

der Kohlenstoffatome zu ziehen und etwa zu folgern, dass während der Reaction ein Bindungswechsel eintreten müsse.

Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie sie v. Baeyer ¹⁾ beim Dibromid der Dihydroterephthalsäure beobachtet hat und ich glaube, dass auch die Reactionerscheinungen in der Naphtalinreihe zu einem Verzicht auf ein bestimmtes Schema für die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen in dem genannten Kohlenwasserstoff führen.

347. J. Volhard: Ueber die Darstellung gebromter Säuren.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft dieser Berichte bespricht Hr. Hell ²⁾ meine Veröffentlichung über Darstellung α -bromirter Säuren ³⁾. Ich kann nicht umhin anzuerkennen, dass Hr. Hell in einem Punkt sich mit Recht beschwert, nämlich über meine Bemerkung, man habe damals die Eigenschaft des Phosphors, als Bromüberträger zu wirken, noch nicht gekannt ⁴⁾, denn gerade diese Eigenschaft haben Gantter und Hell ⁵⁾ in ihrer Arbeit über die Bromkorksäuren besprochen und zu erklären versucht.

Diese Arbeit war mir bekannt als ich meine Versuche begann; sie ist mir dann aus dem Gedächtniss gekommen, und als ich zwei Jahre später für die Veröffentlichung meiner Arbeit die Literatur durchsah, ist sie mir leider entgangen, weil sie im Register des Bandes XV der Berichte unter dem Namen Hell durch ein Versehen nicht aufgeführt wird und natürlich eben so wenig unter Bernsteinsäure zu finden ist. Da aber die erste Mittheilung von Hell ausgegangen war, und in derselben auf eine demnächstige Publication über die Bromirung der Bernsteinsäure und ihrer Homologen verwiesen wird ⁶⁾, so hatte ich diese unter Bernsteinsäure und Hell statt unter Korksäure und Gantter gesucht. Uebrigens hätte die Berücksichtigung dieser Abhandlung auf die Veröffentlichung meiner Arbeit keinen weiteren Einfluss äussern können, als dass ich die von Hrn. Hell beanstandete Bemerkung weggelassen hätte, denn die weiteren An-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 119.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1726.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

⁴⁾ a. a. O. 144.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 142.

⁶⁾ Diese Berichte XIV, 892.

sprüche des Hrn. Hell betreffs meines Verfahrens zur Darstellung bromirter Säuren muss ich als unberechtigt zurückweisen.

Wenn Hr. Hell behauptet, mein Verfahren sei das schon vor längerer Zeit von ihm ausgearbeitete und unterscheide sich von diesem nur dadurch, dass ich die Materialien in einem etwas anderen als dem von ihm vorgeschlagenen Verhältniss anwende, so entspricht das dem Sachverhalt durchaus nicht.

Früher wurde die zu bromirende Säure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperatur erhitzt; Hr. Hell hat beobachtet, dass durch die Gegenwart von Phosphorbromiden die Bromirung ganz wesentlich erleichtert wird, so dass es genügt, die Röhren im Wasserbad zu erhitzen. Die Einführung des Phosphors zum Zweck der Bromirung, dies soll in keiner Weise bestritten werden, verdankt man also Hrn. Hell. Ein brauchbares Darstellungsverfahren hat derselbe jedoch nicht angegeben: er hat nicht versucht, das zugeschmolzene Rohr zu bescitigen, er hat nicht die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Reaction glatt und sicher verläuft, auch nicht die Gewichtsverhältnisse festgestellt, welche die beste Ausbeute liefern, kurz er hat alles das nicht oder nicht mit Erfolg gethan, was das Ausarbeiten eines Verfahrens ausmacht. Und eben was Hr. Hell unterlassen hat, habe ich gethan, weil ich für synthetische Versuche grössere Mengen bromirter Säuren benöthigte, ein für deren Darstellung geeignetes Verfahren aber nicht vorlag. Dass ich sodann mein Verfahren veröffentlichte, kann mir wohl nicht zum Vorwurf gereichen, nachdem zwischen der letzten diesbezüglichen Veröffentlichung des Hrn. Hell und der meinigen ein Zeitraum von 5 Jahren liegt.

