

# Die Verwendung von N-Bromsuccinimid bei Bromierungs- und Abbaureaktionen

Von

M. F. Abdel-Wahab und M. Z. Barakat

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und  
der medizinischen Fakultät der Universität Ein-Schams (Ägypten)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. April 1957)

N-Bromsuccinimid (NBS) bromiert aromatische Säuren, welche Hydroxy- und Aminogruppen im Kern enthalten, ohne Veränderung der Substituenten; Sulfogruppen hingegen werden durch Brom ersetzt und Mercaptogruppen werden zu Disulfid oxydiert. Phenyllessigsäure wird bei Behandlung mit NBS in wäßriger Lösung zu Benzaldehyd abgebaut. Phenole und aromatische Amine werden durch NBS leicht im Kern bromiert. Mehrbasische Säuren, wie Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure, werden mit dem gleichen Reagens zu entsprechenden Aldehyden oder Ketonen abgebaut. NBS ergibt bei der Reaktion mit mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Äthylenglykol, Glycerin, Xylit, Sorbit, Mannit und Inosit, nur Kohlendioxyd und Wasser. Diese Reaktion wurde auf ihren quantitativen Ablauf geprüft und zur Bestimmung von Äthylenglykol und Glycerin herangezogen.

Nachdem Ziegler<sup>1</sup> N-Bromsuccinimid zur Bromierung von ungesättigten aliphatischen Verbindungen verwendet hatte, übernahmen *Buu Hoi* und Mitarbeiter<sup>2</sup> sowie *Schmid* und *Karrer*<sup>3</sup> die Methode zur Bromierung von Naphthalin und anderen aromatischen Homologen. Während Benzol nicht angegriffen wird, kann Toluol in CCl<sub>4</sub>-Lösung in Gegenwart von Benzoylperoxyd zu Benzylbromid bromiert werden<sup>3</sup>. *J. Lecoq*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> C. Djerassi, Chem. Rev. **43**, 271 (1948).

<sup>2</sup> N. P. Buu Hoi, Ann. Chem. **556**, 1 (1944).

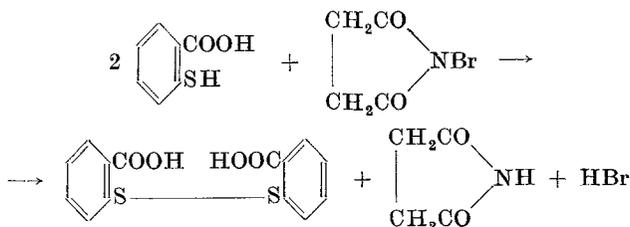
<sup>3</sup> H. Schmid und P. Karrer, Helv. Chim. Acta **29**, 573 (1946).

<sup>4</sup> J. Lecoq, Ann. chim. **3**, 62 (1948).

untersuchte die Bromierung der Methylgruppe auch an anderen Aromaten. Vor kurzem wurde gezeigt, daß NBS bei der Bromierungsreaktion einen Polareffekt aufweist<sup>5</sup>. NBS wird immer häufiger sowohl als Oxydationsmittel als auch als Abbaureagens verwendet<sup>6, 7, 8</sup>.

In der vorliegenden Arbeit studierten wir vorerst die Reaktion von NBS mit Salizylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure und Phenyllessigsäure. Außer Phenyllessigsäure, die in wäßriger Lösung zu Benzaldehyd abgebaut wird, werden alle anderen Säuren im Kern bromiert. Aus äquimolaren Mengen von Salizylsäure und NBS erhält man in CCl<sub>4</sub>-Lösung ein Additionsprodukt von 5-Bromsalizylsäure und Salizylsäure. Wird jedoch die Reaktionszeit verlängert und die Menge von NBS verdoppelt, so erhält man 4,5-Dibromsalizylsäure. In beiden Fällen wurde Succinimid als Endprodukt isoliert. p-Hydroxybenzoesäure ergibt unter ähnlichen Bedingungen 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzoesäure. Anthranilsäure und p-Aminobenzoesäure wurden zu 4,5-Dibromanthranilsäure bzw. zu 2-Brom-4-aminobenzoesäure bromiert. Die Bromierung derartiger Säuren gestaltete sich früher schwierig und sehr zeitraubend<sup>9, 10, 11</sup>.

