

Hoppe-Seyler (1883). Auch bei der alten Adams'schen Methode¹⁾ könnte er das Galactometer ersetzen, sowie die graduirte Bürette der Röse'schen Methode²⁾. Auch bei der Seifenanalyse kann der Apparat zur Bestimmung der Fettsäuren dienen, so z. B. nach Röse oder Saupe-Huggenberg³⁾, ebenso für die quantitative Bestimmung der Salicylsäure im Wein, Bier u. s. w. nach der Röse-Ripper'schen Methode (Pharm. Zeitg. XXXIII, S. 317), für die Benzoësäurebestimmung in der Milch nach Meissle; für die Butteranalyse⁴⁾; zur indirecten Wasserbestimmung in den mit Seifen gemischten Fetten nach den Angaben von Benedikt⁵⁾ und noch für viele andere Zwecke, die ich hier nicht alle anführen will.

Heidelberg, im Juni 1891. Städtisch. chem. Laboratorium.

354. K. Auwers und R. Bernhardt: Ueber Structurbestimmung aliphatischer Säuren durch Bromirung.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Einleitung.

Bislang stehen uns nur wenige Methoden zur Verfügung, um die Structur aliphatischer Mono- und Polycarbonsäuren festzustellen, so dass in vielen Fällen die Bestimmung der Constitution einer solchen Säure eine kaum zu lösende Aufgabe darstellt. Eine Bereicherung unserer Hilfsmittel in dieser Beziehung ist um so mehr zu wünschen, als in den letzten Jahren die aliphatischen Säuren, speciell die Dicarbonsäuren, durch die Arbeiten verschiedener Forscher mehr in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, und sich bei dem Studium dieser Säuren nicht unwichtige theoretische Probleme ergeben haben, zu deren erfolgreicher Bearbeitung eine sichere Kenntniss der Structur der einzelnen Säuren die unerlässliche Vorbedingung bildet.

Es ist schon mehrfach, zuerst von V. Meyer und Auwers⁶⁾, später von Auwers und Jackson⁷⁾, darauf hingewiesen worden,

¹⁾ Compt. rend. LXXXVII, 383.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1888, 100.

³⁾ Chem. Zeitg.-Rep. 1891, 33.

⁴⁾ Pinette, Chem. Zeitg. 1890, 1570.

⁵⁾ Böckmann, Chem. techn. Unters.-Methode 1888 II, 861.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 294.

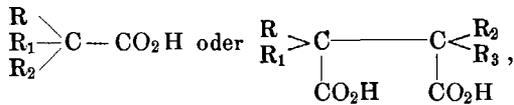
⁷⁾ Diese Berichte XXIII, 1601, 1609.

dass sich vielleicht die von Hell¹⁾ aufgefundene, von Volhard²⁾ und Zelinsky³⁾ verbesserte Methode der Bromirung aliphatischer Säuren in dieser Richtung allgemein verwerthen lasse. Dieses Bromirungsverfahren war von den genannten Forschern, sowie von C. A. Bischoff, bei einer Reihe niederer, einbasischer Fettsäuren angewandt worden, nämlich bei der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure; von den zweibasischen Säuren war nur die Bernsteinsäure in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden. In allen Fällen wurde die Bildung von Monobromderivaten beobachtet, und zwar, was besonders wichtig ist, ausschliesslich von solchen, in denen das Bromatom in die α -Stellung zur Carboxylgruppe getreten war.

Man konnte mithin versucht sein, auf Grund der vorliegenden Thatsachen folgende Regel aufzustellen:

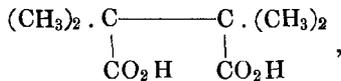
Bei der Bromirung aliphatischer Säuren nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode entstehen ausschliesslich Monobromsubstitutionsproducte.

War diese Regel richtig, so folgte aus ihr direct, dass eine Säure von der allgemeinen Form



d. b. eine Säure, in welcher keine α -Wasserstoffatome vorhanden sind, sich nach der erwähnten Methode überhaupt nicht bromiren lassen wird.

Die Richtigkeit dieser Folgerung wurde zuerst von V. Meyer und Auwers (a. a. O.) an der Tetramethylbernsteinsäure



noch schlagender bald darauf von S. Reformatzky⁴⁾ an der Trimethyllessigsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, nachgewiesen. Beide Säuren verhielten sich bei dem Versuche, sie zu bromiren, völlig indifferent.

Auf Grund dieser Untersuchungen darf man folgenden Satz als bewiesen ansehen:

Fettsäuren lassen sich nur dann nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode bromiren, wenn sie mindestens ein α -Wasserstoffatom besitzen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 891.

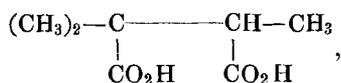
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

³⁾ Diese Berichte XX, 2026.

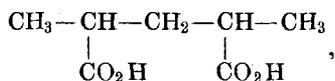
⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1594.

Wie erwähnt, war die Bernsteinsäure die einzige zweibasische Säure gewesen, die nach dem in Rede stehenden Verfahren bromirt wurde, und hierbei war Monobrombernteinsäure entstanden. Auch Gorodetzky und Hell¹⁾ haben später durch besondere Versuche festgestellt, dass selbst bei einem Ueberschuss von Brom im offenen Gefässe die Bromirung der Bernsteinsäure auf dem Wasserbade nur bis zur Bildung des Monobromderivates fortschreitet. Immerhin erschien es nicht ausgeschlossen, dass andere Dicarbonsäuren vielleicht ein abweichendes Verhalten zeigen würden, und man bei ihnen mit Hilfe der genannten Methode zu Dibromsubstitutionsproducten gelangen könne, vorausgesetzt, dass neben jeder Carboxylgruppe α -ständiger Wasserstoff vorhanden sei.

Als daher bei Gelegenheit einer anderweitigen Untersuchung es sich darum handelte, zu ermitteln, ob eine bestimmte Säure eine Trimethylbernteinsäure,



oder eine Dimethylglutarsäure,



sei, suchten Auwers und Jackson (a. a. O.) diese Frage durch Bromirung der betreffenden Säure zu entscheiden. Da nun die fragliche Säure mit Leichtigkeit zwei Atome Brom aufnahm, so wurde ihr die Constitution einer Dimethylglutarsäure zugeschrieben, eine Auffassung, die durch die weitere Untersuchung der Säure volle Bestätigung fand²⁾.

Diese Arbeit hatte einerseits von Neuem gezeigt, dass sich aus dem Verhalten aliphatischer Säuren gegen Brom und Phosphor gegebenen Falls nicht unwichtige Schlüsse bezüglich der Constitution dieser Säuren ziehen lassen; andererseits aber forderte sie aus verschiedenen Gründen dazu auf, eine grössere Anzahl ein- und mehrbasischer Fettsäuren der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Bromirungsmethode zu unterwerfen. Bernsteinsäure und Dimethylglutarsäure hatten sich bei der gleichen Behandlungsweise auffallend verschieden verhalten: hier war zu ermitteln, was als Ausnahme, und was als Regel für die Dicarbonsäuren anzusehen sei; weiter aber musste durch eine ausgedehntere Untersuchung festgestellt werden, ob überhaupt bei dieser Art der Bromirung Regelmässigkeiten von allgemeinerem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1729.

²⁾ Vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte XXIII, 1464, 3395; XXIV, 1078; Auwers und Köbner, diese Berichte XXIV, 1923.

Umfange bezüglich des Eintritts der Bromatome in das Molekül der Säure stattfinden, wieweit dieselben Geltung besitzen, und bis zu welchem Grade sich dieselben endlich zur Constitutionsbestimmung der Fettsäuren verwerthen lassen.

Hierbei waren in erster Linie folgende Fragen zu beantworten:

1. Lassen sich alle aliphatischen Carbonsäuren mit α -Wasserstoffatomen, von den niederen Gliedern bis zu den höchsten, nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode bromiren?
2. Geben Monocarbonsäuren stets nur Monobromderivate nach dieser Methode, oder bilden sich bei grossem Ueberschusse von Brom und langer Einwirkungsdauer auch Dibrommonocarbonsäuren? Analog: Lassen sich Dicarbonsäuren auch in Tribromderivate überführen u. s. w.?
3. Liefern Dicarbonsäuren, welche in α -Stellung zu jeder Carboxylgruppe ein oder mehrere Wasserstoffatome besitzen, ohne Ausnahme Dibromsubstitutionsproducte, oder welches sind die Ausnahmen?