Man vergleiche mein Verfahren mit dem des Hrn. Hell. Dieser bewirkt die Bromirung im zugeschmolzenen Rohr, ich im offenen Gefäss. Hr. Hell legt diesem Unterschied zwar kein Gewicht bei, denn er thut desselben in seiner Reclamation gar keine Erwähnung; es bedarf aber wohl keiner weiteren Ausführung, dass eine von Gasentwicklung begleitete Reaction, welche durch Erhitzen in geschlossenen Glasgefässen bewirkt werden muss, sich nur zu Arbeiten im kleinsten Maassstab eignet.

Hr. Hell erhält mit seinem Verfahren Mischungen von Mono- und Dibromsubstitutionsproducten mit unveränderter Säure und Anhydrid, welche präparativ bei der Bernsteinsäure gar nicht, bei der Korksäure sehr schwierig zu verarbeiten sind; im letzteren Fall entstehen noch weitere Nebenproducte, welche Gantter und Hell nicht zu entwirren vermochten. Auch mit den Fettsäuren giebt die Bromirung nach Hell, wie sie von Roser¹⁾ und Bischoff²⁾ vorgenommen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 273.

²⁾ *ibid.* 214, 55.

wurde, Gemenge, aus denen reine Substanzen nur mit grossen Verlusten durch oft wiederholtes Fractioniren abzuschneiden sind.

Die Bromirung nach meinem Verfahren dagegen giebt bei Bernstein-säure, wie Hell selbst neuerdings bestätigt, nur das einfach gebromte Product, und zwar, wie ich seither wiederholt bestätigt fand, die nahezu theoretische Ausbeute; auch die fetten Säuren werden danach mit fast theoretischer Ausbeute in Monobromderivate übergeführt, welche in dieser Weise sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten werden und dann zum Theil wesentlich andere Eigenschaften zeigen, als die nach dem früheren Verfahren dargestellten unreinen Verbindungen.

Das sind denn doch ziemlich erhebliche Unterschiede zwischen zwei Verfahren: das eine zum Arbeiten mit irgend grösseren Mengen nicht brauchbar und schwierig zu trennende Gemische liefernd, während das andere beliebige Mengen in Arbeit zu nehmen gestattet und reine Producte in nahezu theoretischer Ausbeute giebt.

Wenn ich gleichwohl mein Verfahren mit den Worten einführte, es sei mir gelungen, das Hell'sche Verfahren durch kleine Modificationen zu verbessern, so darf man daraus entnehmen, dass ich dem Verdienst des Hrn. Hell in weitestgehender Weise Anerkennung zu zollen bestrebt war.

348. P. Boessneck: Ueber die Doppelverbindungen des Acetons mit den Sulfiten aromatischer Amine.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die Doppelverbindungen der Aldehyde mit den Sulfiten der Alkalien sind bekanntlich von Bertagnini, die entsprechenden Derivate des Acetons von Limpricht entdeckt und beschrieben worden. Wie ich aus der mir zugänglichen Literatur ersehe, sind Versuche, den Doppelverbindungen der Aldehyde und des Acetons mit den Alkalisulfiten entsprechende Körper mittelst aromatischer Amine darzustellen, nur von Schiff angestellt worden¹⁾. Während die Aldehyde mit Leichtigkeit die gesuchten Körper lieferten, blieben die mit Aceton angestellten Versuche fast erfolglos: »Unter Anwendung der ätherischen Lösungen wurde die Verbindung von Anilinsulfit mit Aceton in concentrisch gruppirten, glänzenden Nadeln erhalten, welche indessen nur so lange unzersetzt bleiben, als sie sich in mit schwefliger Säure gesättigtem Aether befinden. Auf eine Lage Fliesspapier gelegt, ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 133; 144, 47.