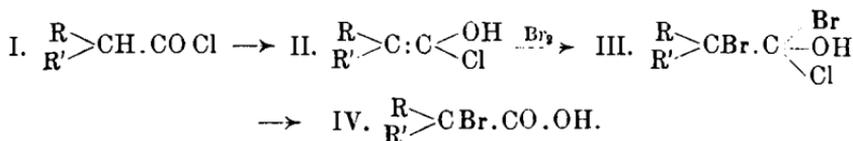


291. Clarence Smith und W. Lewcock: Über die Bromierung aliphatischer Säuren.

(Eingegangen am 11. Juli 1912.)

Die bekannte Tatsache, daß nur am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom haftende Wasserstoffatome organischer Säuren resp. ihrer Säurechloride durch Brom direkt substituiert werden, findet eine Erklärung nach dem Schema:



Wenn die Behauptung, daß die Bromierung in Wirklichkeit durch sukzessive Enolisierung des Säurechlorids und Addition von Brom bedingt wird, richtig ist, so muß selbstverständlich eine additive Verbindung vom Typus III Chlorwasserstoff leichter als Bromwasserstoff verlieren, und das ursprüngliche Säurechlorid wird in das bromierte Säurebromid übergeführt. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden Versuche, die im Falle der Isobuttersäure zu einem definitiven Schluß führten, unternommen; es stellte sich aber dann heraus, daß Aschan<sup>1)</sup> schon dieselbe Hypothese vorgebracht hatte. In einer Anmerkung (zu S. 12) hat Aschan die Absicht ausgesprochen, die Theorie durch ähnliche Versuche zu prüfen. In Beantwortung unserer Bitte hat Hr. Prof. Aschan uns freundlichst mitgeteilt, daß seine Versuche schon beendet seien, und daß er stets eine Mischung von bromiertem Säurechlorid und Säurebromid durch Bromierung eines Säurechlorids erhalten habe. Da wir gefunden hatten, daß Isobuttersäurechlorid, eine Verbindung, welche von Aschan nicht untersucht wurde, fast ausschließlich in  $\alpha$ -Brom-isobuttersäurebromid übergeführt wird, scheint es uns wünschenswert, das Resultat zu veröffentlichen.

Experimentelles.

Einwirkung von Brom auf Isobuttersäure-chlorid. Das benutzte Chlorid wurde durch Mischen von 20 g Isobuttersäure und 25 g Thionylchlorid, 2-stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur und Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung hergestellt. Durch Rektifikation wurden 17 g Isobuttersäurechlorid erhalten. 15 g dieses Chlorids und 23 g (1 Mol.) Brom wurden während 4 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt.

<sup>1)</sup> A. 387, 1 [1912]; B. 45, 1913 [1912].

Nach der Destillation (während dieser Operation verliert die Substanz beigemischten Halogenwasserstoff), wurde ein Produkt (29 g) erhalten, das bei der Fraktionierung folgende Resultate ergab:

bis 130°	Spuren von Brom	145—150°	Spur
130—135°	—	150—155°	2 g
135—140°	0.5 g	155—165°	23.5 g
140—145°	Spur	Rückstand	ungefähr 2 g

Die Fraktion vom Sdp. 155—165° besteht aus  $\alpha$ -Brom-isobutyryl-bromid.

0.2414 g Sbst.: 0.3963 g AgBr.

$C_4H_6OBr_2$ . Ber. Br 69.6. Gef. Br 69.8.

Durch Verseifung wurde  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure (Sdp. 198—200°) erhalten.

Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Brom-isobuttersäurechlorid. Wie zu erwarten war, reagiert  $\alpha$ -Brom-isobuttersäurechlorid nicht mit Brom. Nach 4-stündigem Erhitzen von 10 g Säurechlorid (Sdp. 135—145°) mit einem Molekül (8.6 g) Brom auf 100° wurde rektifiziert, die Substanz ging unter 145° vollständig über.

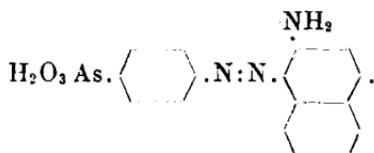
Man kann dabei behaupten, daß die Überführung eines Säurechlorids in das bromierte Säurebromid nicht durch die Massen der reagierenden Substanzen bedingt wird; eine Erklärung im Sinne der oben gedachten Enolisierung des Säurechlorids scheint die einzig mögliche zu sein.

East London College, University of London.

## 292. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. II. Über arsenhaltige Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 2. Juli 1912.)

Arsenhaltige Azofarbstoffe sind in der Literatur schon mehrfach erwähnt; sie wurden durch Diazotierung der Amino-arylarsinsäuren und Kupplung der Diazolösung mit Aminen oder Phenolen erhalten. Die ersten solchen Azokörper beschreiben P. Ehrlich und A. Bertheim<sup>1)</sup>, die durch Kuppeln von diazotierter Arsanilsäure mit  $\beta$ -Naphthylamin einen roten Farbstoff herstellen.



<sup>1)</sup> B. 40, 3297 [1907]; D. R.-P. Nr. 205449; Brit. Patent 3929/1907.