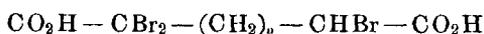
Zur Beantwortung der ersten und dritten Frage haben wir zunächst eine grosse Anzahl einbasischer Fettsäuren, bis hinauf zur Stearinsäure, bromirt und haben dann unsere Untersuchung auf eine Anzahl von Dicarbonsäuren mit verschieden hohem Moleculargewicht ausgedehnt. Um den zweiten Punkt zu erledigen, wurde speciell mit den niederen Monocarbonsäuren eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt, bei denen dieselben mit wechselnden Ueberschüssen von Brom verschieden lange behandelt wurden.

Bei unseren nachstehend mitgetheilten Versuchen sind wir im Wesentlichen zu folgenden Ergebnissen gelangt:

1. Wir haben im Ganzen 18 Mono- und Dicarbonsäuren der Bromirung unterworfen. Dazu kommen noch einige Säuren, die bereits früher, oder von anderen Forschern in der gleichen Weise behandelt worden sind, so dass die Gesamtzahl der in dieser Richtung untersuchten Säuren einige 20 beträgt. Unter dieser grossen Anzahl von Säuren sind wir keiner einzigen begegnet, welche — α -Wasserstoffatome vorausgesetzt — nicht mit Leichtigkeit der Bromirung zugänglich gewesen wäre. Dabei war kein wesentlicher Unterschied zwischen Säuren mit niedrigem Moleculargewicht und solchen mit hohem zu bemerken, vielmehr wirkte das Brom auf die Stearinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, und die Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die höchsten untersuchten Glieder der Mono- und Dicarbonsäuren, fast noch energischer ein als etwa auf die Essigsäure oder Bernsteinsäure. Man darf daraus schliessen, dass auch Säuren mit noch complexeren Molekülen das gleiche Verhalten zeigen werden, und man kann daher die erste der oben aufgestellten Fragen in folgender Weise beantworten:

Die Hell-Volhard-Zelinsky'sche Bromirungsmethode ist unabhängig von der Gösse des Moleküls bei sämtlichen aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren anwendbar, sofern dieselben α -ständige Wasserstoffatome besitzen.

2. Den zweiten Punkt haben wir mit besonderer Sorgfalt geprüft, da von der Entscheidung dieser Frage mit in erster Linie die Verwerthbarkeit der Methode zur Constitutionsbestimmung abhing. Es erschien a priori wohl möglich, dass bei fortgesetzter Bromzufuhr und langer Einwirkungsdauer sich noch ein zweites α -Wasserstoffatom neben derselben Carboxylgruppe durch Brom ersetzen liesse, und man zu Säuren von der Form $R-CBr_2-CO_2H$ gelangen würde. In analoger Weise könnten dann aus Dicarbonsäuren unter Umständen Tri- und Tetrabromderivate,



und



entstehen. Auch die Möglichkeit, dass ein zweites Bromatom etwa in β -Stellung zur Carboxylgruppe trete, war nicht ausgeschlossen. In diesem Falle würde natürlich der diagnostische Werth der Methode sehr herabgemindert bzw. gänzlich aufgehoben werden.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir in einzelnen Fällen, vorzugsweise bei niederen Monocarbonsäuren, weit grössere Mengen von Brom als zur Bildung von einem Biderivat erforderlich waren, zur Anwendung gebracht und haben die Einwirkung öfters 20 bis 30 Stunden andauern lassen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass es in der That möglich ist, unter diesen extremen Bedingungen geringe Quantitäten der angewandten einbasischen Fettsäuren in höher bromirte Producte zu verwandeln. Die Menge der so erhaltenen Dibromsubstitutionsproducte war jedoch in allen Fällen verschwindend gegenüber dem als Hauptproduct entstandenen Monobromderivat, welches selbst bei äusserst starkem Bromüberschuss und langer Reaktionsdauer stets in vorzüglicher Ausbeute gewonnen wurde. Bei zweibasischen Säuren haben wir das Auftreten von Tribromsäuren überhaupt nicht beobachtet.

Sieht man von den erwähnten, gänzlich untergeordneten Nebenproducten ab, die niemals einen Zweifel über die Natur der Säure verursachen können und unter normalen Verhältnissen überhaupt nicht auftreten, so ist die Antwort auf die zweite Frage durch folgenden Satz gegeben:

Bei normaler Ausführung der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Bromirungsmethode nehmen aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren höchstens so viele Bromatome auf, als sie Carboxylgruppen besitzen.

3. Nicht ganz so einfach und befriedigend hat sich die Erledigung des dritten Punktes gestaltet.

Als Regel gilt allerdings, wie wir an einer Reihe von Beispielen erwiesen haben, dass Dicarbonsäuren, in welchen neben jeder Carboxylgruppe sich α -Wasserstoffatome befinden, ohne Schwierigkeit im offenen Gefässe bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur in Dibromderivate übergeführt werden können. Dieses Verhalten zeigen Malonsäure — bei der übrigens die Bromirung leicht bis zur Bildung von Tribromessigsäure fortschreitet —, Glutarsäure, Methylglutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure und wahrscheinlich auch die übrigen höheren Glieder der Bernsteinsäurereihe.

Die angeführte Regel scheint jedoch Ausnahmen zu erleiden. Wie schon erwähnt, erhielten Volhard, sowie Gorodetzky und Hell bei der Bromirung der Bernsteinsäure im offenen Gefässe nur Monobrombernsteinsäure. Zahlreiche Versuche, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Imhäuser angestellt hat (vergl. die folgende Mittheilung), haben anfangs zu einem ähnlichen Ergebnisse geführt. Später gelang es allerdings unter Anwendung überschüssigen Broms bei Wasserbadtemperatur nicht unerhebliche Mengen von Bernsteinsäure in schwer lösliche Dibrombernsteinsäure zu verwandeln, jedoch sind noch weitere Versuche über diesen Gegenstand nöthig. Jedenfalls lässt sich die Bernsteinsäure weit schwieriger in ein Dibromderivat überführen als die homologen Dicarbonsäuren.

Im Gegensatz dazu zeigt die Monomethylbernsteinsäure, die Brenzweinsäure, ein normales Verhalten, denn aus ihr lässt sich ohne Schwierigkeit Dibrombrenzweinsäure gewinnen. Doch macht sich bereits bei ihr eine Neigung zur Bromwasserstoffabspaltung bemerkbar, welche bei den dimethylirten Bernsteinsäuren noch schärfer hervortritt und bei ihnen an Stelle der normalen Bromirungsproducte bromfreie Derivate der Maleinsäure entstehen lässt. (Näheres vgl. in der folgenden Mittheilung.)

Abgesehen von diesen Unregelmässigkeiten, welche sich bei den Bernsteinsäurederivaten finden, scheint es auch nach Versuchen, die noch im Gange sind, bei mehrfach alkylirten Glutarsäuren sehr auf die Einhaltung bestimmter Bedingungen anzukommen, damit nicht an Stelle der normaler Weise zu erwartenden Dibromsäuren einfach gebromte Säuren entstehen.

Die Antwort auf die dritte Frage lässt sich daher vorläufig in folgender Weise formuliren:

Aliphatische Dicarbonsäuren mit α -Wasserstoffatomen neben beiden Carboxylgruppen können nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode in der Regel glatt in Dibromsubstitutionsproducte übergeführt werden, doch kommen Ausnahmen bei Bernsteinsäure und ihren Alkylderivaten vor.

Es bleibt noch übrig, ein Wort über die Constitution der von uns erhaltenen Säuren zu sagen. Wir haben bisher noch keine Versuche angestellt, um zu beweisen, dass wirklich in allen Fällen das Brom ausschliesslich in die α -Stellung zur Carboxylgruppe getreten ist. Indessen ist dieser Nachweis für eine ganze Anzahl dieser Säuren bereits von anderen Forschern erbracht worden, so z. B. erst kürzlich von Bischoff¹⁾ für die α -Bromisobuttersäure und von Hell und Jordanoff²⁾ für die α -Brompalmitinsäure. Der Analogieschluss, dass auch die anderen, nicht näher untersuchten bromirten Säuren ausschliesslich α -Bromfettsäuren sind, erscheint daher wohl gerechtfertigt, zumal wenn man bedenkt, dass Säuren ohne α -Wasserstoffatome sich überhaupt nicht nach der in Frage stehenden Methode bromiren lassen.

