

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.

zur Umsetzung des Säurehydrats in das Bromid nothwendige Phosphor- und Brommenge hinzuzusetzen, es genügt, wie es durch die in Gemeinschaft mit Fr. Gantter ausgeführten Versuche des Einen von uns¹⁾ bei der Korksäure nachgewiesen wurde, schon ein ganz minimaler Phosphorzusatz, um die Einwirkung des Broms wesentlich zu beschleunigen und schon bei der Temperatur des siedenden Wassers zu ermöglichen. Wendet man hierbei die theoretische Menge von Brom an, so erhält man eine sehr befriedigende Ausbeute des Dibromsubstitutionsproducts.

Wir theilen hier zunächst die Versuche mit, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter schon vor mehreren Jahren angestellt hatte, um dann die Methode genauer anzugeben, welche sich für uns nach vielen mühevollen Versuchen als die zweckmässigste und sicherste bewährt hat.

Versuch I mit 1 pCt. Phosphor im Wasserbad, 1 Tag.

4 Röhren mit je 10 g getrockneter Bernsteinsäure, 0.1 g Phosphor, 6.5 ccm über Schwefelsäure aufbewahrten Broms gaben ca. 22.6 g Dibrombernsteinsäure, 20.8 g Monobrombernsteinsäure und 16.2 g unveränderte Bernsteinsäure. Die angenäherte Bestimmung der einzelnen Producte wurde in der Weise ausgeführt, dass man den fast entfärbten Röhreninhalt mehrmals mit lauwarmem Wasser anrührte, und das hierbei ungelöst bleibende als Dibrombernsteinsäure betrachtete, die Lösung wurde dann vorsichtig verdunstet und mit Aether behandelt, wobei Monobrombernsteinsäure in Lösung ging, während die Bernsteinsäure zurückblieb. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass auf diese Weise eine scharfe Trennung der drei Reactionsproducte nicht erreicht werden kann; das ungelöst zurückbleibende ist z. B. mit erheblichen Mengen von Bernsteinsäure verunreinigt, während andererseits aus dem in Aether gelösten Theil des Rückstandes sowohl Dibrombernsteinsäure als Bernsteinsäure abgeschieden werden kann. Bei den vergleichenden Versuchen wurde jedoch, da wir sie immer in derselben Weise anstellten, ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung des bei der Bromirung entstandenen Säuregemisches schon erhalten.

2. Versuchsreihe mit 2 pCt. Phosphor im Wasserbad, 1 Tag.

2 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.2 g Phosphor und 7 ccm Brom gaben 17.5 g Dibrombernsteinsäure, 14 g Monobrombernsteinsäure und 8.5 g unveränderte Bernsteinsäure.

¹⁾ Diese Berichte XV, 142.

3. Versuchsreihe mit 3 pCt. Phosphor im Wasserbade.
1 Tag.

2 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.3 g Phosphor und 8 ccm Brom gaben 7.5 g Dibrombernsteinsäure, 26 g Monobrombernsteinsäure und 10 g unveränderte Bernsteinsäure.

4. Versuchsreihe mit 1 pCt. Phosphor
bei 120—130° ca. 6 Stunden.

3 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.1 g Phosphor und 9 ccm Brom gaben 40 g Dibrombernsteinsäure, 17 g Monobrombernsteinsäure und 2.7 g unveränderte Bernsteinsäure.

5. Versuchsreihe mit 0.5 pCt. Phosphor
bei 120—130° ca. 6 Stunden.

3 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.05 g Phosphor und 7 ccm Brom gaben 46.0 g Dibrombernsteinsäure, 12.5 g Monobrombernsteinsäure und 2.5 g unveränderte Bernsteinsäure.

Schon aus diesen vorläufigen Versuchen ergab sich, dass die Bernsteinsäure etwas schwieriger von Brom angegriffen wird als die Korksäure und dass man den Phosphorzusatz nicht unter 0.4—0.5 pCt. herabdrücken darf, um die Bromirung noch im Verlauf von einigen Stunden zu vollenden.

Als sehr störender Umstand machte sich das häufige Springen der Röhren geltend, welches unter sonst gleichen Umständen bald eintrat, bald wieder nicht, ohne dass wir uns den Grund für dieses verschiedene Verhalten zu erklären vermochten. Es zeigte sich, dass das Springen der Röhren häufiger stattfand, wenn die Temperatur langsam und allmählich auf die bestimmte höhere Temperatur von 135 bis 140° gesteigert wurde, als wenn man diesen Temperaturgrad rasch zu erreichen suchte, und nun durch Mässigung der Flamme die Temperatur allmählich auf 130° und darunter sinken liess.

Als diejenige Methode, bei welcher neben einer reichlichen Ausbeute (60—70 pCt. der theoretischen) von Dibrombernsteinsäure kaum noch ein Verlust durch Springen der Röhren eintrat, können wir die folgende empfehlen.

