis jetzt anscheinend nur wenig beachteten Versuche ergeben haben, besteht zwischen der Substituierbarkeit der Säurehydrate und ihrer Anhydride oder Bromide, bezw. Chloride durch Brom ein himmelweiter Unterschied. Während z. B. das Essigsäurehydrat mit Brom tagelang im Wasserbade erhitzt werden muss, bis die Substi-

tution in einem erheblichen Grade durchgeführt ist, wird das Anhydrid und Bromid desselben von Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und bei 100° ist schon nach kurzer Zeit die Substitution eine vollständige. Ganz ähnliche Erscheinungen ergaben sich auch für die Bernsteinsäure. Im trockenen Zustande wird dieselbe bei der Wasserbadhitze so gut wie gar nicht von dem Brom angegriffen, und auch in wässriger Lösung ist selbst nach tagelangem Erhitzen bei 100° die Substitution sehr unvollständig, dagegen wird ihr Anhydrid und Bromid schon in wenigen Stunden vollständig substituirt. Es handelte sich daher für uns darum, das Säurehydrat in passender Weise in das Anhydrid, bezw. Bromid, überzuführen, um den Bromirungsakt zu beschleunigen und zu erleichtern.

Bei dem von Gantter und mir zur Bromirung der Bernsteinsäure und ihrer Homologen angewandten Verfahren, bezüglich dessen Einzelheiten ich auf eine demnächst erscheinende gemeinsame Publication verweise, erreichen wir dies folgendermassen: Die feingepulverte und getrocknete Säure wird mit soviel amorphem Phosphor¹⁾ zusammengebracht, als die zur Ueberführung in das Säurebromid nöthige Menge Phosphorbromid erfordert, wobei man zur Berechnung die Gleichung: $2 C_n H_{2n} (COOH)_2 + PBr_5 = C_n H_{2n} (COBr)_2 + PO(OH)_3 + HBr$ zu Grunde legt; dann wird das Brom natürlich auch wieder in einer dem zu bildenden Phosphorbromid entsprechend vermehrten Menge langsam hinzugetröpfelt und hierauf im verschlossenen Gefäss einige Stunden im Wasserbad erwärmt, bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Es hat sich herausgestellt, dass auch die Hälfte des der obigen Gleichung entsprechenden Phosphors genügt, um die Substitution im Wasserbade zu vollenden; ja, es scheint als ob die Phosphormenge von wesentlichem Einfluss auf die Anzahl der in das Säuremolekül eintretenden Bromatome ist. Wie wir bei unseren Versuchen mit Bernsteinsäure wahrgenommen zu haben glauben, wird bei Anwendung von mehr Phosphor vorzugsweise die Dibrombernsteinsäure, bei weniger Phosphor dagegen vorwiegend Monobrombernsteinsäure gebildet. Es würde sich diese Erscheinung dadurch erklären, dass im ersteren Fall sich Succinylbromid bildet, das, wie schon die Versuche von Perkin und Duppe²⁾ mit Succinylchlorid gezeigt haben, fast ausschliesslich Dibrombernsteinsäure liefert, im letzteren Falle dagegen Bernsteinsäureanhydrid entsteht, welches durch Brom in ein Monosubstitutionsprodukt übergeführt werden kann.

¹⁾ Statt Phosphor lässt sich auch Schwefel oder Schwefelkohlenstoff oder wahrscheinlich jeder, die Bildung von Anhydrid oder Bromid vermittelnde Körper verwenden. Auf die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs werde ich noch in einer besonderen Mittheilung zurückkommen.

C. H.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 130.

Es ist zwar schon von verschiedener Seite darauf hingewiesen worden, dass sich Säurechloride besser zur Darstellung von Substitutionsprodukten eignen als die Säurehydrate, aber als ein allgemein anwendbares Hilfsmittel zur Erleichterung der Bromirung von Säuren wurde meines Wissens diese Methode niemals benutzt. Es mag dazu der Umstand beigetragen haben, dass man das Chlorid, bezw. Bromid rein darstellen zu müssen vermeinte, was natürlich mit grossem Aufwand an Zeit und Material verbunden war.

Wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, welche bis jetzt der Darstellung grösserer Mengen gebromter Bernsteinsäuren und ihrer Homologen sich entgegenstellten, wenn man die Verluste an kostbarem Material berücksichtigt, die bei der bis dahin üblichen Darstellungsmethode durch das Zerspringen der Röhren kaum zu vermeiden waren (man vergleiche in dieser Beziehung einen erst neuerdings ausgestossenen Schmerzensschrei von A. Bauer und M. Gröger, Monatshefte für Chemie 1880, 509), so wird eine Methode, welche die Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten dieser Säuren in kurzer Zeit bei Wasserbadhitze ohne Verlust ermöglicht, sehr willkommen sein, und wir dürfen uns wohl der Hoffnung hingeben, dass mit der erleichterten Darstellung dieser gebromten Säuren auch ihre Anwendung für synthetische Zwecke eine häufigere werden wird, als dies bisher der Fall war.

Stuttgart, Chem. Labor. der techn. Hochschule, März 1881.

168. Richard Maly und Franz Hinteregger: Studien über Caffeïn und Theobromin. II. Theil.

[Auszug einer der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien am 20. Januar 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten Abhandlung ¹⁾ haben wir gezeigt, dass sowohl Caffeïn als auch Theobromin durch Chromsäuremischung oxydirt werden und dass dabei in reichlicher Menge aus dem ersteren Dimethylparabansäure, aus dem letzteren Monomethylparabansäure entstehen.

Die beiden Parabansäuren wurden mit Aether möglichst vollständig ausgezogen und es erübrigt jetzt die Besprechung der Körper, die sich noch in der Flüssigkeit befinden, und die Aufstellung der Oxydationsgleichungen für die beiden Basen.

Da vorwiegend und in viel grösseren Quantitäten mit Caffeïn gearbeitet wurde, so bezieht sich das Folgende zunächst auf diesen

¹⁾ Diese Berichte XIV.