Fasst man all' das Gesagte zusammen, so kann man als allgemeine Regel folgenden Satz aufstellen:

Bei der Bromirung nach der Hell-Vollhard-Zelinsky'schen Methode nehmen aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren so viele Bromatome auf, als sie Carboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, dass sich neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein α -Wasserstoffatom befindet.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass man bei weiterer Ausdehnung dieser Untersuchungen möglicherweise noch auf andere Säuren stossen wird, die wie die Bernsteinsäure und die s. Dimethylbernsteinsäuren Ausnahmen von der eben gegebenen Regel bilden. Immerhin sind die bis jetzt aufgefundenen Gesetzmässigkeiten hinreichend sicher und umfassend, um sie in manchen Fällen bei der Constitutionsbestimmung aliphatischer Säuren mit Vortheil verwerthen zu können. Erhält man z. B. bei der Bromirung einer Dicarbonsäure im offenen Gefäss bei 100° glatt ein Dibromderivat, so darf man unbedenklich daraus den Schluss ziehen, dass die fragliche Säure neben beiden Carboxylgruppen zum mindesten je ein α -Wasserstoffatom besitzt. Weniger sicher sind die Folgerungen, die sich ergeben, wenn nur ein Bromatom eingetreten ist, wenigstens wenn man Grund hat zu vermuthen, dass die betreffende Säure der Bernsteinsäure- oder auch Glutarsäurereihe angehört. Jedenfalls ist dann vor allem eine mehrfache Wiederholung der Bromirung stets angezeigt. Man wird indessen auch in solchen Fällen bei einiger Erfahrung häufig aus dem Verlauf der Bromirung Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Natur der fraglichen Säure entnehmen können.

Ob ähnliche Gesetzmässigkeiten auch bei Tricarbonsäuren und höheren Säuren bestehen, sollen spätere Versuche lehren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1041.

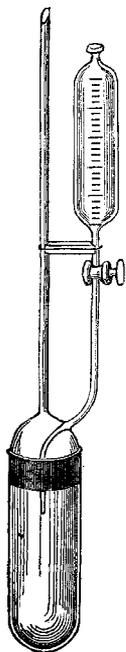
²⁾ Diese Berichte XXIV, 987.

Experimenteller Theil.

Bevor wir zur Besprechung der einzelnen Versuche übergehen, mögen einige Worte Platz finden über die angewandten Apparate, sowie die Art und Weise, in welcher wir die einzelnen Bromirungsversuche durchgeführt haben.

Handelte es sich um die Verarbeitung grösserer Substanzmengen, so benutzten wir einen Apparat, der dem von Volhard (a. a. O.) beschriebenen nachgebildet war, sich jedoch in Einzelheiten von ihm unterschied.

An einem Fractionirkolben von passender Grösse wurde ein Abflussrohr angeschmolzen, welches so lang und weit war, dass es in einen grossen Liebig'schen Kühler passte. In den Hals des Kolbens wurde vermittelst Asbestpapiers ein kleiner Tropftrichter eingesetzt, dessen Stiel im stumpfen Winkel umgebogen war. Das aus dem Kühler hervorragende Ende des Abflussrohres wurde, gleichfalls unter Verwendung von Asbestpapier, durch eine gebogene Glasröhre verschlossen, welche in einen Gummischlauch endigte. Bei Beginn des Versuches wird der Apparat so aufgestellt, dass diese letztere Röhre, sowie der obere Theil des Tropftrichters senkrecht stehen. Das Ende des Gummischlauches befindet sich in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben etwa 1—2 cm über dem Wasserspiegel; der Fractionirkolben steht auf einem Wasserbade. Der Apparat besitzt in dieser Zusammensetzung genügende Beweglichkeit, um den Kolbeninhalt tüchtig durchschütteln zu können; durch Senken des Apparates, wobei der Destillirkolben in das Wasserbad eintaucht, lässt sich eine allzu heftige Reaction rasch mässigen, während dieselbe zum Schluss durch allmähliches Erwärmen des Wasserbades befördert werden kann.



Arbeitet man mit kleinen Quantitäten, so lohnt es sich nicht den bei der Reaction entweichenden Bromwasserstoff zu condensiren, und es empfiehlt sich dann, den nebenstehend abgebildeten kleinen Apparat zu benutzen, der ein sauberes und bequemes Arbeiten gestattet.

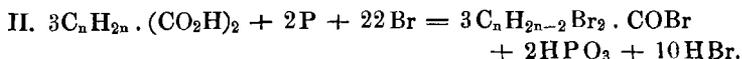
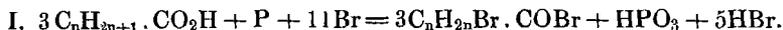
In ein starkwandiges Reagensglas von etwa 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe ist ein Helm eingeschliffen, der in ein etwa 50 cm langes Kühlrohr endigt. In den Helm ist ferner ein kleiner Tropftrichter eingeschmolzen, dem man zweckmässig die Form einer graduirten Pipette giebt. Man vermeidet dann das lästige Abwägen des Broms und kennt überdiess in jedem Augenblick die Menge des bereits zugesetzten Broms.

Um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen, schreibt Volhard völlige Trockenheit sämtlicher Materialien vor. Wir haben uns begnügt, die Säuren und den rothen Phosphor zu trocknen, haben dagegen das Durchschütteln des Broms mit Schwefelsäure unterlassen, da die Ausbeuten auch ohne diese etwas lästige Operation sehr befriedigend waren.

Die Ausführung der Bromirung gestaltete sich folgendermaassen:

Amorpher Phosphor wurde mit der flüssigen Säure übergossen oder mit der festen Säure innig gemengt, und darauf langsam Brom zusetzt. Durch richtige Regulirung des Bromzuflusses, nöthigenfalls durch Kühlung des Kolbens, wurde die Reaction so geleitet, dass die Dämpfe im Kühlrohr gelb, nur ausnahmsweise und für kurze Zeit roth gefärbt erschienen, um den Bromverlust möglichst zu beschränken. Sobald die berechnete Menge Brom hinzugefügt war, oder die Bromwasserstoffentwicklung sich verlangsamte, wurde das Reaktionsgemisch allmählich bis auf 90—100° erwärmt.

Bemerkt sei hier, dass die Berechnung der Mengenverhältnisse der zur Reaction gelangenden Substanzen nach den von Volhard aufgestellten Gleichungen erfolgte, doch wurde in der Gleichung für einbasische Säuren die von Volhard versehentlich zu niedrig angegebene Brommenge richtig gestellt ¹⁾:



Da auch bei vorsichtigem Arbeiten stets mehr oder weniger Brom ungenutzt entweicht, so mussten in jedem Fall nach Verbrauch der theoretischen Menge weitere Mengen von Brom in kleinen Portionen zugelassen werden. Im Allgemeinen wurde mit diesem Zusatz fortgefahren, bis die Bromwasserstoffentwicklung völlig aufgehört hatte, und das Kühlrohr auch nach halbstündiger Digestion noch von rothen Bromdämpfen erfüllt war. Dieser Zeitpunkt trat bei den einbasischen Säuren ziemlich rasch ein, d. h. in wenigen Stunden bei Verarbeitung von 10—20 g Säure. Die Ueberführung der Dicarbonsäuren in ihre Biderivate dauerte dagegen in der Regel beträchtlich länger, meist dauerte es 10—15 Stunden, bis die Reaction als beendet angesehen werden durfte. Die Verlangsamung der Reaction tritt dann ein, wenn ungefähr die zur Bildung des Monosubstitutionsproductes nöthige Menge Brom verbraucht ist; der Eintritt des zweiten Bromatoms erfolgt also offenbar schwieriger als der des ersten.

Nur in den Fällen, in welchen geprüft werden sollte, ob durch sehr lange Einwirkung und grossen Bromüberschuss auch Monocarbon-

¹⁾ Vergl. auch Hell, diese Berichte XXIV, 1041.

säuren in Dibromderivate übergeführt werden könnten, wurde das Reaktionsgemisch, auch nachdem jede sichtbare Reaction aufgehört hatte, noch etwa 20 Stunden mit einem starken Ueberschusse von Brom auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach Beendigung des Versuches wurde das noch vorhandene Brom abdestillirt, und darauf das gelb bis dunkelrothbraune, ölige Reactionsproduct auf Säure oder auf Ester verarbeitet.