400 g der durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzen vollständig getrockneten und fein gepulverten Bernsteinsäure werden mit 1.6 bis 2 g ausgewaschenen und wieder gut getrockneten amorphen Phosphors innig zusammengerieben, und je 10 g dieser Mischung in einer Einschmelzröhre mit 9.4 ccm vorher drei Mal mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelten Broms übergossen, und nach Vollendung der unbedeutenden Reaction zwischen dem Brom und Phosphor zugeschnolzen. Die Röhren werden hierauf in einem L. Meyer'schen

Röhrenofen rasch auf 140° erhitzt, worauf man die Flamme ermässigt, so dass die Temperatur langsam bis 130° sinkt, auf welchem Stand man dann dieselbe noch einige Zeit erhält.

Gewöhnlich brauchten wir zum Erhitzen auf 140° 20—25 Minuten, fast ebenso lange dauerte es, bis die Temperatur auf 130° angekommen war, worauf man noch etwas über eine Stunde die Temperatur auf dieser Höhe hält, so dass die gesammte Dauer des Erhitzens zwei Stunden in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten wird die von freiem Brom nur noch schwach roth gefärbte Röhre aufgeblasen, und nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs wieder zugeschmolzen und auf die gleiche Weise nochmals zwei Stunden erhitzt, wobei der Röhreninhalt weiss oder schwach gelblich geworden ist. Bei Einhaltung der oben angegebenen Art des Erhitzens und sorgfältiger Ueberwachung der Temperatur ist uns selten mehr eine Röhre gesprungen, während wenn man die Temperatur langsam nur auf 130° steigen lässt, die Einwirkung in dem Zeitraum von zwei Stunden zu unvollständig ist und eine gleichmässige Steigerung der Temperatur auf 140° in der Regel eine Zertrümmerung der Röhre herbeiführt.

Diese Erscheinung hat wohl ihren Grund darin, dass ganz ähnlich wie es der Eine von uns bei der Essigsäure und andern Fettsäuren constatirte¹⁾, die Schnelligkeit der Substitution nicht proportional der Zeit fortschreitet, sondern eine gewisse Zeit bedarf, um langsam zu beginnen, und nach Verfluss dieser Incubationszeit eine plötzliche und rasch zunehmende Steigerung erfährt. Wird nun die rasche Zunahme der Schnelligkeit der Substitution durch weitere Temperaturerhöhung noch beschleunigt, so wird dem eintretenden Stoss die Röhre keinen genügenden Widerstand entgegensetzen können, während, wenn das Eintreten der beschleunigten Reaction mit der Periode der wieder abnehmenden Temperatur zusammenfällt, dies einen mässigen Einfluss auf die Reaction ausüben und die zu energische Stosswirkung verhindern wird.

Zur Abscheidung der reinen Dibrombernsteinsäure aus dem Röhreninhalt wurde derselbe mehrere Mal mit lauwarmem Wasser angerieben und die als ein sandiges Pulver ungelöst bleibende Dibrombernsteinsäure in siedendes Wasser eingetragen, kurze Zeit aufgeköcht, um die zersetzende Einwirkung des Wassers möglichst zu vermeiden, und die gesättigte Lösung heiss filtrirt, worauf beim Erkalten die reine Dibrombernsteinsäure in kleinen, glänzenden, harten Kryställchen sich abscheidet. Zur weiteren Identificirung stellten wir noch ihren Aethyl-ester her.

Die gewöhnliche Methode der Esterification, Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben, ergab kein befriedigendes

¹⁾ Hell und Urech, diese Berichte XIII, 531.

Resultat, indem ein grosser Theil der Dibrombernsteinsäure unverestert bleibt, oder bei dem nachherigen Versetzen mit Wasser als Aethersäure in Lösung bleibt. Viel vollständiger und leichter gelingt die Ueberführung in den Ester, wenn man die Säure in etwas mehr als dem doppelten Gewicht Alkohol löst und in die Lösung so lange concentrirte Schwefelsäure eintröpfelt, als noch beim Umschütteln die durch den Schwefelsäurezusatz niederfallende Dibrombernsteinsäure wieder verschwindet. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, wird die trübe, durch das Eintröpfeln der Schwefelsäure stark erwärmte Flüssigkeit noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Dibrombernsteinsäureäthers in schönen langen nadelförmigen Krystallen ab, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen werden. Aus der Mutterlauge lässt sich beim Stehen oder auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge weniger reinen Dibrombernsteinsäureesters erhalten. Die Krystalle zeigen gewöhnlich den Schmelzpunkt $55-56^{\circ}$, welcher sich durch einmaliges Umkrystallisiren auf den bekannten Schmelzpunkt von 58° erhöhen lässt.

Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers und Anilins auf den Dibrombernsteinsäureester werden wir in Bälde eine weitere Mittheilung folgen lassen.

Stuttgart, im Mai 1888.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Mai 1888, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.