

Auch solche Beobachtungen, wie sie Schmidt anführt, wonach aus den Mutterlaugen des Rohatropins und Rohdaturius die krystallinisch erstarrenden Rückstände neue Quantitäten des höher schmelzenden Alkaloïds lieferten, wenn dieselben nochmals in Salzsäure gelöst, dann mit kohlensaurem Kali gefällt wurden und das sich ausscheidende Oel längere Zeit stehen gelassen wurde, bis es schliesslich erstarrte, sind nun leicht verständlich.

Es ist bekannt, dass das Studium der aus den Pflanzen isolirten Basen öfters zu der Erkenntniss geführt hat, dass dieselben aus mehreren empirisch gleich zusammengesetzten Körpern bestehen (Chinin, Conchinin etc.) und dass die bei verschiedenen Operationen erhaltenen Basen diese isomeren Körper in sehr wechselnden Verhältnissen enthielten, ohne dass über die Ursache dieser Beobachtung ein Aufschluss erlangt ist. Es ist sehr wohl möglich, dass bei näherer Untersuchung sich hier analoge Umwandlungen unter dem Einfluss der bei der Isolirung der Alkaloïde angewandten Reagentien werden nachweisen lassen, wie diejenigen, über welche ich hier berichtet habe. Ich beabsichtige in dieser Hinsicht die isomeren Pflanzenalkaloïde näher zu untersuchen.

312. Carl Hell: Ueber die Bromirung organischer Säuren.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Schon im Jahre 1881 hatte ich eine neue Methode zur Bromirung organischer Säuren¹⁾ angegeben, welche, auf die von Urech und mir²⁾ bei der Einwirkung des Broms auf Säuren, Säureanhydride und Säurechloride genauer constatirten Unterschiede in der Geschwindigkeit der Substitution sich gründend, darin bestand, dass man durch Zusatz von soviel amorphem Phosphor, als zur Umwandlung in das Bromid der Säure nöthig ist, die Bildung desselben herbeiführte und so die Substitution ausserordentlich erleichterte. Wie ich in einer Anmerkung der betreffenden Abhandlung hinzugefügt habe, kann der Phosphor auch durch Schwefel, Schwefelkohlenstoff und andere diese Umwandlung vermittelnde Substanzen ersetzt werden.

Gegen Ende des verflossenen Jahres hat Hr. Volhard³⁾ diese Methode eingehender geprüft und eine Modification dieses Verfahrens

¹⁾ Diese Berichte XIV, 891.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1687.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

angegeben, welche im Wesentlichen darin besteht, dass statt des von mir in Vorschlag gebrachten Verhältnisses, 1 Atom Phosphor auf 2 Mol. der zweibasischen oder 4 Mol. der einbasischen Säure, 2 Atome Phosphor auf 3 Mol. der zweibasischen oder 6 Mol. der einbasischen Säure und dementsprechend mehr Brom in Anwendung gebracht werden. Genau des von mir vorgeschlagenen Verhältnisses bedient sich dagegen Hr. Zelinsky¹⁾, welcher diese Methode, jedoch ohne meiner früheren Versuche zu erwähnen, bei der Darstellung der α -Brompropionsäure empfahl.

So erfreulich es für mich ist, aus diesen verschiedenen Publicationen ersehen zu können, dass diese schon vor längerer Zeit von mir ausgearbeitete und in der Zwischenzeit wiederholt von meinen Schülern bei der Bromirung organischer Säuren angewandten Methode nun auch in weiteren Kreisen Anklang zu finden scheint, so sehe ich mich doch zur Wahrung meines Antheils an der Ausbildung dieser Methode veranlasst, nochmals darauf zurückzukommen. Dazu nöthigen mich vor allem einige Bemerkungen des Hrn. Volhard in der citirten Abhandlung, dahin lautend, dass, soviel er wisse, ich nichts weiter über diesen Gegenstand veröffentlicht habe, sowie dass zu der damaligen Zeit sich kaum voraussetzen liess, dass der Phosphor auch noch in anderer Weise, nämlich als Bromüberträger wirke. Was diese Bemerkungen anbelangt, so scheint Hr. Volhard eine in dem darauffolgenden Jahre (1882) von Gantter und mir erschienene Abhandlung über Bromsubstitutionsproducte der Korksäure²⁾ übersehen zu haben, in welcher das neue Verfahren, allerdings in etwas anderer Richtung, als es von Hrn. Volhard geschah, ausführlich und auch mit Angabe der Ausbeuten beschrieben worden ist.

Nachdem durch meine Versuche die Möglichkeit einer leichteren Bromirung von Säuren durch Ueberführung in das Bromid bezw. Anhydrid mit Hilfe von Phosphor oder ähnlich wirkenden Substanzen nachgewiesen worden war, diese Versuche gleichzeitig aber auch die interessante Thatsache ergeben hatten, dass auch unter Anwendung von viel geringeren Phosphormengen derselbe Erfolg erzielt werden konnte, hatte es für mich keinen Zweck, die Reaction nach der Richtung einer weiteren Vermehrung des Phosphorzusatzes zu verfolgen, sondern es erschien mir viel wichtiger, die Reaction nach der andern Richtung zu studiren, um die Minimalgrenze der Phosphormenge kennen zu lernen, bei welcher noch eine ins Auge fallende Erleichterung der Substitution constatirt werden kann. Meine Versuche, die ich zuerst mit der Korksäure angestellt hatte, ergaben das überraschende Resultat, dass schon ganz minimale Mengen (0.05 pCt. der

¹⁾ Diese Berichte XX, 2026.