In letzterem Falle liess man das Oel direct in das Zwei- bis Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols einlaufen, wobei regelmässig eine sehr heftige Umsetzung erfolgte. Der bromirte Ester wurde darauf durch Zusatz von viel Wasser abgeschieden, mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium oder besser über entwässertem Glaubersalz getrocknet, durch trockene Filter gegossen und schliesslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum rectificirt.

Die Verarbeitung des Rohproductes auf bromirte Säuren, sowie die Reindarstellung derselben geschah in verschiedener Weise, da die Löslichkeitsverhältnisse dieser Säuren, und speciell ihr Verhalten gegen Wasser von Fall zu Fall wechselten. Hierüber findet sich das Nöthige bei den einzelnen Versuchen angegeben.

Wir beschreiben zunächst die Versuche, die wir mit Monocarbonsäuren angestellt haben. Die bei den einzelnen Versuchen als »theoretisch« aufgeführten Brom- und Phosphormengen stellen diejenigen Quantitäten dar, welche nach der oben gegebenen Gleichung erforderlich sind, um die angewandte Menge der betreffenden Säuren in monobromirtes Bromid zu verwandeln.

1. Essigsäure.

Erster Versuch.

Angewandt: 20 g Essigsäure, 3.5 g Phosphor und 230 g Brom, statt theoretisch: 3.4 g Phosphor und 98 g Brom.

Die angegebene Brommenge wurde ziemlich rasch zugelassen, und darauf das Ganze 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Grosse Massen von Brom wurden wiedergewonnen. Der erhaltene Ester ging fast bis zum letzten Tropfen bei 159° über, war also reiner Monobromessigester. (Siedepunkt nach Perkin und Dupa¹⁾: 159°.)

0.1689 g Substanz gaben 0.1882 g Bromsilber.²⁾

	Ber. für C ₄ H ₇ BrO ₂	Gefunden
Br	47.90	47.41 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 110.

²⁾ Alle Brombestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode ausgeführt.

Die Menge des höher siedenden Productes war zu gering, als dass sie nochmals hätte fractionirt und analysirt werden können.

Zweiter Versuch.

Angewandt: 20 g Essigsäure, 3,4 g Phosphor und 110 g Brom, statt theoretisch: 3,4 g Phosphor und 98 g Brom.

Nach Zusatz von 110 g Brom verschwand die Farbe desselben auch nach 6stündigem Erhitzen nicht. Der gewonnene Ester ging vollständig bei 159° über; höher siedende Producte waren in diesem Falle überhaupt nicht gebildet worden.

Dritter Versuch.

Angewandt: 100 g Essigsäure, 14 g Phosphor und 930 g Brom, statt theoretisch: 17 g Phosphor und 490 g Brom.

Das Gemisch wurde etwa 25 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es war wieder in vorzüglicher Ausbeute Monobromessigsäureester entstanden, daneben aber etwa 2 ccm eines höher siedenden Productes. Ein Theil desselben ging bei 192°, dem Siedepunkt des Dibromessigsäureesters¹⁾, über und erwies sich auch bei der Analyse als solcher.

0.2175 g Substanz gaben 0.3300 g Bromsilber.

Ber. für $C_4H_5Br_2O_2$	Gefunden
Br 65.05	64.55 pCt.

Dieser letzte Versuch zeigt, dass es möglich ist, bei grossem Bromüberschuss und langanhaltendem Erhitzen eine geringfügige Menge — in diesem Falle etwa 2—3 pCt. — Eisessig in sein Dibromderivat überzuführen.

2. Propionsäure.

Angewandt: 20 g Propionsäure, 3 g Phosphor und 90 g Brom, statt theoretisch: 2.8 g Phosphor und 80 g Brom.

Etwas mehr als die theoretische Menge Brom wurde glatt aufgenommen, dann erfolgte auch bei mehrstündigem Erhitzen keine weitere Absorption von Brom. Der bei Weitem grösste Theil des gereinigten Reactionsproductes destillirte bei 159—163° (I.); ausserdem wurde eine ausserordentlich kleine Menge höher siedender Producte beobachtet, von denen einige Tropfen zwischen 190—195° aufgefangen wurden (II).

I. 0.1980 g Substanz (I.) gaben 0.2055 g Bromsilber.

II. 0.1650 g Substanz (II.) gaben 0.1522 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_5H_9BrO_2$	$C_5H_9Br_2O_2$	I.	II.
Br 44.20	61.53	44.17	39.22 pCt.

Die Hauptfraction bestand somit aus reinem Monobrompropionsäureester, dessen Siedepunkt nach den Angaben verschiedener Autoren bei etwa 160° liegt. Das Oel, welches bei dem Siedepunkt,

¹⁾ Schäffer, diese Berichte IV, 369.

des Dibrompropionsäureesters aufgefangen war — 190—191° nach der Angabe von Philippi und Tollens¹⁾ — enthielt dagegen auffallenderweise nicht mehr Brom, sondern sogar weniger, als sich für den monobromirten Ester berechnet. Es ist allerdings möglich, dass vielleicht doch eine geringe Quantität höher bromirter Producte entstanden war, welche bei der Destillation Zersetzung erlitten hatten, denn das Destillat reagirte wie in ähnlichen Fällen sauer. Jedenfalls zeigt aber der Befund, dass wenn überhaupt eine Bildung derartiger Körper stattgefunden hat, dies nur in verschwindender Menge der Fall gewesen ist.

3. Buttersäure.

Angewandt: 20 g Buttersäure, 2.3 g Phosphor und 87 g Brom, statt theoretisch: 2.3 g Phosphor und 66 g Brom.

Das Gemisch wurde etwa 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, darauf das überschüssige Brom abdestillirt. Bei der Fractionirung des Bromesters ging die Hauptmenge bei 184° über, eine geringe Quantität, etwa 3 g, wurde zwischen 200—220° aufgefangen.

I. 0.1563 g Substanz (184°) gaben 0.1510 g Bromsilber.

II. 0.1480 g Substanz (200—220°) gaben 0.1820 g Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_{11}BrO_2$	$C_6H_{10}Br_2O_2$	I.	II.
Br	41.02	58.38	41.12	52.32 pCt.

Die Hauptfraction war somit der Analyse zufolge reiner α -Brombuttersäureester; der Siedepunkt dieser Substanz wurde von Tupolew²⁾ etwas niedriger gefunden, nämlich bei 178°.

Der Bromgehalt des Nebenproductes nähert sich, wie man sieht, dem für den zweifach gebromten Ester verlangten Werth. Wahrscheinlich war diese Substanz wirklich in geringer Menge gebildet worden, doch war eine Reinigung der kleinen Quantität durch weitere Fractionirung nicht möglich, zumal stets eine geringe Bromwasserstoffentwicklung bei der Destillation stattfand.

4. Isobuttersäure.

Erster Versuch.

Angewandt: 12 g Isobuttersäure, 1.5 g Phosphor und 67 g Brom, statt theoretisch: 1.4 g Phosphor und 40 g Brom.

Etwa 50 g Brom — einschliesslich des Verlustes — wurden von der Säure aufgenommen; darauf wurde das Product mit einem Zusatz von weiteren 17 g Brom noch zwei Tage digerirt, dann das Brom verjagt.

Die Hauptfraction des Esters siedete bei 164—170°; bei einer zweiten Destillation ging die Hauptmasse (I.) bei 165° über. Nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 324.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 250.

Markownikow ¹⁾ liegt der corrigirte Siedepunkt des α -Bromisobuttersäureesters bei 163.6°.

Auch in diesem Falle waren geringe Quantitäten höher siedender Producte entstanden, die bei 180—210° übergingen. Für die Analyse wurde bei einer zweiten Destillation das zwischen 190—200° (II.) und das bei 210° (III.) Uebergehende, die am höchsten siedenden Tropfen, getrennt aufgefangen.