Aus Thiosalizylsäure konnten wir mit NBS in CCl<sub>4</sub>-Lösung das Disulfid erhalten. Dieses Disulfid wurde insbesondere durch Molgewichtsbestimmung identifiziert.



Der Ersatz von Sulfogruppen durch Halogene wurde bereits von *Datta* und *Mitter*<sup>12</sup> beschrieben. Diese Autoren konnten die Regel aufstellen, daß nur bei Verbindungen mit Hydroxylgruppen im Kern eine Substitution der Sulfogruppen durch Brom eintritt. Wir untersuchten

<sup>5</sup> *J. E. Corey*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2256 (1953).

<sup>6</sup> *M. Z. Barakat* und *G. Moussa*, *J. Pharm. Pharmacol.* **4**, 115, 582 (1952).

<sup>7</sup> *M. Z. Barakat* und *M. F. Abdel-Wahab*, *Analyt. Chemistry* **26**, 1973 (1954); **27**, 536 (1955).

<sup>8</sup> *M. Z. Barakat* und *M. F. Abdel-Wahab*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 5731 (1953); **77**, 1670 (1955).

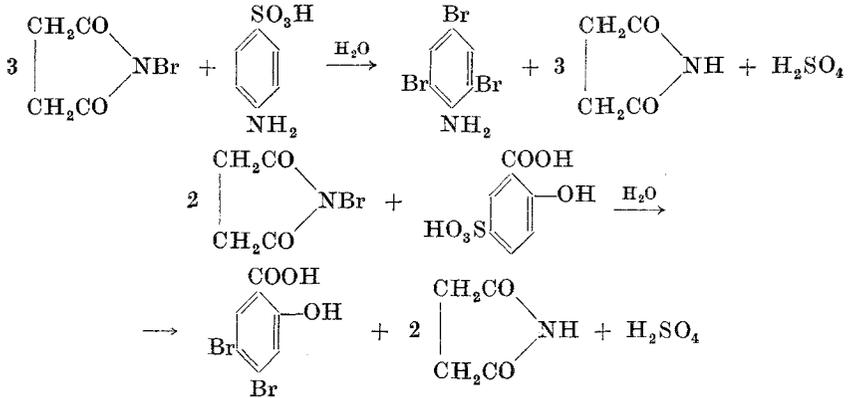
<sup>9</sup> *H. Stephens* und *E. Champion*, *J. Chem. Soc. London* **127**, 1791 (1925).

<sup>10</sup> *P. Kausch*, *J. prakt. Chem.* **51**, 210 (1895).

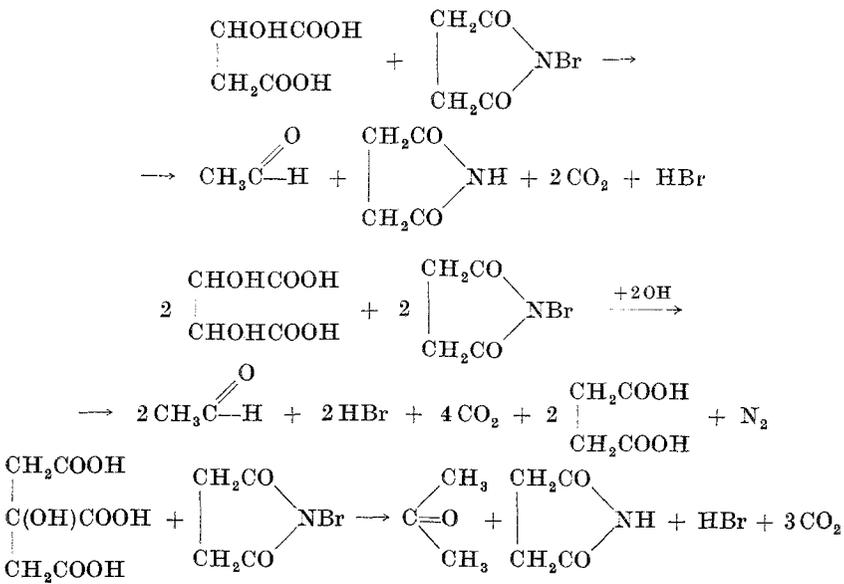
<sup>11</sup> *R. Lesser* und *R. Weiß*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 393 (1913).