²⁾ Diese Berichte XV, 142.

angewandten Säure) von Phosphor hinreichen, um schon bei Wasserbadhitze die Bromirung der Korksäure im Laufe weniger Stunden zu vollenden, während dieselbe ohne diesen geringfügigen Phosphorzusatz in der angegebenen Zeit gar nicht angegriffen wird. Ich habe damals auch eine Erklärung über diese katalytische Wirkung des Phosphors als Bromüberträger zu geben versucht, mit der ich im Wesentlichen auch heute noch übereinstimme.

Die blosse Angabe, der Phosphor sei ein ausgezeichneter Bromüberträger, ist ja nur eine nichts weiter sagende Umschreibung einer experimentell festgestellten Thatsache, erklärt aber die Wirkung desselben nicht und gewährt auch weiter keinen Einblick in den Mechanismus der chemischen Reaction. Berücksichtigt man, dass in solchen Fällen, wo keine sauerstoffhaltigen Verbindungen vorliegen, z. B. bei der Chlorirung des Benzols, nach den Beobachtungen von Willgerodt¹⁾ der Phosphor keineswegs als ein Halogenüberträger im Sinne des Eisens, Antimons, Tellurs, Molybdäns u. s. w. angesehen werden darf, so hat die damals ausgesprochene Ansicht, der Phosphor wirke dadurch, dass durch seine Verbindung mit dem Brom und durch die chemische Umsetzung des entstandenen Phosphorpentabromids mit dem Hydroxyl der Säure ein Kreisprocess eingeleitet werde, bei welchem sich das der Bromirung zugänglichere Bromid oder Anhydrid der Säure immer wieder regenerire, auch heute noch nichts an Wahrscheinlichkeit verloren.

Was für die Korksäure gilt, ist nun ebenso auch auf die Bernsteinsäure und die übrigen Homologen derselben anzuwenden, und es sind die von mir und meinen Schülern gemachten Erfahrungen darüber in einer Reihe von Dissertationen enthalten, deren Publication an zugänglicherer Stelle mir in Folge von Ueberhäufung mit Berufs- und Redactionsgeschäften bis jetzt noch nicht möglich gewesen war, ein Versäumniss, das ich jedoch noch im Laufe dieses Sommers nachzuholen gedenke.

Ausser von mir selbst und meinen Schülern ist das von mir in Vorschlag gebrachte Verfahren auch noch von anderer Seite mit Erfolg zur Darstellung α -bromirter Fettsäuren angewandt worden. Ich erwähne hier nur W. Roser²⁾, welcher sich desselben bei der Darstellung des α -Bromisovaleriansäureesters bediente und C. Bischoff³⁾, welcher es bei der Darstellung des α -Brompropionsäureesters und wie aus einer neuesten Publication ersichtlich, auch bei der Darstellung des α -Brombuttersäureesters in Anwendung gebracht hat. Hr. Zelinsky trug daher nichts neues für die Wissenschaft bei, indem er die Dar-

¹⁾ Journ. für pr. Chem. (2) 34, 270.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 273.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 55 und diese Berichte XX (1887) 2989.

stellung des α -Brompropionsäureesters zum Gegenstand einer besonderen Publication gemacht hat.

Auch bezüglich der von Hrn. Michael¹⁾ vor einiger Zeit empfohlenen bequemen Darstellungsweise von bromirten Fettsäuren, besonders von Bromessigsäure mittelst Schwefelkohlenstoff und Brom, habe ich zu erwähnen, dass ich über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegen Essigsäure und Brom schon vor zehn Jahren ausführliche Untersuchungen²⁾ angestellt und auf die beschleunigende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs bei der Substitution ausdrücklich hingewiesen habe.

Stuttgart, im Mai 1888. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

313. Jul. Gorodetzky und Carl Hell: Ueber die Darstellung der Dibrombernsteinsäure.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Die von dem Einen von uns vorgeschlagene (vergl. die vorhergehende Mittheilung) Methode der Bromirung organischer Säuren liefert nur das Monobromsubstitutionsproduct der betreffenden Säure, wenn man, wie es bei der neuerdings von Volhard und Anderen gebrauchten Modification der Fall ist, in offenen Gefässen am Rückflusskühler die Reaction sich vollziehen lässt. Wir haben uns durch eigene Versuche überzeugt, dass auch bei der von Volhard angewandten grösseren Phosphormenge und einer zur Bildung des Dibromsubstitutionsproducts reichlich ausreichenden Brommenge (35 g Bernsteinsäure, 7 g amorphen Phosphor und 170 g Brom) keine nachweisbare Quantität von Dibrombernsteinsäure erhalten wird. Es scheint, als ob die bei der Reaction sich fortgesetzt entwickelnde Bromwasserstoffsäure, sowie das sich verflüchtigende und wieder zurückfliessende Brom die Temperatur im Innern des Gefässes auf einem zu niedrigen Stand erhält, als dass eine weitergehende Substitution durch Brom erfolgen könnte. Ganz anders verläuft aber die Reaction, wenn im geschlossenen Gefäss die Einwirkung stattfindet. In diesem Falle ist es auch nicht nöthig, die

¹⁾ Am. Chem. J. 5, 1031 J.-B. für 1883, 1031 und Journ. pr. Chem. (2) 35, 92.

²⁾ Hell und Mühlhäuser, Diese Berichte X (1877) 2102; XI (1878), 241; XII (1879) 727, 732, 735.