- I. 0.1730 g Substanz (I.) gaben 0.1665 g Bromsilber.
 II. 0.1955 g Substanz (II.) gaben 0.1992 g Bromsilber.
 III. 0.1375 g Substanz (III.) gaben 0.1526 g Bromsilber.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_6H_{11}BrO_2$	$C_6H_{10}Br_2O_2$	I.	II.	III.
Br	41.02	58.38	40.95	43.36	47.22 pCt.

Auch der Bromgehalt der höchsten Fraction bleibt noch weit hinter dem des Dibromisobuttersäureesters zurück, und es erschien somit sehr fraglich, ob überhaupt Bildung dieses Körpers stattgefunden hatte. Es wurde daher ein zweiter Versuch mit grösseren Mengen angestellt.

Zweiter Versuch.

Angewandt: 290 g Isobuttersäure, 35 g Phosphor und ca. 1150 g Brom, statt theoretisch: 33.35 g Phosphor und ca. 957 g Brom.

Die Einwirkung des Broms fand einen Tag lang in der Kälte und zwei Tage in der Wärme statt, worauf das Gemisch in gewöhnlicher Weise auf Ester verarbeitet wurde. Es wurden 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an ganz reinem α -Bromisobuttersäureester gewonnen, ausserdem war wieder eine sehr geringe Menge hochsiedender Oele entstanden. Es destillirten von 180—190° etwa 2 ccm, von 190—200° etwa 1 ccm wasserhelles Oel über. Letztere Fraction wurde analysirt.

0.1705 g Substanz gaben 0.1673 g Bromsilber.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6H_{11}BrO_2$	$C_6H_{10}Br_2O_2$	
Br	41.02	58.38	41.77 pCt.

Wie ersichtlich, weicht das analytische Product in seinem Bromgehalt kaum von dem Monobromisobuttersäureester ab; selbst bei andauernder Einwirkung überschüssigen Broms wird daher Isobuttersäure im offenen Gefässe ausschliesslich in ihr Monobromderivat übergeführt.

5. Isovaleriansäure.

Erster Versuch.

Angewandt: 10 g Isovaleriansäure, 1 g Phosphor und 54 g Brom, statt theoretisch: 1 g Phosphor und 29 g Brom.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 336.

Nachdem die theoretische Menge Brom aufgenommen war, wurde das Gemisch mit einem kräftigen Ueberschuss von Brom $1\frac{1}{2}$ Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Fractioniren des bromirten Esters ging die Hauptmenge bei $190-193^{\circ}$ über und war reiner Monobromvaleriansäureester (Siedepunkt nach Cahours¹⁾: $190-194^{\circ}$, nach Volhard²⁾: 186° .

0.3424 g Substanz gaben 0.3108 g Bromsilber.

Ber. für $C_7H_{13}BrO_2$	Gefunden
Br 38.28	38.64 pCt.

Geringe Flüssigkeitsmengen waren zwischen $215-225^{\circ}$ übergegangen. Die Menge reichte grade zu einer Analyse aus, die jedoch durch Zerspringen der Röhre verloren ging. Der Versuch wurde daher mit grösseren Quantitäten wiederholt.

Zweiter Versuch.

Angewandt: 110 g Isovaleriansäure, 11 g Phosphor und 382 g Brom, statt theoretisch: 11 g Phosphor und 319 g Brom.

Die Einwirkung des Broms dauerte in diesem Falle $2\frac{1}{2}$ Tag. Gewonnen wurden 154 g Monobromvaleriansäureester vom Siedepunkt $188-196^{\circ} = ca. 80$ pCt. der Theorie, und eine sehr geringe Menge höher siedender Producte. Im Ganzen gingen 2-3 ccm eines bräunlichen Oeles zwischen $205-210^{\circ}$ über, die nach der Destillation nochmals mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet wurden. Zur Analyse wurden einige Tropfen bei 205° (I) und einige bei 210° (II) aufgefangen.

I. 0.1005 g Substanz (I) gaben 0.0690 g Bromsilber.

II. 0.1170 g Substanz (II) gaben 0.0800 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_7H_{13}BrO_2$	für $C_7H_{12}Br_2O_2$	I.	II.
Br 38.28	55.55	29.21	29.10 pCt.

Es war also überhaupt kein höheres bromirtes Product gebildet worden; woraus die hochsiedende Substanz bestand, konnte wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden.

6. Capronsäure.

Angewandt: 10 g Capronsäure, 1 g Phosphor und 30 g Brom, statt theoretisch: 0.9 g Phosphor und 25.3 g Brom.

Der Versuch wurde, wie die folgenden, in dem kleinen Apparat angestellt. Da die vorhergehenden Versuche zur Genüge gezeigt hatten, dass eine Umwandlung von Monocarbonsäuren in Dibromderivate nach der benutzten Methode in irgendwie nennenswerthem Betrage nicht erfolgt, so wurde bei dieser und den folgenden Säuren der Bromüberschuss beschränkt und die Reaction unterbrochen, so-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 78.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 163.

bald nach Aufnahme der theoretischen Brommenge bei weiterem Bromzusatz die Farbe des Broms im Laufe einer halben Stunde nicht mehr verschwand.

Der auf diese Weise erhaltene Ester der bromirten Capronsäure stellte nach der Reinigung ein angenehm riechendes, lichtgelbes Oel dar. Um Zersetzung zu vermeiden, wurde die Fractionirung im Brühl'schen Apparat vorgenommen. Bei einem Druck von 32 mm ging von 90—99° etwa ein Sechstel, von 99—102° der ganze Rest des Esters bis zum letzten Tropfen wasserhell über. Hell und Lump¹⁾ fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 205—210°.

Die Hauptfraction erwies sich bei der Analyse als reiner Monobromcapronsäureester.

0.1625 g Substanz gaben 0.1358 g Bromsilber.

Ber. für $C_8H_{15}BrO_2$	Gefunden
Br 35.87	35.57 pCt.

7. Caprylsäure.

Angewandt: 9 g Caprylsäure, 1 g Phosphor und 25 g Brom, statt theoretisch: 0.72 g Phosphor und 18.4 g Brom.

Von dem erhaltenen bromirten Ester gingen bei 100 mm Druck etwa $\frac{4}{5}$ der Gesamtmenge bei 170—176°, der Rest von 176—190° über. Da die Analysen dieser Producte trotz mehrfacher Fractionirungen keine genügend scharf stimmenden Werthe lieferten, so wurde das Oel schliesslich noch einmal bei gewöhnlichem Druck destillirt. Hierbei ging ein kleiner Theil bei 238—245° über, die Hauptmenge bei 245—247°, eine geringe Menge endlich bei 247—258°. Da letztere Portion bräunlich gefärbt war und freien Bromwasserstoff enthielt, so wurde von einer Analyse derselben Abstand genommen. Die Hauptfraction, ein wasserhelles Oel von angenehmem Geruch, stellte, wie die Analyse zeigte, reinen Monobromcaprylsäureester dar.

0.1714 g Substanz gaben 0.1296 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_{19}BrO_2$	Gefunden
Br 31.87	32.18 pCt.

8. Caprinsäure.

Trotz mehrfacher Versuche ist es uns nicht gelungen, aus der Caprinsäure einen reinen, einfach bromirten Ester darzustellen, denn der Bromgehalt der besten von uns erhaltenen Producte blieb immer noch um etwa 2 pCt. hinter dem für Monobromcaprinsäureester berechneten Werth zurück. Der Grund für diesen Misserfolg ist wahr-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2218.

scheinlich darin zu suchen, dass die von uns verwandte Caprinsäure durch Beimengungen anderer Säuren verunreinigt war. Es ist dies um so eher anzunehmen, als die Darstellung reiner Caprinsäure erfahrungsgemäss eine sehr schwierige Aufgabe ist. So theilte Hr. Dr. Th. Schuchardt mit, dass es ihm kürzlich bei der Darstellung dieser Säure nicht gelungen sei, ein völlig reines Präparat zu gewinnen, obwohl für diesen Zweck 25 kg Kokosnussöl von Lagos, das beste Ausgangsmaterial, oxydirt wurden.

Als Beispiel mögen die Ergebnisse eines unserer Versuche hier Erwähnung finden.

Angewandt: 10 g Caprinsäure, 0.7 g Phosphor und 25 g Brom, statt theoretisch: 0.5 g Phosphor und 17.6 g Brom.