<sup>12</sup> *R. Datta* und *R. Mitter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 303 (1921); **41**, 2028 (1919).

die Bromierung von Sulfanilsäure und Sulfosalizylsäure mittels NBS in wäßriger Lösung. Dabei treten 2,4,6-Tribromanilin bzw. 4,5-Dibromsalizylsäure als Reaktionsprodukte auf. In den wäßrigen Lösungen wurde Schwefelsäure nachgewiesen.

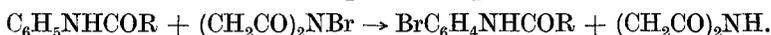


Phenyllessigsäure setzt sich mit NBS zu Benzaldehyd um. Die Reaktion wurde in dem Apparat durchgeführt, wie er von *Schönberg* und Mitarbeitern<sup>13</sup> beschrieben wurde. Im gleichen Apparat wurde NBS mit Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure destilliert, wobei Acetaldehyd bzw. Aceton erhalten wurden.



<sup>13</sup> A. Schönberg, R. Moubasher und A. Moustafa, J. Chem. Soc. London 1948, 176.

Sowohl aus Acetanilid ( $R = CH_3$ ) als auch Benzanilid ( $R = C_6H_5$ ) erhielten wir mit NBS das entsprechende p-Bromanilid.



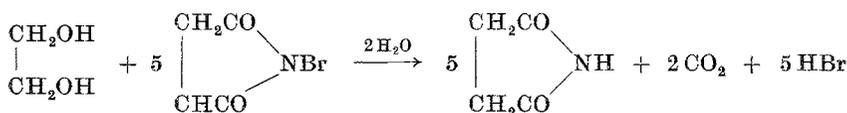
Die Bromierung mehrwertiger Phenole, z. B. Brenzkatechin und Resorcin, erfolgt unter Bildung von 4,5-Dibrombrenzkatechin und 2,4,6-Tribromresorcin. Anilin setzt sich in wäßriger Lösung mit NBS quantitativ zu 2,4,6-Tribromanilin um. In gleicher Weise reagiert es mit Bromwasser, jedoch ist NBS dem Bromwasser vorzuziehen. Aus o-Nitranilin und NBS wird beim Erhitzen in  $CCl_4$  das 4-Brom-2-nitranilin erhalten. Während Diphenylamin mit NBS in  $CCl_4$ -Lösung 2,4,2',4'-Tetrabromphenylamin ergibt, entsteht aus Triphenylamin mit NBS ein Monobromderivat.

Mehrwertige Alkohole, z. B. Äthylenglykol, Glycerin, Xylit, Sorbit, Mannit und Inosit, ergeben nur Kohlendioxyd und Wasser, wenn sie

Tabelle 1

Ausgangsstoff	Lösungs- mittel	Reak- tionszeit in Stdn.	Ausbeute %	Reaktionsprodukt
Salizylsäure 1 : 1 ...	$CCl_4$	0,5	90	Additionsprodukt von 5-Bromsalizylsäure und Salizylsäure
Salizylsäure 1 : 2 ...	$CCl_4$	5	50	4,5-Dibromsalizylsäure
p-Hydroxybenzoesäure	$CCl_4$	1,5	76	3,5-Dibrom-4-hydroxybenzoesäure
Anthranilsäure .....	$CCl_4$	1	90	4,5-Dibromanthranilsäure
p-Aminobenzoesäure	$CCl_4$	2	80	2-Brom-4-aminobenzoesäure
Thiosalizylsäure ....	$CCl_4$	15	60	Disulfid
Sulfosalizylsäure ....	$H_2O$	1	75	4,5-Dibromsalizylsäure
Sulfanilsäure .....	$H_2O$	0,25	95	2,4,6-Tribromanilin
Acetanilid .....	$H_2O$	1	68	p-Bromacetanilid
Benzanilid .....	$H_2O$	1	65	p-Brombenzanilid
Brenzkatechin .....	$CCl_4$	1	65	4,5-Dibrombrenzkatechin
Resorcin .....	$CCl_4$	0,25	92	2,4,6-Tribromresorcin
Anilin .....	$H_2O$	0,25	93	2,4,6-Tribromanilin
o-Nitranilin .....	$CCl_4$	2,5	90	4-Brom-2-nitranilin
Diphenylamin .....	$CCl_4$	2	60	2,4,2',4'-Tetrabromdiphenylamin
Triphenylamin .....	$CCl_4$	3	50	$\alpha$ -Monobromtriphenylamin
Phenyllessigsäure ....	$H_2O$	0,5	72	Benzaldehyd
Äpfelsäure .....	$H_2O$	0,25	60	Acetaldehyd
Weinsäure .....	$H_2O$	1	62	Acetaldehyd
Zitronensäure .....	$H_2O$	0,5	50	Aceton
Äthylenglykol .....	$H_2O$	1	$100 \pm 2$	$CO_2 + H_2O$
Glycerin .....	$H_2O$	1	$100 \pm 2$	$CO_2 + H_2O$
Xylit .....	$H_2O$	1	$100 \pm 2$	$CO_2 + H_2O$
Sorbit .....	$H_2O$	1	$100 \pm 2$	$CO_2 + H_2O$
Mannit .....	$H_2O$	1	$100 \pm 2$	$CO_2 + H_2O$
Inosit .....	$H_2O$	1	$100 \pm 2$	$CO_2 + H_2O$