Die Bromirung und die darauf folgende Reinigung des Esters wurden in der üblichen Weise vorgenommen, nur wurde der Ester statt mit reinem Wasser mit Kochsalzlösung gewaschen, da er ungefähr das spezifische Gewicht des Wassers besitzt und sich daher schlecht von demselben trennen lässt.

Das Rohproduct ging bei einem Druck von 26 mm zwischen 135—170° über, davon eine grössere Quantität bei 149—154°, die Hauptmenge jedoch bei 159—161°. Diese letztere Fraction wurde analysirt.

0.1670 g Substanz gaben 0.1055 g Bromsilber.

Ber. für $C_{12}H_{23}BrO_2$	Gefunden
Br 28.67	26.87 pCt.

Analysen anderer Präparate lieferten zum Theil noch niedrigere Werthe. Immerhin geht aus den gefundenen Zahlen hervor, dass sich die Caprinsäure in ihrem Verhalten völlig den übrigen untersuchten Säuren anschliesst, d. h. gleichfalls mit Leichtigkeit ein Atom Brom aufnimmt.

9. Laurinsäure.

Angewandt: 5 g Laurinsäure, 0.5 g Phosphor und 14 g Brom, statt theoretisch: 0.27 g Phosphor und 7.3 g Brom.

Das in üblicher Weise erhaltene Säurebromid wurde zum Theil auf freie Säure, zum Theil auf Ester verarbeitet.

Ein Theil des Bromids wurde in Wasser gegossen, mit dem es sich in der Kälte nur sehr langsam umsetzte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat jedoch die Umwandlung in Säure bald unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein, und die anfangs getrennten Schichten vereinigten sich zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Ueber Nacht schied sich bei guter Abkühlung die Säure in strahligen, warzenförmigen Krystallmassen von gelber Farbe aus, welche auf einen Thonteller gestrichen und auf demselben mit abgekühltem Ligroin gewaschen wurden. Die so erhaltene schneeweisse Säure schmolz bei 30—31.5°.

Eine Probe der Säure wurde in wässriger Soda gelöst und durch Schwefelsäure wieder ausgefällt. Hierbei schied sich die Säure zunächst als gallertartige Masse aus, die sich jedoch durch Umrühren und Abkühlen in Flocken verwandeln liess. Der Schmelzpunkt hatte sich bei dieser Behandlung nicht geändert.

0.1947 g Substanz gaben 0.1330 g Bromsilber.

Ber. für $C_{12}H_{23}BrO_2$	Gefunden
Br 28.67	29.07 pCt.

Die Substanz war also, wie erwartet, Monobromlaurinsäure. Dieselbe ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol. Von Aether und Chloroform genügen schon die Dämpfe, um die Substanz zu verflüssigen.

Aus einer anderen Menge des Säurebromids wurde in der gewöhnlichen Weise der Ester dargestellt. Bei 10.5 mm Druck ging bei 170—172° etwas Verlauf über, dann die gesammte Menge bis zum letzten Tropfen bei 172—174°. Trotz dieses scharfen Siedepunktes stimmten die Analysen der Substanz nicht gut. Wiederholtes Fractioniren änderte daran nichts. Doch geht aus der Analyse unzweifelhaft hervor, dass Monobromlaurinsäureester vorlag.

0.1555 g Substanz (172—174°) gaben 0.0910 g Bromsilber.

Ber. für $C_{14}H_{27}BrO_2$	Gefunden
Br 26.06	24.90 pCt.

10. Myristinsäure.

Die Myristinsäure ist bereits von Hell und Twerdomedoff¹⁾ im offenen Gefäss bromirt worden, und wir haben daher mit dieser Säure keine Versuche angestellt. Die Monobrommyristinsäure wird von den genannten Autoren als eine in weissen, fettglänzenden, warzenartig vereinigten, mikroskopischen Nadelchen krystallisirende Verbindung beschrieben, die bei 31° schmilzt.

11. Palmitinsäure.

Auch die Bromirung der Palmitinsäure ist ganz neuerdings von Hell²⁾ in Gemeinschaft mit Jordanoff studirt worden. Die Ergebnisse unserer Versuche, die bereits vor dem Erscheinen der citirten Abhandlung ausgeführt wurden, stimmen völlig mit den Angaben Hell's über seine Monobrompalmitinsäure überein.

Angewandt: 10 g Palmitinsäure, 0.5 g Phosphor und 33 g Brom, statt theoretisch: 0.4 g Phosphor und 11.6 g Brom.

Von dem in starken Ueberschuss zugesetzten Brom wurde der grösste Theil nach Beendigung der Reaction wiedergewonnen. Das

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1745.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 938

Bromid wurde in Wasser gegossen, mit dem es sich im Gegensatz zum Laurinsäurebromid schon in der Kälte lebhaft umsetzte. Hierbei schied sich ein bräunlich-gelbes Oel ab; im Verlauf von zwei Tagen erstarrte dasselbe zu einem gelben, amorphen Pflaster, welches viel Wasser mechanisch eingeschlossen enthielt. Da dieses Wasser sich weder durch Schmelzen der Säure, noch durch Aufstreichen auf Thon völlig beseitigen liess, haben wir, wie auch Hell, die Säure in Ligroin aufgenommen, und dann die beiden Schichten mechanisch getrennt. Die Säure wurde mehrfach aus Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und bildete schliesslich ein schneeweisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches constant bei 52° schmolz. (Hell: 51.5— 52° .)

0.1600 g Substanz gaben 0.0870 g Bromsilber.

Ber. für $C_{16}H_{31}BrO_2$	Gefunden
Br 23.88	23.14 pCt.

Eine neu dargestellte Menge Säurebromid wurde in den Ester verwandelt. Bei nicht ganz constantem Druck von 32—35 mm ging nach mehrmaligem Fractioniren die Hauptmenge als wasserhelles Oel von 226 — 233° (I) über, während der etwas bräunlich gefärbte Nachlauf von 232 — 254° (II) aufgefangen wurde.

I. 0.1545 g Substanz (I) gaben 0.0795 g Bromsilber.

II. 0.1690 g Substanz (II) gaben 0.0975 g Bromsilber.

Ber. für $C_{18}H_{35}BrO_2$	Gefunden	
	I.	II.
Br 22.04	21.90	24.54 pCt.

Die Hauptfraction war also reiner Monobrompalmitinsäureester, der nach Hell (a. a. O.) unter 38 mm Druck bei 221.4° siedet.

Beide Fractionen waren als Präparate in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt worden. Nach Verlauf einiger Monate war der Inhalt beider Röhren zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt, die bei Handwärme schmolz. Die Röhren wurden daher mit Eis gekühlt, der Körper auf einen kalten Thonteller gestrichen und darauf mit gut gekühltem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, auf dem Teller gewaschen. Auch wurde die Substanz mehrfach in einer kalten Reibschale mit Alkohol verrieben und wieder auf Thon gestrichen, bis sie schneeweiss war und den constanten Schmelzpunkt 23 — 24° zeigte. Aus wenig heissem Alkohol konnte der Körper umkrystallisirt werden.

Die erste Analyse des Productes ergab einen Bromgehalt von 18.6 pCt.; nach dem Umkrystallisiren stieg derselbe auf 20.77 pCt. gegen 22.04 pCt. berechnet für Monobrompalmitinsäureester. Da die Menge zu gering war, musste von einer weiteren Reinigung des Körpers Abstand genommen werden, doch spricht die Analyse dafür, dass der feste Körper nichts anderes als Monobrompalmitinsäureester war.

In Wasser ist der Ester unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, sowie in Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform.

12. Stearinsäure.

Angewandt: 10 g Stearinsäure, 0.4 g Phosphor und 20 g Brom, statt theoretisch: 0.37 g Phosphor und 10.13 g Brom.

Die Reaction war sehr heftig, das Gemisch von Säure und Phosphor verflüssigte sich rasch und schon nach halbstündiger Erwärmung auf dem Wasserbade war die Reaction beendet.

Das Säurebromid wurde auf Ester verarbeitet. Letzterer schied sich beim Eingiessen seiner alkoholischen Lösung in Wasser zunächst als schweres, gelbes Oel ab, welches mit Wasser durchgeschüttelt und ausgewaschen nach einigen Stunden unter Wasser zu einem ziemlich festen Kuchen erstarrte. Die Masse wurde auf Thon gestrichen und darauf in Ligroïnlösung mit Thierkohle gekocht. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein gelblicher Krystallbrei. Durch mehrfaches Verreiben mit Ligroïn, Aufstreichen auf Thon und schliesslich Waschen mit kaltem Alkohol wurde der Ester als rein weisse, krystallinische Masse gewonnen, die sich in einem kalten Mörser zu einem trockenen Pulver zerreiben liess. Die Analyse ergab, dass der Körper den Monobromstearinsäureester darstellte.