im vorhin erwähnten Apparat mit NBS zur Reaktion gebracht werden<sup>14</sup>. Hier konnte kein Aldehyd oder Alken isoliert werden. NBS wurde dabei zu Succinimid und Bromwasserstoffsäure zerlegt. Der Abbau verläuft quantitativ. Er kann zur Bestimmung von Äthylenglykol und Glycerin herangezogen werden, indem das entstandene Kohlendioxyd maßanalytisch gemessen wird. Der Reaktionsgleichung soll hier an Hand der Umsetzung von Äthylenglykol mit NBS in wäßriger Lösung bei 100° erläutert werden:



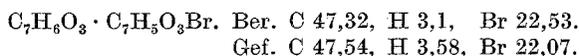
Die Ausbeuten dieser Reaktionen sind in vorstehender Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Experimenteller Teil

### A. Bromierung

#### 1. Salizylsäure

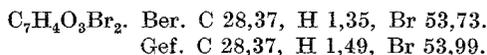
1,38 g (0,01 Mol) Salizylsäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden in 30 ml CCl<sub>4</sub> 1/2 Std. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Der Schmp. betrug 126°, er wurde durch Mischen mit Succinimid nicht erniedrigt. Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft. Dieser Rückstand ergab nach dem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 80 bis 100°) farblose Kristalle vom Schmp. 133°.



Hydrolyse des Additionsproduktes mit 10% NaOH und Neutralisieren mit Salzsäure ergibt einen in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man Kristalle vom Schmp. 164°. Die Bestimmung des Mischschmp. mit 5-Bromsalizylsäure ergab keine Depression. Aus dem Filtrat des Hydrolysenproduktes erhält man Salizylsäure vom Schmp. 157°.

Der Versuch einer Synthese des Additionsproduktes aus Salizylsäure und 5-Bromsalizylsäure in CCl<sub>4</sub>-Lösung unter Rückfluß war jedoch nicht erfolgreich.

Die gleiche Reaktion wurde mit 0,02 Molen NBS und einer Reaktionszeit von 5 Stdn. unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Wir erhielten eine Dibromverbindung.

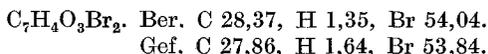


Mischschmp. mit 4,5-Dibromsalizylsäure 216°, mit FeCl<sub>3</sub> erhielt man Violettfärbung.

<sup>14</sup> R. Moubascher und A. Sina, J. Biol. Chem. 180, 681 (1949).

2. *p*-Hydroxybenzoesäure

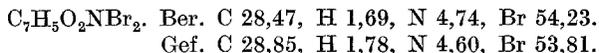
Eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) *p*-Hydroxybenzoesäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS in 100 ml  $\text{CCl}_4$  wurde  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsprodukt heiß filtriert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Der Mischschmp. mit Succinimid war  $126^\circ$ . Das Filtrat wurde in der Kälte nochmals filtriert und der erhaltene Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.  $266^\circ$  (Zers.).



Der Mischschmp. mit 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzoesäure zeigte keine Erniedrigung, die  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion war positiv.