0.17095 g Substanz gaben 0.0837 g Bromsilber.

Ber. für $C_{20}H_{39}BrO_2$	Gefunden
Br 20.46	20.84 pCt.

Der Ester schmilzt bei 33—34.5°. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol.

Von der Darstellung der Bromstearinsäure selbst haben wir abgesehen, da Hell¹⁾ inzwischen eine nähere Untersuchung dieser Säure in Aussicht gestellt hat.

Da die Bromirung der Stearinsäure sich mit derselben Leichtigkeit vollzogen hatte wie die der niederen Fettsäuren, so erschien es überflüssig, die Untersuchung auf Monocarbonsäuren mit noch höherem Moleculargewicht auszudehnen, und wir haben statt dessen einige Dicarbonsäuren auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht.

13. Malonsäure.

Da in der Malonsäure eine Methylengruppe mit zwei Carboxylgruppen in directer Bindung steht, so lag die Annahme nahe, dass in diesem Falle ausnahmsweise zwei an einem Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatome sich durch Brom ersetzen lassen würden. Der Versuch hat diese Erwartung vollkommen bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 993.

Die Einwirkung des Broms auf das Gemisch von Malonsäure und rothem Phosphor ist eine sehr heftige, und namentlich gegen Ende der Reaction, wenn ungefähr die für die Bildung von Dibrommalonsäuredibromid berechnete Menge Brom hinzugegeben ist, tritt ein starkes Aufschäumen der Masse ein, welches bei anderen Säuren nicht beobachtet wurde. Die Verarbeitung des Bromids auf Säure bot Schwierigkeiten, da bei unseren zahlreichen Versuchen stets Gemische verschiedener Substanzen entstanden, die schwierig zu trennen waren.

Eine nähere Untersuchung der einzelnen Producte liess bald den Grund des erwähnten Aufschäumens erkennen. Auch wenn ein Ueberschuss von Brom vermieden wurde, konnte doch in dem Reactionproducte nach der Behandlung mit Wasser Tribromessigsäure nachgewiesen werden. Nach Ersatz der beiden Methylenwasserstoffatome war also eine der beiden Carboxylgruppen durch ein drittes Bromatom verdrängt worden. Diese Ueberführung der Malonsäure in Tribromessigsäure ist unter anderen Bedingungen bereits früher mehrfach beobachtet worden. Naturgemäss ist die Ausbeute an Tribromessigsäure viel beträchtlicher, wenn man zu dem Gemisch von Malonsäure und Phosphor so lange in der Wärme Brom zufließen lässt, als noch eine Gasentwicklung stattfindet.

Dibrommalonsäure konnte dagegen in keinem Falle mit Sicherheit aus dem Reactionsgemisch isolirt werden, auch haben wir keinen besonderen Werth darauf gelegt, da durch die Bildung von Tribromessigsäure der Verlauf der Bromirung deutlich gekennzeichnet ist.

Die Verarbeitung des Rohbromids geschah in verschiedener Weise. Um die Tribromessigsäure zu gewinnen, empfahl sich am meisten folgender Weg:

Das Rohproduct der Bromirung wurde in eine flache Schale gegossen und so lange unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis es hellgelb und völlig trocken geworden war. Hierauf wurden anfangs Eisstückchen zugegeben, zum Schluss aber durch gelindes Erwärmen die ganze Masse in Lösung gebracht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelblicher Krystalle, welche auf Thon gestrichen und dann mit Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle gekocht wurden. Bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich die Säure in prachtvollen Nadeln aus, bei langsamem in wohlausgebildeten Tafeln. Der Schmelzpunkt lag bei 129—130°, während Gal¹⁾ 135° angiebt.

0.1800 g Substanz gaben 0.3405 g Kohlensäure Bromsilber.

Ber. für C ₂ HBr ₃ O ₂	Gefunden
Br 80.80	80.48 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 57.

Auch die sonstigen Eigenschaften der Säure liessen dieselbe als Tribromessigsäure erkennen. Das Silbersalz zersetzte sich sofort, und das Natriumsalz gab beim Erwärmen mit Wasser sogleich den charakteristischen Bromoformgeruch.

Während es, wie erwähnt, nicht gelang, die Dibrommalonsäure selbst zu fassen, wurde bei einem anderen Bromirungsversuch ihr Ester ohne Schwierigkeit erhalten. Das in üblicher Weise gereinigte Oel ging bei gewöhnlichem Druck mit röthlicher Farbe vollständig bei 245—250° über und erwies sich bei der Analyse als reiner Dibrommalonsäureester.

0.1525 g Substanz gaben 0.1800 g Bromsilber.

Ber. für $C_7H_{10}Br_2O_4$	Gefunden
Br 50.31	50.23 pCt.

14. Bernsteinsäure.

Ueber das Verhalten der Bernsteinsäure und ihrer Alkylderivate vgl. Näheres in der folgenden Mittheilung von Auwers und Imhäuser.

15. Glutarsäure.

Angewandt: 14 g Glutarsäure ¹⁾ 2.2 g Phosphor und 75 g Brom, statt theoretisch: 2.2 g Phosphor und 62.2 g Brom.

Das Brom wurde anfangs rasch aufgenommen, bald wurde die Reaction träger, ging jedoch ohne Erwärmen mehrere Stunden weiter. Darauf wurde das Gemisch noch etwa 15 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, dann das noch vorhandene Brom abdestillirt, und das Reactionsproduct in üblicher Weise in den Ester verwandelt. Erhalten wurden 31 g eines schweren, röthlichen Oeles statt der von der Theorie verlangten 33 g.

Bei der Fractionirung im luftverdünnten Raum schwankte der Druck zwischen 13—18 mm; hierbei ging der Ester von 155—190° über. Bei einer zweiten Destillation wurde eine Hauptfraction erhalten, die bei 21 mm Druck bei 160° siedete (I); eine zweite Fraction wurde unter einem Druck von 14 mm bei 180—181° aufzufangen (II).

I. 0.16605 g Substanz (I) gaben 0.1785 g Bromsilber.

II. 0.2530 g Substanz (II) gaben 0.2680 g Bromsilber.

Ber. für $C_9H_{14}Br_2O_4$	Gefunden	
	I.	II.
Br 46.24	45.72	45.07 pCt.

Die erste Fraction war mithin reiner Dibromglutarsäureester.

¹⁾ Das Material für diese Versuche war uns von Hrn. Prof. V. Meyer gütigst überlassen worden.

Auch die Dibromglutarsäure selbst konnte ohne Schwierigkeit erhalten werden.

Angewandt: 5 g Glutarsäure, 1.2 g Phosphor und 25 g Brom, statt theoretisch: 0.8 g Phosphor und 22.2 g Brom.

20 g Brom wurden sehr rasch und leicht aufgenommen, die folgenden 5—6 g nur langsam bei andauerndem Erwärmen. Das Reactionsproduct, eine röthlich-gelbliche Flüssigkeit, wurde in einer Schale mit wenig Wasser überschichtet und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Umsetzung begann. Um dieselbe zu mässigen, wurde die Schale in kaltes Wasser gestellt, trotzdem war die Reaction sehr heftig. Für einen Augenblick entstand eine homogene, klare, röthliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten rasch zu einem dicken Brei glänzender Krystalle erstarrte. Die Substanz wurde auf Thon gestrichen und nach dem Trocknen aus Aether umkrystallisirt oder aus ätherischer Lösung durch Ligroïn gefällt.

Beim freiwilligen Verduunsten einer ätherischen Lösung scheidet sich die Dibromglutarsäure in derben, federartig verwachsenen Prismen aus, welche constant bei $169-170^{\circ}$ schmelzen. In kaltem Wasser ist die Verbindung mässig löslich, leicht in heissem, sowie in Aether und Eisessig; in Benzol, Chloroform und Ligroïn ist die Substanz auch in der Wärme nahezu unlöslich.

0.1752 g Substanz gaben 0.2256 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_6Br_2O_4$	Gefunden
Br 55.17	54.80 pCt.