## 3. Anthranilsäure

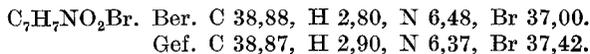
Eine Lösung von 1,37 g (0,01 Mol) Anthranilsäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS in 30 ml  $\text{CCl}_4$  wurde unter Rückfluß 1 Std. erhitzt. Die heiße Lösung wurde vom Succinimid filtriert, das Succinimid aus Benzol umkristallisiert. Mischschmp. keine Depression. Nach dem Erkalten wurde erneut filtriert und der Filtrierückstand aus Äthanol umkristallisiert. Der Mischschmp. mit 4,5-Dibromanthranilsäure zeigt keine Verminderung. Schmp.  $226$  bis  $228^\circ$ .



Diazotierung und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol zeigte die Anwesenheit der Aminogruppen an.

4. *p*-Aminobenzoessäure

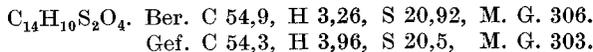
1,37 g (0,01 Mol) *p*-Aminobenzoessäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden in 30 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, 2 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand aus Benzol rekristallisiert. Schmp.  $126^\circ$ . Der Mischschmp. mit Succinimid zeigte keine Depression. Das erkaltete Filtrat wurde abermals filtriert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden nach Umkristallisation aus heißem Wasser als 2-Brom-4-aminobenzoessäure Schmp.  $204^\circ$  (Zers.) identifiziert.



Mischschmp. mit 2-Brom-4-aminobenzoessäure zeigte keine Depression.

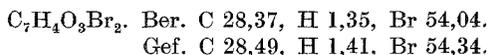
## 5. Thiosalizylsäure

1,54 g (0,01 Mol) Thiosalizylsäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden in 30 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, am Wasserbad unter Rückfluß 15 Stdn. erhitzt und filtriert. Der Rückstand wurde mit heißem Chloroform extrahiert und heiß filtriert. Die erkaltete Chloroformlösung wurde filtriert, das erhaltene Succinimid wie vorher umkristallisiert und identifiziert. Der Extraktionsrückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert. Schmp.  $296^\circ$ .



### 6. Sulfoalizylsäure

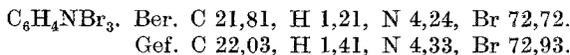
Eine Lösung von 2,19 g (0,01 Mol) Sulfoalizylsäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS in 15 ml Wasser wurde 1 Std. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen erhielt man Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser einen Schmp. von 218° zeigten.



Der Mischschmp. mit 4,5-Dibromsalizylsäure zeigte keine Erniedrigung. Im Filtrat wurde Sulfat als Bariumsulfat nachgewiesen und Succinimid isoliert.

### 7. Sulfanilsäure

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 1,73 g (0,01 Mol) Sulfanilsäure und 1,78 g (0,01 Mol) NBS in 50 ml Wasser unter Rühren und Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 119 bis 120°.

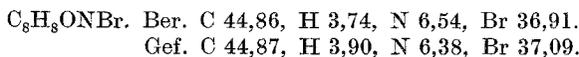


Der Mischschmp. mit 2,4,6-Tribromanilin zeigte keine Depression. Die Aminogruppe wurde durch Diazotieren und Koppeln mit  $\beta$ -Naphthol nachgewiesen. Die Abwesenheit von Schwefel ergab sich aus der negativen *Lassaigne*-Probe.

Die Mutterlauge enthielt Sulfat und Succinimid. Succinimid erhält man durch Eindampfen im Vakuum und Umkristallisieren aus Benzol.

### 8. Acetanilid

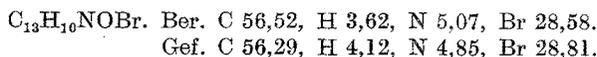
Eine Lösung von 1,35 g (0,01 Mol) Acetanilid und 1,78 g (0,01 Mol) NBS in 50 ml Wasser wurde am Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach 1 Std. wurde gekühlt, filtriert und aus wäßr. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 169°.



Der Mischschmp. mit p-Bromacetanilid zeigte keine Depression. Das Filtrat wurde eingeengt (5 ml) und der Rückstand als Succinimid identifiziert.

### 9. Benzanilid

1,97 g (0,01 Mol) Benzanilid und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden, wie bei Acetanilid beschrieben, behandelt. Es entstand p-Brombenzanilid vom Schmp. 202 bis 204° und Succinimid.



Der Mischschmp. mit p-Brombenzanilid zeigte keine Depression.