16. β -Methylglutarsäure.

Eine kleine Quantität β -Methylglutarsäure, welche durch Condensation von Crotonsäureester mit Natriummalonsäureester und Verseifung des Reactionsproductes gewonnen war, wurde in üblicher Weise bromirt. Die Umwandlung des Bromids in Säure geschah auf die nämliche Art, wie dies bei der Glutarsäure beschrieben worden ist. Die erhaltene Säure wurde aus Benzol umkrystallisirt, von dem sie in der Hitze reichlich aufgenommen wird. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurde ein Präparat, welches den Schmelzpunkt 149 bis 151° zeigte, analysirt.

0.0920 g Substanz gaben 0.1094 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_8Br_2O_4$	Gefunden
Br 52.63	50.60 pCt.

Der gefundene Bromgehalt bleibt somit um 2 pCt. hinter dem für eine Dibrommethylglutarsäure berechneten Werthe zurück. Leider gestattete die geringe Menge Substanz nicht eine weitere Reinigung und Wiederholung der Analyse. Immerhin genügt der gefundene Analysenwerth, um erkennen zu lassen, dass die β -Methyl-

glutarsäure sich in derselben Weise in ein Dibromsubstitutionsproduct überführen lässt, wie die Glutarsäure selbst.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Dibrom- β -methylglutarsäure entsprechen im Allgemeinen denen des entsprechenden Glutarsäurederivates. Der Schmelzpunkt einer kleinen, häufig aus Benzol umkrystallisirten Probe wurde bei 151° — 152° constant.

17. Adipinsäure.

Von der schwierig zu erhaltenden Adipinsäure stand uns für unsere Versuche nur die minimale Menge von 0.22 g eines vollkommen reinen Präparates vom Schmelzpunkt 148° — 149° zur Verfügung. Dasselbe genügte jedoch, um den Verlauf der Bromirung mit Sicherheit studiren zu können.

Nach der in gewöhnlicher Weise verlaufenen Bromirung wurde das Bromid mit einigen Tropfen Wasser gelinde erwärmt. Es trat bald eine lebhaftere Umsetzung ein und beim Abkühlen erstarrte das Ganze zu einer dicken Krystallmasse. Die Substanz wurde auf Thon von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit, mit kaltem Wasser gewaschen und durch mehrfaches Auflösen in wässriger Soda und Wiederfällen mit Schwefelsäure gereinigt. Schliesslich wurde die Säure aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie sich in hübschen, kurzen Säulen mit Endigung und schiefer Auslöschung ausscheidet.

Die Säure schmilzt unter geringer vorhergehender Sinterung constant bei 191° unter völliger Zersetzung. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in heissem löst sie sich ziemlich leicht.

Da durch einen Unfall ein Theil des Präparates verloren gegangen war, so konnte für die Analyse nur eine sehr geringe Substanzmenge angewandt werden, doch stimmte der gefundene Bromgehalt hinreichend mit dem für Dibromadipinsäure verlangten überein.

0.0282 g Substanz gaben 0.0344 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_8Br_2O_4$	Gefunden
Br 52.63	51.91 pCt.

Ob die Säure mit einer der drei bereits bekannten Dibromadipinsäuren identisch ist, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

18. Korksäure.

Angewandt: 3 g Korksäure, 0.3 g Phosphor und 11 g Brom, statt theoretisch: 0.36 g Phosphor und 10 g Brom.

Das in der gewöhnlichen Weise erhaltene Bromid wurde mit wenig Wasser bis zum Eintritt der Reaction erwärmt. Nach der Umsetzung erstarrte das Ganze rasch zu einem Krystallbrei, der mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Durch mehrfaches Auskochen

mit viel Benzol, in dem die Säure so gut wie unlöslich ist, wurde die Säure in annähernd reinem Zustand gewonnen. Zur völligen Reinigung wurde sie dann wiederholt in Soda gelöst, durch Schwefelsäure gefällt und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln, welche bei 170° — 172.5° schmelzen und sich bei der Analyse als Dibromkorksäure erwiesen.

0.1455 g Substanz gaben 0.1649 g Bromsilber.

Ber für $C_8H_{12}Br_2O_4$	Gefunden
Br 48.19	48.22 pCt.

Die gleiche Säure ist von Hell und Gantter¹⁾ durch Erhitzen von Korksäure mit Brom und Phosphor im Rohr auf 100° gewonnen worden. Schmelzpunkt: 172° — 173° . Der von den genannten Autoren gegebenen Beschreibung der Säure haben wir nichts hinzuzufügen.

19. Sebacinsäure.

Angewandt: 6 g Sebacinsäure, 0.7 g Phosphor und 25 g Brom, statt theoretisch: 0.62 g Phosphor und 1.742 g Brom.

Die Bildung des Bromids und die Verwandlung desselben in die Säure vollzog sich in derselben Weise wie bei den zuvor erwähnten Säuren.

Die Bromsäure kann durch Umkrystallisiren aus Benzol oder heissem Wasser gereinigt werden. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man die Säure in kalter Soda auflöst und mit Schwefelsäure fällt. Aus der concentrirten Lösung der Säure in Soda wird durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure zunächst eine dunkelbraune, harzige Schmiere ausgefällt; man filtrirt dann ab und verdünnt das Filtrat stark mit Wasser; auf weiteren Säurezusatz scheidet sich die bromirte Säure in mikroskopischen Nadelchen ab. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation gewinnt man die reine Säure, welche constant bei 117.5° — 119° schmilzt.

I. 0.1513 g Substanz gaben 0.1570 g Bromsilber.

II. 0.1480 g Substanz gaben 0.1545 g Bromsilber.

III. 0.1680 g Substanz gaben 0.17525 g Bromsilber.

Berechnet	Gefunden		
für $C_{10}H_{16}Br_2O_4$	I.	II.	III.
Br 44.44	44.16	44.41	44.38 pCt.

Die Dibromsebacinsäure ist in kaltem Wasser und Ligroin nahezu unlöslich, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem Wasser, Alkohol und heissem Benzol, sehr leicht in Aether und Chloroform.

¹⁾ Diese Berichte XV, 149.

Da die Sebacinsäure sich noch mit der gleichen Leichtigkeit in ein Dibromsubstitutionsproduct verwandeln lässt wie etwa die Glutarsäure, so war ein gleiches Verhalten auch von höheren Dicarbonsäuren zu erwarten, und die Versuche wurden daher bei dieser Säure abgebrochen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

355. K. Auwers und A. Imhäuser: Ueber die Bromirung von Bernsteinsäure und deren Alkylderivaten.

(Eingegangen am 1. Juli.)

In der vorstehenden Abhandlung von Auwers und Bernhardt sind die Ergebnisse der Bromirung einer grossen Anzahl aliphatischer Säuren mitgetheilt worden. Da Vorversuche ergeben hatten, dass die Bernsteinsäure und ein Theil ihrer Alkylderivate sich gegen die Einwirkung des Broms anders verhalten wie die übrigen untersuchten Säuren, so haben wir mit diesen Substanzen eine grössere Anzahl besonderer Versuche unternommen, über die wir im Folgenden kurz berichten wollen.

1. Bernsteinsäure.

Unsere ersten Versuche mit Bernsteinsäure bestätigten im Allgemeinen die Angaben von Volhard, sowie von Gorodetzky und Hell, welche bei der Bromirung von Bernsteinsäure im offenen Gefäss niemals nachweisbare Mengen von Dibrombersteinsäure erhielten.

Beispielsweise wurde in folgender Weise verfahren: Zu einem innigen Gemisch von Bernsteinsäure und amorphem Phosphor wurde nach und nach die zur Bildung von Monobromsäure erforderliche Menge Brom gefügt, darauf die Mischung allmählich auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Brom verschwunden war. Jetzt wurde nach dem Erkalten so viel Brom in kleinen Portionen zugesetzt, dass eine Umwandlung der Monobromsäure in Dibromsäure hätte erfolgen können, und das Ganze wieder auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser gelöst; darauf die eine Hälfte der wässrigen Lösung mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die andere im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Aus beiden Portionen wurde in reichlicher Menge Monobrombersteinsäure vom Schmelzpunkt 159° gewonnen. Daneben konnte eine ganz geringe Menge einer stark bromhaltigen Substanz