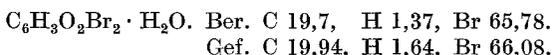
### 10. Brenzkatechin

Eine Lösung von 1,1 g (0,01 Mol) Brenzkatechin und 1,78 g (0,01 Mol) NBS in 60 ml  $\text{CCl}_4$  wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 Std. wurde filtriert

und die erhaltene schwarze Masse aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 122 bis 124°. Der Mischschmp. mit 4,5-Dibrombrenzkatechin zeigte keine Depression.

#### 11. Resorcin

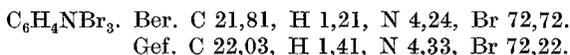
1,1 g (0,01 Mol) Resorcin und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden, wie bei Brenzkatechin beschrieben, 15 Min. behandelt. Wir erhielten nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser 2,4,6-Tribromresorcin. Schmp. 110 bis 112°.



Der Mischschmp. mit der Vergleichssubstanz zeigte keine Depression. Aus der Mutterlauge wurde Succinimid isoliert.

#### 12. Anilin

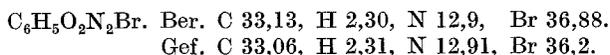
In einem 100-ml-Rundkolben wurden 0,92 g (0,01 Mol) Anilin und 5,34 g (0,03 Mol) NBS mit 20 ml Wasser unter Schütteln erhitzt. Nach 15 Min. wurde gekühlt, abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 119°.



Der Mischschmp. mit 2,4,6-Tribromanilin ergab keine Depression. Aus dem Filtrat wurde Succinimid isoliert. Diazotierung und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol war positiv.

#### 13. o-Nitranilin

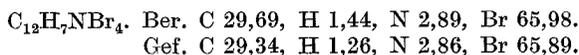
1,38 g (0,01 Mol) o-Nitranilin und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und 2,5 Stdn. am Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach Filtration erhielten wir Succinimid. Das Filtrat wurde auf 20 ml eingeeengt, gekühlt und die erhaltenen gelben Kristalle aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 110°.



Der Mischschmp. mit 4-Brom-2-nitranilin ergab keine Depression. Diazotierung und Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol war positiv.

#### 14. Diphenylamin

1,696 g (0,01 Mol) Diphenylamin und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und vom Succinimid filtriert. Aus dem Filtrat erhielten wir nach dem Einengen farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Alkohol einen Schmp. von 182° zeigten.



Der Mischschmp. mit 2,4,2',4'-Tetrabromphenylamin ergab keine Depression.

#### 15. Triphenylamin

2,45 g (0,01 Mol) Triphenylamin und 1,78 g (0,01 Mol) NBS wurden 3 Stdn. wie bei Diphenylamin beschrieben, behandelt und Succinimid wie

üblich isoliert. Das Filtrat ergab ein Monobromtriphenylamin. Schmp. 94 bis 96°.

$C_{18}H_{14}NBr$ . Ber. C 68,66, H 4,32, N 4,32, Br 24,09.  
Gef. C 68,58, H 4,32, N 4,20, Br 24,09.

## B. Abbau

### 1. Phenylelessigsäure

1,36 g (0,01 Mol) Phenylelessigsäure und 3,56 g (0,02 Mol) NBS wurden in 50 ml Wasser gelöst und im *Schönberg*-Apparat<sup>13</sup> unter Rückfluß im  $CO_2$ -Strom destilliert. Nach 20 Min. Reaktionszeit sammelten sich in der Vorlage, die 0,6 g 2,4-Dinitrophenylhydrazinsulfat in 20 ml Alkohol enthielt, gelborange Kristalle. Aus Äthylacetat umkristallisiert, erwiesen sie sich als Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon. Schmp. 239°. Mischschmp. mit der Vergleichssubstanz zeigte keine Depression.

### 2. Mehrbasische Oxysäuren

Jeweils 1 g von Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure wurden in 50 ml destilliertem Wasser mit 2 g NBS, wie oben beschrieben, behandelt und die entstandenen Aldehyde aufgefangen. Aus Äpfelsäure entstand Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon. Weinsäure ergibt dasselbe Produkt, Zitronensäure Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon. Alle diese Ketone und Aldehyde wurden durch Schmp. und Mischschmp. ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert.

Die gleichen Versuche wurden wiederholt, die Gase aber in Kalkwasser und dann in mit verd. Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung eingeleitet. Das Kalkwasser wurde durch Kalziumkarbonatbildung getrübt und in der Silbernitratlösung bildete sich ein gelber Niederschlag von Silberbromid.

### 3. Mehrwertige Alkohole

Äthylenglykol, Glycerin, Xylit, Sorbit, Mannit und Inosit (1 g) werden in 50 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 5 g NBS versetzt. Sie werden, wie bei den mehrbasischen Säuren beschrieben, destilliert. Die entstandenen Gase werden durch Kalkwasser, salpetersaure Silbernitratlösung, schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung und zuletzt durch eine eisgekühlte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin geleitet. Das Kalkwasser zeigt das Kohlendioxyd, die Silbernitratlösung HBr an. In der wäßr. Lösung wurde Succinimid wie folgt isoliert: Die Lösung wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 126°. Der Mischschmp. zeigte keine Depression.

## C. Bestimmung von Glycerin und Äthylenglykol

In das Kölbchen *A* (Abb. 1) wurde eine Lösung von Äthylenglykol bzw. Glycerin eingebracht. 1 g festes umkristallisiertes NBS wurde zugesetzt. Durch das Kölbchen *B* wurde ein Strom von  $CO_2$ -freier Luft geleitet (zirka 500 ml), dann mittels einer Mikrobürette, die mit einem Natronkalkrohr verschlossen wurde, 5 ml einer 0,1 n Bariumhydroxydlösung zugesetzt. Beide Kölbchen wurden nun rasch mit dem Apparat verbunden und der Apparat darauf durch den Hahn *C*  $1/2$  Std. lang mit einer Hochvakuum-pumpe evakuiert. Dann wurde Hahn *C* geschlossen, der Apparat zu drei Viertel seiner Länge in ein siedendes Wasserbad getaucht und hier  $1/4$  Std.

unter öfterem Schütteln belassen. Danach wurde Kölbchen *B* in Eiswasser gekühlt, während *A* weiter im Wasserbad blieb. Nach 10 Min. ist der größte Teil der Flüssigkeit in das Kölbchen *B* destilliert. Nachdem der Apparat ausgekühlt ist, läßt man durch Hahn *C* CO<sub>2</sub>-freie Luft ein. Kolben *B* wird abgezogen, ein Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt und sofort mit 0,1 n HCl titriert.

*Berechnung*

1. Äthylenglykol:

$$(B - P) \cdot N \cdot \frac{62}{4} = \text{mg Äthylenglykol.}$$

2. Glycerin:

$$(B - P) \cdot N \cdot \frac{92}{6} = \text{mg Glycerin.}$$

*B* ml verbrauchte Salzsäure zur Blindprobe; *P* ml verbrauchte Salzsäure zur Bestimmung; *N* Normalität der verwendeten Salzsäure.

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einiger quantitativer Bestimmungen.

Tabelle 2

Substanz	Menge berechnet mg	mg gefunden	Fehler in %
Äthylenglykol	3,1	3,092	0,26
	3,22	3,19	0,90
	2,0	2,0	0,0
Glycerin	4,6	4,51	1,9
	4,0	4,04	1,0
	2,0	1,98	1,0
	4,6	4,63	0,61
	2,0	2,01	0,5

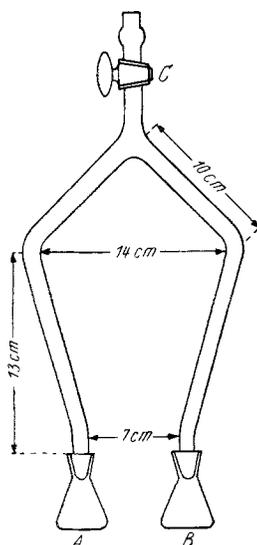


Abb. 1

Wir wollen Herrn Doz. Dr. *Hoffmann-Ostenhof* an dieser Stelle unseren Dank für sein reges Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

## Über das Vorkommen von Pipecolinsäure in tierischen Giften\*

(Kurze Mitteilung)

Von

**H. Michl**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 6. Mai 1957)

Die wirksamen Proteine der tierischen Gifte bauen sich nach den bisherigen Erfahrungen aus den gleichen Aminosäuren auf wie andere

\* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet.