

4) Ueber Darstellung  $\alpha$ -bromirter Säuren;von *J. Volhard*.

Ein neues Verfahren zur Bromirung der Bernsteinsäure hat vor mehreren Jahren Hell \*) angegeben : die trockene gepulverte Bernsteinsäure wird mit rothem Phosphor gemischt; man läßt dann die zur Bildung von Succinylbromür nöthige Menge von Brom zutropfen, giebt, nachdem die erste heftige Reaction vorüber ist, weiterhin die zur Substituierung von 1 At. Wasserstoff nöthige Menge von Brom zu und erhitzt im geschlossenen Gefäfs bei Wasserbadtemperatur, bis das freie Brom verbraucht ist. Ueber die Zusammensetzung des Productes und die Ausbeute macht Hell keinerlei Angaben, er verweist in diesem Betreff auf eine demnächstige Publication, in welcher die Einzelheiten des Verfahrens beschrieben werden sollen. Soweit ich weifs hat jedoch Hell nichts weiter über diesen Gegenstand veröffentlicht.

Bei Durchmusterung der Methoden zur Bromirung organischer Säuren habe ich auch das Hell'sche Verfahren eingehend geprüft und es ist mir gelungen, dasselbe durch kleine Modificationen derart zu verbessern, dafs es die Darstellung  $\alpha$ -substituierter ein- und zweibasischen Säuren in beliebig grofsen Mengen und in verhältnifsmäfsig sehr einfacher Weise ermöglicht.

Hell bewirkt die Bromirung durch Erhitzen in geschlossenen Gefäfsen. Da bei der Reaction sehr viel Bromwasserstoffgas entwickelt wird, also starker Druck entsteht, so kann man selbstverständlich gröfsere Mengen nach dem Hell'schen Verfahren nicht verarbeiten. Das Erhitzen in geschlossenen Gefäfsen mufste vor Allem umgangen werden, um ein brauchbares präparatives Verfahren zu gewinnen.

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 891.

Gleich der erste Versuch zeigte, daß dieser Verbesserung keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Wenn man die aus Bernsteinsäure, Phosphor und Brom durch die erste stürmische Einwirkung erhaltene Mischung nach Zusatz der nöthigen Brommenge am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt, so setzt sich die Entwicklung von Bromwasserstoff lebhaft fort; nach einiger Zeit ist alles Brom absorbirt und die Dämpfe über der Flüssigkeit werden farblos.

Das Product ist, so lange noch warm, eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle meistens in solcher Menge abscheidet, daß die Flüssigkeit in dem Krystallgewebe aufgesaugt ist und das ganze fest zu sein scheint. Flüssigkeit und krystallinische Substanz lassen sich annähernd von einander scheiden durch Absaugen und Nachwaschen mit Chloroform, welches von den Krystallen in der Kälte nur sehr wenig auflöst. Durch Umkrystallisiren aus heißem Chloroform trennt man die Krystalle von einer zähen amorphen Masse, von welcher schon beim Ausgießen des Productes eine ziemliche Menge an der Wand der Retorte haften bleibt; dieselbe besteht aus Metaphosphorsäure. Die feste Substanz krystallisirt aus kochendem Chloroform in langen dünnen glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $117^{\circ}$  und giebt beim Kochen mit Wasser Bernsteinsäure; sie ist also Bernsteinsäureanhydrid. Die Flüssigkeit dagegen besteht aus Brombersteinsäurebromid. Höher gebromte Producte sind in derselben nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden, da die durch Zersetzung mit Wasser daraus entstehende Brombersteinsäure in Wasser sehr reichlich und ohne Hinterlassung schwerlöslicher Dibrombersteinsäure sich auflöst.

Bromirung hat also stattgefunden; sie ist jedoch unvollständig geblieben, indem ein beträchtlicher Theil der Bernsteinsäure in Anhydrid überging. Es bedarf nur einer Ab-

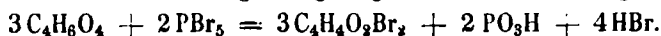
änderung der Mengenverhältnisse, um unter sonst gleichen Bedingungen die Bromirung zu vervollständigen.

Die Mengenverhältnisse für Umwandlung des Hydrats in Bromür berechnet Hell nach der Gleichung :



Diese Gleichung kann dem Zersetzungsvorgang nicht wohl entsprechen. In derselben wird angenommen, daß Orthophosphorsäure in der Wärme weder auf Succinylbromür noch auf Phosphoroxybromid einwirke; denn da sich letzteres mit Bernsteinsäure nur allmählich umsetzt, muß es gleichzeitig mit Phosphorsäure in der Mischung vorhanden sein. Diese Annahme ist höchst unwahrscheinlich. Man weiß\*), daß Phosphorchlorid und Oxychlorid mit Orthophosphorsäure Salzsäure und Metaphosphorsäure bilden; es läßt sich als sicher annehmen, daß die entsprechenden Bromverbindungen sich ebenso verhalten werden. Ich habe mich ferner überzeugt, daß Succinylchlorid auf krystallisirte Phosphorsäure bei gelindem Erwärmen energisch einwirkt; es entweicht Chlorwasserstoff und nach einigem Digeriren sublimirt Bernsteinsäureanhydrid.

Die erwähnten Reactionen nehmen aber beide sowohl Phosphor als Brom in Anspruch, welche der Einwirkung auf Bernsteinsäure damit entzogen werden. Die Gleichung ergiebt also nicht genug Phosphor und Brom um alle Bernsteinsäure in Bromür zu verwandeln; die hierzu nöthigen Mengenverhältnisse werden richtiger angezeigt durch die Gleichung :



Für die Substitution von 1 Atom Wasserstoff im Bromür kommen dazu noch 3 Molgw. Brom und durch einen Ueberschuß von Phosphorbromid wird die Substitution ganz außerordentlich erleichtert.

---

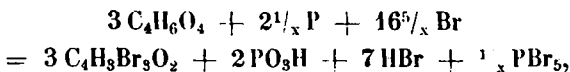
\*) Geuther, Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1873, 226.

Das Verfahren von Hell entsprang der auch schon zuvor mehrfach gemachten Beobachtung, daß Säurebromide und -anhydride sich leichter bromiren als die Säurehydrate. Der Phosphor vermittelt nach Hell nur den Uebergang von Hydrat in Bromür; daß er bei dem Proceß noch eine andere Rolle spiele, liefs sich zur Zeit, als Hell seine Versuche anstellte, kaum voraussetzen. Erst in letzter Zeit ist man darauf aufmerksam geworden, daß die Gegenwart der Halogenverbindungen gewisser Elemente den Austausch des Wasserstoffs gegen Halogene in so merkwürdiger und auffallender Weise begünstigt.

In der That ist Phosphor ein ausgezeichnete Brom- und Chlorüberträger. Bernsteinsäureanhydrid mit Brom auf dem Wasserbad digerirt entwickelt keine Spur von Bromwasserstoff, dessen Bildung beginnt aber sofort, wenn man etwas Phosphorbromür zugeibt. Auch auf Succinylchlorid wirkt Brom in offenen Gefäfsen bei der Wärme des Wasserbades nur sehr wenig ein, mit grofser Leichtigkeit dagegen bei Anwesenheit von Phosphorbromid.

Die Substitution wird durch die Gegenwart der Bromphosphorverbindungen in solchem Grade erleichtert, daß auch in der nach Hell's Vorschrift zusammengesetzten Mischung, obwohl dieselbe zu wenig Brom und Phosphor enthält, um alle Bernsteinsäure in Bromür zu verwandeln, doch ein grofser Theil des Bromürs gebromt wird, indem die Substitution und die Einwirkung von Phosphoroxymbromid auf Bernsteinsäureanhydrid gleichzeitig neben einander verlaufen. Vollständig wird aber die Bernsteinsäure in Monobromsuccinylbromür nur verwandelt bei Ueberschuß von Phosphor und Brom.

Der Berechnung der Mengenverhältnisse ist sonach die Gleichung zu Grunde zu legen :



in welcher für  $\frac{1}{x}$ , d. i. der anzuwendende Ueberschufs von Phosphor, zweckmäfsig  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{5}$  gesetzt wird.

Selbstverständlich verflüchtigt sich mit dem entweichenden Bromwasserstoff ein Theil des Broms. Dieser Verlust ist um so gröfser je stürmischer die Gasentwicklung. Ich fand denselben von 5 bis 16 pC. wechselnd. Man mufs also von Haus aus einen Ueberschufs von Brom anwenden, oder noch besser nachträglich nochmals Brom zugeben.

Die Zeit, welche nothwendig ist, um den Procefs zu Ende zu führen, hängt viel weniger von der Menge der in Arbeit genommenen Substanz, als von anderen Umständen ab.

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf der Bromirung ist *vollkommene Trockenheit* der Materialien. Das Brom mufs wiederholt mit höchst concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelt, die Bernsteinsäure und der rothe Phosphor müssen sorgfältig getrocknet werden. Bernsteinsäure erhitzt man am besten in einer flachen Schale über dem Gasofen unter stetem Umrühren, wobei man vermeidet sie zum Schmelzen zu bringen. Der rothe Phosphor ist gewöhnlich durchfeuchtet von Phosphorsäure; man wäscht ihn mit Wasser, bis die saure Reaction aufhört, und trocknet ihn im Wasserbad unmittelbar vor dem Abwägen.

Weiter hat man zu beachten, dafs Bernsteinsäure und Phosphor gut zusammengerieben werden, und dafs, während das Brom eintropft, durch Hin- und Herbewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien zu sorgen ist. Je rascher die erste Phase der Reaction, die Umwandlung des Hydrates in Bromid verläuft, desto schneller kommt man auch mit der zweiten Phase, Bromirung des Bromids, zu Ende.

Zweckmäfsig nimmt man die Reaction vor in einer tubulirten Retorte, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und etwa 70 cm Länge verlängert ist. Der Hals wird etwas nach aufwärts gerichtet

und das Rohr durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läßt. Den Kühler faßt man nur lose in die Klammer, so daß er sich leicht um seine Längsachse bewegen läßt. Das aus dem Kühler herausragende Ende des Rohres wird mit einigen Apparaten zur Absorption des Bromwasserstoffs in Verbindung gesetzt. Ich führe dasselbe durch einen guten Korkstopfen in den Hals eines Siedekölbchens, dessen abwärts gerichtetes Gasleitungsrohr durch einen etwa 15 cm langen und möglichst weiten Gummischlauch mit zwei Waschcylindern mit angeblasenen Röhren verbunden ist. Diese enthalten etwas Wasser und stehen durch die beinahe zum Boden reichenden Röhren mit einander in Verbindung, so daß die Flüssigkeit aus einem Cylinder in den anderen wechseln, aber nicht nach der Retorte hin zurücksteigen kann. Weiterhin werden die Gase in eine große offene Flasche mit Wasser eingeleitet, jedoch derart daß das Gasleitungsrohr das Wasser nicht berührt. Bromwasserstoff und Brom werden hier selbst bei sehr rascher Gasentwicklung vollständig absorbiert. Die zwei Waschfläschchen dienen hauptsächlich dazu, den Gang der Gasentwicklung anzuzeigen. Da durch Brom die Gummischläuche rasch zerstört werden und namentlich in den grauen eine schmierige Substanz gebildet wird, durch welche sie sich leicht verstopfen, müssen die Verbindungen derart gemacht werden, daß die Gasleitungsrohre an einander stoßen; ein längeres Schlauchstück ist gleichwohl der Beweglichkeit wegen nicht zu entbehren.

Der Tubus der Retorte trägt einen Hahntrichter zum Eintropfen des Broms; man nimmt diesen klein und mit kurzem Rohr, damit man beim Umschwenken nicht behindert wird. In die Retorte bringt man das Gemisch von Bernstein säure und rothem Phosphor.

Man läßt nun das Brom eintropfen. Jeder Tropfen erzeugt Feuererscheinung, welcher stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff folgt. Man muß daher im Anfang langsam,

Tropfen für Tropfen zugeben; ist die Masse erst einmal durchfeuchtet, so kann man das Brom etwas rascher zulassen. Wenn keine momentane Reaction mehr zu bemerken ist, läßt man ein wenig abkühlen, giebt dann den Rest des Broms zu und ersetzt den Tropftrichter durch einen Glasstopfen.

Man erwärmt nunmehr auf dem Wasserbad bis das Brom verschwunden ist. Wenn man die erwähnten Bedingungen des raschen Verlaufs beachtet hat, so ist die Reaction nach 3 bis 5 Stunden beendet. Das Eintragen des Broms nimmt bei 100 g Bernsteinsäure etwa 40 Minuten in Anspruch; bei 200 g dauert es wenig länger. Mehr als 200 g lassen sich in dieser Weise nicht gut verarbeiten, weil man das Brom mit dem an der Oberfläche zusammenbackenden Pulver nicht mehr ordentlich mischen kann, es wird dann von dem entweichenden Bromwasserstoff sehr viel Brom und Pentabromid mitgerissen; letzteres kann leicht zur Verstopfung des Kühlrohrs oder der daran anschließenden Gasleitungsröhren Veranlassung geben, was von höchst unangenehmen Folgen sein kann.

Mifslich bei dem beschriebenen Verfahren ist, wie schon hervorgehoben, die grofse Heftigkeit der Reaction und die stürmische Gasentwicklung beim Eintragen des Broms.

Diese Schwierigkeiten lassen sich dadurch umgehen, dafs man die beiden Vorgänge, deren vereinte Wärmeentwicklung eben jene unbehagliche Heftigkeit der Reaction veranlafst, nämlich die Bildung von Phosphorbromid und dessen Umsetzung mit Bernsteinsäure von einander trennt. Man erreicht dies entweder, indem man fertiges Phosphorbromür mit Bernsteinsäure und Brom zusammenbringt, oder indem man die Bernsteinsäure zuerst in Anhydrid überführt, welches sich mit Brom und Phosphor nur allmählich umsetzt. Mit dem Hydroxylwasserstoff wird zugleich die Ursache der stürmischen Gasentwicklung beseitigt, denn durch den Substitutionsvorgang wird das Bromwasserstoffgas verhältnifsmäfsig langsam entbunden.

Phosphortribromür ist leicht darzustellen, entweder aus gewöhnlichem Phosphor, indem man in eine Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff eine Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff eintropft, oder aus Brom und amorphem Phosphor; wenn man den letzteren zuerst mit Phosphorbromür durchfeuchtet, ist die Reaction nicht allzu heftig. Das Trocknen des amorphen Phosphors dürfte in der Arbeit dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs äquivalent sein.

Auf Bernsteinsäure wirkt Phosphorbromür bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht ein; giebt man Brom zu, so tritt unter mäfsiger Selbsterwärmung Entwicklung von Bromwasserstoff ein. In dem oben beschriebenen Apparat übergießt man also 100 Th. Bernsteinsäure mit 180 Th. Phosphortribromür und läßt dazu nicht allzurash 260 Th. Brom fließen. Die Mischung läßt man über Nacht stehen und digerirt dann im Wasserbad bis das Brom verschwunden ist. Die Reaction verläuft, wenn man nicht zu rasch erwärmt, sehr ruhig und glatt. War das Bromür nicht destillirt, so ist der Verlauf sehr viel weniger regelmäfsig.

Die Heftigkeit der Reaction zwischen Phosphor, Brom und Bernsteinsäure läßt sich wie oben erörtert auch dadurch mäfsigen, dafs man die Bernsteinsäure erst in Anhydrid verwandelt. Hierdurch wird gegenüber der Anwendung von Hydrat noch ein weiterer Vortheil erreicht, man spart nämlich von dem Brom den ganzen Antheil, welcher beim Uebergang des Hydrates in Bromür als Bromwasserstoff entweicht, das ist etwa  $\frac{1}{4}$  der ganzen Brommenge.

#### *Darstellung von Bernsteinsäureanhydrid.*

Die Angabe von Burcker \*), dafs durch zweimalige Destillation von Bernsteinsäure reines Anhydrid erhalten werde, fand ich durchaus nicht bestätigt. Man gewinnt jedoch

---

\*) Ann. chim. phys. [5] 26, 435.



in dieser Weise sehr leicht eine zur Bromirung sehr geeignete Mischung von Hydrat und Anhydrid.

Eine solche zweimal destillirte Säure begann bei 120° zu schmelzen, aber erst bei 150° war sie ganz flüssig.

Nach einer alkalimetrischen Bestimmung bestand dieselbe aus 72 pC. Anhydrid und 28 pC. Säure :

0,3876 g brauchten zur Neutralisation 74,4 cbcm Natronlauge, Factor 0,0996, entsprechend 0,2806 g Anhydrid und 0,1070 Säure.

Von dieser Mischung waren 54 pC. vom Gewicht der angewendeten gereinigten Säure erhalten worden.

Man sollte denken, dafs durch längere Digestion in der Wärme das Wasser sich vollends werde abtreiben lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man erhält kein reines Anhydrid, wenn man die Säure vor der Destillation ein bis zwei Stunden in gelindem Sieden erhält. Wie es scheint wird auch das Anhydrid in der Wärme unter Abgabe von Wasser zersetzt. Es bildet sich dabei ein gelbes Oel, welches zum Theil mit dem Anhydrid überdestillirt, zum Theil in der Retorte allmählich unter Dunkelfärbung weiterer Zersetzung anheimfällt.

Das nach längerem Sieden destillirte Anhydrid ist durchdrungen von einem, je nach der Stärke des Erhitzens mehr oder weniger gelb bis braun gefärbten Oel. Zur Abscheidung desselben zerkleinert man die Krystallmasse und kocht mit wenig Chloroform einmal auf, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht mit kleinen Mengen von Chloroform.

Die chloroformischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Chloroforms ein Oel, aus welchem sich nach längerem Stehen grofse farblose Krystalle eines nicht sauren Körpers vom Schmelzpunkt 64 bis 66° abscheiden. Ich behalte mir vor über dieses Umsetzungsproduct der Bernstein-säure demnächst weiter zu berichten.

Sehr bequem ist das Anhydrid darzustellen mittelst Phosphoroxychlorid. In einer Retorte am Rückflusskühler werden 100 Th. Bernsteinsäure mit 65 Th. Phosphoroxychlorid bei 100 bis 120° digerirt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, dann entfernt man den Kühler und destillirt. Wenn das Destillat sofort und vollständig erstarrt, wechselt man die Vorlage. Man erhält so das Anhydrid in einer einzigen Operation fast rein und weiß, bei 120 bis 125° schmelzend. Das aus Chloroform unkrystallisirte ganz reine Anhydrid schmolz an demselben Zincke'schen Thermometer bei 116,5° (Faden bis 100° im Bad). Die Umsetzung erfolgt gemäß der Gleichung :



Da das Oxychlorid gar nicht selten als Nebenproduct bei anderen Arbeiten abfällt, oder auch als unerwünschter Eindringling in mit Phosphorpentachlorid bezeichneten halbvollen Flaschen angetroffen wird, so ist in der Regel davon Vorrath und eine zweckmäßige Verwendung willkommen, so daß diese Umwandlung der Bernsteinsäure in Anhydrid kaum Kosten und sehr geringe Mühe verursacht.

Hat man Oxychlorid nicht zur Hand, so kann natürlich auch Pentachlorid verwendet werden, welches auf Bernsteinsäure im Sinne der Gleichung :



einwirkt. 100 Th. Phosphorpentachlorid werden in einer tiefen Porcellanschale mit 57 Th. trockner Bernsteinsäure zusammengerieben; sobald die Masse ganz flüssig geworden ist, gießt man sie in eine Retorte, in welche man zuvor 114 Th. gepulverter Bernsteinsäure gegeben hat. Im Uebrigen ist die Ausführung ganz die nämliche wie mit Oxychlorid. Die Ausbeute ist bei beiden Verfahren fast theoretisch und lediglich von der Beschaffenheit der Materialien abhängig.

*Bromirung des Anhydrids.*

Für die Darstellung vom Bromsuccinylbromür werden 300 Th. Anhydrid mit 36 Th. trockenem amorphen Phosphor zerrieben und in die Retorte des oben für die Verarbeitung des Hydrats beschriebenen Apparates gebracht. Man läßt dann 1100 Th. Brom anfänglich langsam, später rasch zufließen. Die ersten Tropfen erzeugen auch hier Feuererscheinung, die Reaction wird aber sehr bald mäßsig, so daß man das Brom dann ziemlich rasch zulassen kann. Nachdem das Brom zugegeben, wird auf dem Wasserbad zuerst gelinde, dann stärker erwärmt und digerirt bis das Brom verbraucht ist.

Statt des Anhydrids kann man ebensogut das, wie oben angegeben, durch zweimaliges Destilliren erhaltene Gemisch von Anhydrid und Hydrat verwenden; die Reaction ist nicht erheblich heftiger. Man thut gut die Zusammensetzung des Präparats durch Titriren mit einem Alkali festzustellen und danach die zu verwendenden Mengen von Phosphor und Brom zu berechnen; für 1 Th. Hydrat nimmt man 0,2 Phosphor und 4,4 Brom, für 1 Th. Anhydrid 0,12 Phosphor und 3,66 Brom.

Welches der beschriebenen Verfahren man auszuwählen habe, wird durch die Umstände sich ergeben. Für die Verarbeitung kleiner Mengen ist es am einfachsten ohne weiteres Bernsteinsäure, Phosphor und Brom anzuwenden. Für größere Mengen sind die beiden anderen Modificationen vorzuziehen; die Arbeit mit Anhydrid ist billiger, die mit Phosphorbromür nimmt die Aufmerksamkeit noch weniger in Anspruch.

Bei richtiger Ausführung liefern die drei Verfahren das gleiche Product; dieses besteht im Wesentlichen aus Brombernsteinsäurebromid, Metaphosphorsäure und dem Ueberschuß von Phosphorbromid oder -oxybromid; in der Regel sind kleine Mengen von Bernsteinsäureanhydrid übergeblieben, welches nach dem Erkalten bei längerem Stehen zum Theil

auskrystallisirt, zum Theil aber in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Da dieses Anhydrid eine Verunreinigung der weiterhin darzustellenden Producte mit Bernsteinsäure veranlassen würde, welche aus diesen z. B. aus den Brombernsteinsäureestern und der Fumarsäure nur schwierig ganz zu beseitigen ist, so thut man unter allen Umständen gut vor der Verarbeitung eine Ausbeutebestimmung zu machen und eventuell die Bromirung zu vervollständigen.

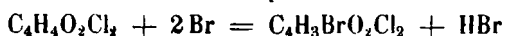
Man giebt zu dem Ende das Rohbromid in einen tarirten Kolben, bestimmt seine Menge, entnimmt eine Probe und stellt daraus, wie sofort angegeben werden wird, die Brombernsteinsäure dar, indem man deren wässerige Lösung durch häufiges Ausschütteln mit Aether nahezu erschöpft. Bleibt die Menge der Brombernsteinsäure um mehr als 10 pC. hinter der berechneten Ausbeute zurück, so nimmt man an, das fehlende sei Anhydrid, giebt das Rohbromid in die Retorte zurück, setzt für 1 Th. Anhydrid  $3\frac{2}{3}$  Th. Brom zu und digerirt von neuem, bis das Brom verbraucht ist. Man scheue diese Mühe nicht, sie macht sich durch Vermehrung und Verbesserung des Productes reichlich belohnt; es kam vor, dafs durch diese nochmalige Bromirung die Ausbeute an Brombernsteinsäure von 53 auf 93 pC. der berechneten erhöht wurde.

Das Monobromsuccinylbromid habe ich nicht rein erhalten. Beim Filtriren des Rohbromids durch Glaswolle bleiben etwa auskrystallisirtes Anhydrid, die Hauptmenge der Metaphosphorsäure sowie die unlöslichen Verunreinigungen des Phosphors zurück. Bei der Destillation, selbst unter einem Druck von nur 20 mm, unter welchem das Bromür bei etwa 130° übergeht, zersetzt es sich zum Theil unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Auch durch Petroläther \*) gelang es nicht

\*) Vgl. Möller, Journ. f. prakt. Chem. [2] 22, 208.

dasselbe von Phosphorverbindungen zu befreien. Da eine Reinigung des Bromids für die Darstellung der gebromten Säure und ihrer Derivate nicht nöthig ist, so wurde von weiteren Versuchen zur Isolirung des Bromids abgesehen.

Auch *Succinylchlorid*, welches, wenn ganz frei von Phosphorverbindungen, beim Digeriren mit Brom nur sehr spärlich Bromwasserstoff entwickelt, läßt sich bei Zusatz von etwas Phosphor mit großer Leichtigkeit bromiren. Die Mengenverhältnisse wurden entsprechend der Gleichung :



genommen unter Zugabe einer geringen Menge von Phosphor und eines Ueberschusses von Brom, z. B. 20 g Chlorid, 1 g Phosphor, 33 Brom. Das Ende der Reaction zeigte sich dadurch an, daß Phosphorpentabromid in glänzenden Kryställchen in den Hals der Retorte sublimirte. Dieses Pentabromid genügte, um auch die Bromirung einer weiteren Menge von Chlorid (50 g), welche mit der nöthigen Menge Brom zugegeben wurde, zu bewirken. Für weitere 50 g Chlorid mußte dagegen nochmals Phosphor zugesetzt werden.

Die Reaction verläuft sehr gut und ist in 2 bis 3 Stunden beendigt, aber die aus dem Product dargestellten Ester der Brombernsteinsäure zeigten alle einen kleinen Gehalt an Chlor. Da außerdem das Chlorür kostspieliger darzustellen als das Anhydrid, so wurde dessen Bromirung nicht weiter verfolgt.

#### *Monobrombernsteinsäure.*

Monobromsuccinylbromid sinkt in Wasser unter ohne sich mit demselben zu mischen. Beim Schütteln tritt nach einiger Zeit eine lebhafte von heftiger Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein, welche bei größeren Mengen Bromid und nicht allzu viel Wasser zu Uebersteigen und Umherschleudern der Masse führen und zugleich die Zersetzung eines beträchtlichen Theils der gebromten Säure veranlassen würde. Die Um-

setzung des Bromids mit Wasser wird zweckmäfsig in folgender Art bewerkstelligt.

Das Wasser — für je 100 g in Arbeit genommener Bernsteinsäure oder 250 g Rohbromid etwa  $\frac{1}{2}$  Liter — wird in einer Porcellanschale zum Kochen gebracht, man entfernt dann die Lampe und läfst aus einem Tropftrichter unter fortwährendem lebhaften Umrühren das Bromid in das Wasser tropfen. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich und wenn das Bromid nicht allzurasch nachfließt, so erhält sich die zum Eintritt der Reaction nöthige Temperatur, ohne dafs das Sieden stürmisch würde. Dabei entwickelt sich ein sehr übelriechender, die Augen aufs Heftigste angreifender Dampf, die Operation muß daher unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen werden. Wenn alles Bromid zugegeben ist, wird die Flüssigkeit kochend heifs filtrirt. Man läfst dann erkalten und entzieht der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether die Hauptmenge der Brombernsteinsäure. Diese wird vom Wasser ziemlich fest gehalten, so dafs das Ausschütteln öfters zu wiederholen ist. Die ätherische Lösung wird durch Chlorcalcium entwässert und der Aether abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit läfst man an der Luft verdunsten. Die Säure bleibt als eine krümelig krystallinische Masse zurück, von 142 bis 153° Schmelzpunkt, deren Farbe je nach Beschaffenheit der angewendeten Bernsteinsäure verschieden ist, von gelb aus reinem Material bis rothbraun aus der sogenannten gereinigten Säure. Hatte man die letztere angewendet, so giebt man gleich dem zur Zersetzung des Bromids dienenden Wasser etwas Thierkohle zu, man erhält dann die Brombernsteinsäure von derselben Beschaffenheit wie aus reiner Bernsteinsäure.

Die so gewonnene Brombernsteinsäure ist durch eine rothgelbe Substanz verunreinigt, welche ein Zusammenbacken derselben bewirkt und ihren Schmelzpunkt erniedrigt. Durch

wiederholtes Abpressen, Zerreiben und Wiederabpressen wird dieselbe allmählich entfärbt. Ganz rein aber erhält man die Säure, wenn man sie in möglichst wenig heißem Wasser auflöst, filtrirt und die Lösung entweder direct oder bei größeren Mengen, nachdem im luftverdünnten Raume die Hauptmenge des Wassers bei 50 bis 60° weggekocht wurde, über Schwefelsäure verdunsten läßt. Sie scheidet sich erst bei langem Stehen der sehr concentrirten Lösungen allmählich in harten Krystallwarzen ab, welche durch die Loupe als Aggregate von durchsichtigen, sehr dünnen flachen vierseitigen, am einen Ende zweiseitig zugespitzten Prismen erkannt werden. Sie zeigt den Schmelzpunkt 159°.

Der Bromgehalt der rohen Säure (Analyse 1 und 2) wurde etwas höher gefunden als der Zusammensetzung der Monobrombernsteinsäure entspricht. Dafs höher gebromte Säuren, namentlich Dibrombernsteinsäure dabei seien, ist gleichwohl nicht wahrscheinlich, da sich die Säure in wenig Wasser vollständig auflöst, die Dibrombernsteinsäure aber als schwerlöslich bezeichnet wird. Die gereinigte Säure (Analyse 3 und 4) zeigt die richtige Zusammensetzung.

Zur Brombestimmung wurde die Säure durch Kochen mit Natronlauge zersetzt und das Brom mit Zehntelnormalsilberlösung gefällt :

*Rohsäure :*

- 1) 0,6108 g erforderten 32,2 ccm Silberlösung.  
 2) 0,8196 " " 43,0 " "

*Gereinigte Säure :*

- 3) 0,848 g erforderten 42,2 ccm Silberlösung.  
 4) 0,6650 " " 33,2 " "

Berechnet für		Gefunden			
$C_4H_5BrO_4$		1.	2.	3.	4.
Br	40,6	42,2	42,4	39,96	39,93.

Hat man die durch Zersetzung des Bromids erhaltene

wässrige Lösung durch Ausschütteln mit Aether nicht völlig erschöpft, so dampft man die Flüssigkeit, nachdem man den gelösten Aether abdestillirt hat, auf dem Wasserbad ein; dabei geht die Brombernsteinsäure zum größten Theil allmählich in Fumarsäure über, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht zu gewinnen ist. Dieselbe ist in der Regel mit Bernsteinsäure verunreinigt, und zwar um so mehr je weniger vollständig die Bromirung zu Ende geführt worden war.

#### *Ausbeute.*

- Aus 118 g Bernsteinsäure mit Brom und Phosphor wurden erhalten 91 g Brombernsteinsäure und 39 g Fumarsäure, was zusammen 80 pC. der berechneten Ausbeute ergibt.
- 45 g Bernsteinsäure mit Phosphorbromür verarbeitet gaben 69 g Brombernsteinsäure oder 90 pC. der berechneten Ausbeute.
- 300 g Anhydrid mit 36 g Phosphor und 1200 g Brom (es war ein zweites Mal Brom nachgegeben worden) lieferten 1030 Rohbromid; 249 g dieses Rohbromids lieferten 140 g Brombernsteinsäure, das ist 93 pC. der berechneten Ausbeute.
- 100 g siebenzigprocentiges Anhydrid mit 387 g Brom und 14,5 g Phosphor gaben 154 g Brombernsteinsäure, entsprechend 82 pC. der berechneten Ausbeute, und daneben 13 g Fumarsäure.

#### *Brombernsteinsäureester.*

Das Rohbromid löst sich in Aethyl- oder Methylalkohol kalt ohne Reaction; diese tritt erst bei gelindem Erwärmen ein und wird dann bei größeren Mengen leicht so heftig, daß ein Theil des Bromids in Fumarsäureester übergeht. Läßt man das Bromür in den erwärmten Alkohol eintropfen, so tritt zwar augenblicklich Reaction ein, es wird aber viel Alkylbromür und freie Säure gebildet. Verfährt man umgekehrt und läßt den Alkohol in das erwärmte Bromür eintropfen, so entsteht neben neutralem viel saurer Ester, der von Sodalösung aufgenommen und so von dem neutralen Ester getrennt wird. Aus dieser Lösung wird er durch Säuren als



ein zu Boden sinkendes Oel wieder abgeschieden. In einem Fall waren 41 pC. des Esters in Soda löslich.

Mit Carbonaten giebt der saure Ester Salze, die sich jedoch ihrer Leichtzersetzlichkeit wegen nicht isoliren lassen. Die Lösungen werden beim Stehen und Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit sauer unter Bildung von Brommetall.

Das über Schwefelsäure getrocknete Oel enthielt 37,67 pC. Brom gegen 37,95, welche der Zusammensetzung der Ester-säure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  entsprechen.

Die Ueberführung des Bromids in neutrale Ester gelang am besten in folgender Weise. Das Bromid wurde unter Abkühlung in etwa dreimal soviel Alkohol eingegossen, als zu seiner Zersetzung nöthig; diese Mischung liefs man durch einen Tropftrichter in einen auf dem Wasserbad erhitzten Kolben einfliefsen. Durch Erhitzen in einer flachen Schale wurde sodann der Ueberschufs des Alkohols abgedunstet, mit Wasser gefällt, mit etwas Aether verdünnt, mehrmals mit Wasser und zuletzt mit kohlen-saurem Natron gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es werden so etwa 80 pC. des Bromids, dessen Menge sich aus der Bestimmung der Brombernsteinsäure ergibt, in Ester übergeführt. Saurer Ester entsteht dabei nicht, der Rest des Bromids geht in Brombernsteinsäure über, welche vom Waschwasser aufgenommen wird.

Aethyl- und Methylester sind von nicht unangenehmem Geruch, aber von äufserst reizender Wirkung auf die Haut. Schon der Dampf bewirkt Brennen und Röthung der Haut und Entzündung der Augen. Man mufs beim Arbeiten sich sehr in Acht nehmen, dafs nicht eine Spur von dem Ester etwa durch die Finger in das Gesicht oder gar die Augen kommt. Die geringste Spur kann eine mehrere Tage anhaltende heftige Bindehautentzündung hervorrufen.

Der Aethylester siedet unter 50 mm Druck bei 150 bis 160°, der Methylester unter 30 mm Druck bei 132 bis 136°. Es scheint jedoch, daß die Ester auch bei stark vermindertem Druck nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig sind, wenigstens enthielt der destillirte Dimethylester stets etwas zu wenig Brom, gefunden 34,05, 34,68, 34,01, berechnet 35,55 pC. Brom. Er erstarrt in einer Kältemischung aus Eis und Salz nicht; enthält er Fumarsäuredimethylester, so scheidet sich dieser bei der niederen Temperatur zum großen Theil in Krystallen ab.

#### *Fumarsäure.*

Brombernsteinsäure geht bekanntlich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Fumarsäure über; durch deren Ausscheidung wird die geschmolzene Masse breiartig und bei fortgesetztem Erhitzen allmählich so dick, daß sie sich nicht mehr umrühren läßt. Nach dem Erkalten zerreibt man die Masse und fährt fort sie unter Umrühren im Oelbad bei 180° zu erhitzen, so lange man noch Nebel von Bromwasserstoff bemerkt. Nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle ist die Fumarsäure rein. Zur Zersetzung von 100 g Brombernsteinsäure brauchte man etwa 3 Stunden; erhalten wurden 39 statt 59 g Fumarsäure, entspr. 67 pC. der berechneten Ausbeute; es findet also durch Verflüchtigung ein ziemlicher Verlust statt.

Handelt es sich um die Gewinnung von Fumarsäure in größeren Mengen, so stellt man nicht erst die gebromte Säure dar, sondern verarbeitet das gebromte Rohbromid direct auf Fumarsäure.

Man läßt das Bromid aus 100 g Bernsteinsäure, so rasch als ohne Ueberkochen thunlich, in 250 g kochendes Wasser einfließen, hält noch  $\frac{1}{4}$  Stunde im Sieden, giebt dann soviel

kochendes Wasser zu, dafs alles gelöst ist und filtrirt. Nach dem Erkalten giebt die Lösung beim Stehen eine reichliche Krystallisation von mehr oder weniger gefärbter Fumarsäure. War das Bromid sehr stark gefärbt, so kocht man vor dem Filtriren mit Thierkohle. Die Fumarsäure fällt dann schneeweifs aus, bei raschem Erkalten der concentrirten Lösung in feinen Nadeln, bei langsamer Abscheidung aus verdünnterer Lösung in derben glanzlosen zackigen Spiessen. Man mufs dieselbe mehrmals mit Wasser nachwaschen, sonst wird sie an der Luft roth.

Aus der bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampften Mutterlauge fällt eine weitere Menge von Fumarsäure aus, welche weinroth gefärbt ist, beim Waschen mit Wasser aber schneeweifs wird. Mutterlauge und Waschwasser werden wiederholt eingedampft, so lange beim Erkalten noch Fumarsäure ausfällt.

In gleicher Weise kann Fumarsäure gewonnen werden aus den wässerigen Flüssigkeiten von der Darstellung der Brombernsteinsäure, wenn diese durch Aether nicht vollständig ausgezogen worden war, oder aus den Waschwassern von der Bereitung der Brombernsteinsäureester.

Die so gewonnene und die aus den Mutterlaugen erhaltene Fumarsäure ist, wenn die Bromirung unvollständig geblieben war, durch Bernsteinsäure verunreinigt. Sie schmilzt dann beim Erhitzen im Rohr, während die reine Fumarsäure verdampft ohne vorher zu schmelzen.

#### *Fumarsäureester.*

Nach Orłowsky \*) soll aus Brombernsteinsäureester und Cyankalium ein Cyanbernsteinsäureester gebildet werden, über dessen Darstellung und Eigenschaften freilich nichts

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1604.

näheres mitgetheilt wird. Beim Erhitzen der beiden Körper in alkoholischer Flüssigkeit mag ein wenig eines Nitrils entstehen; wenigstens wurde nach Abdestilliren des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung ein Rückstand erhalten, welcher beim Kochen mit Alkalien etwas Ammoniak entwickelte. Es ist mir jedoch nicht gelungen die Cyanbernsteinsäure oder ihren Ester zu fassen, und die Hauptmenge des Brombernsteinsäureesters erleidet jedenfalls eine andere Zersetzung, in Folge deren reichlich Cyanwasserstoff entwickelt wird. Dieselbe ist leichter als bei dem Aethylester zu verfolgen bei dem Methylester, der dabei ein festes Product liefert.

Wenn Brombernsteinsäuremethylester mit etwas Aether verdünnt mit gepulvertem Cyankalium auf dem Wasserbad am Rückfluschkühler digerirt wird, so sieht man, nachdem mit der Blausäure der zugesetzte Aether entwichen ist, den oberen Theil des Kölbchens mit langen glänzenden Nadeln sich erfüllen. Der Körper ist nach Eigenschaften und Schmelzpunkt ( $103^{\circ}$ ) Fumarsäureester. Der braune Rückstand, durch Wasser von Bromkalium und dem Ueberschufs des Cyankaliums befreit, besteht aus demselben Ester, der zwar stark braun gefärbt ist, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle aber leicht gereinigt werden kann.

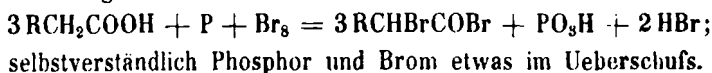
Das Cyankalium wirkt hier offenbar nur als Alkali den Austritt von Bromwasserstoff begünstigend. In gleicher Weise werden die Brombernsteinsäureester durch die Alkalisalze anderer schwachen Säuren in Fumarsäureester übergeführt. Mit größter Leichtigkeit und sofort völlig rein wird der prachtvolle Methylester erhalten, wenn man Brombernsteinsäuremethylester mit  $\frac{2}{3}$  seines Gewichtes trockenem Natronacetat und  $\frac{1}{4}$  kohlen saurem Kalk erwärmt. Man breitet die Masse auf dem Boden eines hohen Becherglases in etwa fingerdicker Schicht aus und legt eine in das Glas passende

Scheibe von Stramincarton darauf. Das Glas wird mit einem Stück Filtrirpapier bedeckt und auf dieses stellt man eine Spritzflasche, deren Bauch noch ein Stück weit in den Raum des Becherglases hineinreicht; durch dieselbe läßt man kaltes Wasser fließen. Das so beschickte Becherglas wird nun auf einem Sandbad gelinde erhitzt; nach kurzer Zeit sublimirt der Fumarsäuremethylester in glänzenden gezackten Platten von farrenkrautähnlicher Zeichnung und langen Nadeln, die sich an die Wand des Becherglases und das Papier ansetzen und oft von diesem bis auf den Boden herabreichen. Man gewinnt so etwa die Hälfte vom Gewicht des Brombernsteinsäureesters an Fumarsäureester, während 64 pC. erhalten werden sollten.

*Darstellung α-gebromter Fettsäuren.*

Ganz in der gleichen Weise wie von der Bernsteinsäure beschrieben, lassen sich mit Phosphor und Brom auch die gebromten Bromide der Fettsäuren mit großer Leichtigkeit darstellen. Da die flüssige Fettsäure den amorphen Phosphor bedeckt, ist hier die Reaction bei weitem nicht so heftig wie bei der Bernsteinsäure. Immerhin muß man das Brom zuerst langsam zutropfen lassen; sehr bald aber wird die Reaction träger, dann kann der Rest des Broms rasch zugegeben werden. Man erwärmt dann im Wasserbad zuerst gelinde, zuletzt bei siedendem Wasser.

Die Ingredienzien werden angewendet entsprechend der Gleichung :



Behufs Darstellung der Säure läßt man das Bromid in kochendes Wasser eintropfen, von welchem etwas mehr als zur Zersetzung nöthig angewendet wird. Man überzeuge sich, daß durch Zusatz von Wasser keine weitere Reaction

mehr eintritt. Die Säure wird dann durch wiederholte Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt.

Zur Darstellung der Ester zersetzt man das Bromür durch Eintropfen in einen Ueberschufs von Alkohol, wäscht mit Wasser und kohlensaurem Natron, trocknet mit geglühter Potasche und rectificirt; die Ester sieden auch unter Luftdruck ohne Zersetzung.

In dieser Weise wurden für die vorstehenden Arbeiten von Polko und Barnstein die Ester der gebromten Normal- und Isobuttersäure im Sommer 1885 und Winter 1885/6 theils im hiesigen Laboratorium, theils von Schuchardt in Görlitz dargestellt. Wie gut die Ausbeute und wie leicht die Ausföhrung, kann man daraus entnehmen, dafs Herr Schuchardt uns den reinen Bromisobuttersäureäthylester mit M. 35 das Kilo berechnete, während das Preisverzeichnifs die Isobuttersäure selbst mit M. 50 aufföhrt.

Neuerdings ist von Zelinsky das gleiche Verfahren zur Darstellung des Brompropionsäureesters angewendet und in den Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 217 beschrieben worden.

Man erhält in der angegebenen Weise die gebromten Säuren sehr viel reiner als nach dem älteren Verfahren, namentlich so gut wie ganz frei von mehrfach gebromten Säuren. Ich habe so die gebromten Derivate der Essigsäure, Propionsäure, n- und i-Buttersäure und i-Valeriansäure darstellen lassen. Die gebromten Bromide wurden aus dem Rohproduct abdestillirt, mit Ausnahme desjenigen der Bromisovaleriansäure, welches bei der Destillation sich beträchtlich zersetzt. An den gebromten Säuren wurden mehrfach andere Eigenschaften beobachtet als bisher ihnen zugeschrieben.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck werden alle, wenn man dafür Sorge trägt dafs die sich condensirende Säure nicht mit Kork- oder Gummistöpfen in Beröhrung kommt, als farblose Oele erhalten. Entfernt man aus diesen jede

Spur von Wasser und Bromwasserstoff, welche sehr hartnäckig zurückgehalten werden, indem man bei 120 bis 130° anhaltend trockene Luft durch dieselben leitet, so krystallisiren sie beim Stehen im Exsiccator oder bei starker Abkühlung alle mit Ausnahme der *n*-Brombuttersäure. Diese wird selbst in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure nicht fest, sondern nur so zähe, dafs es ziemliche Gewalt braucht, um einen in die Masse eintauchenden Glasstab herauszuziehen; das Losreißen erfolgt unter lautem Knall.

Herr M. Weinig hat die *α-Brompropionsäure* dargestellt; sie bildet schöne farblose glänzende prismatische Krystalle, welche bei + 24,5° schmelzen (gefunden 52,09, 52,02, berechnet 52,29 pC. Brom).

Die *α-Bromisovaleriansäure* ist von Herrn B. Schleicher dargestellt worden; die Untersuchung derselben ist noch nicht beendet, da der genannte in Folge einer schweren Krankheit seit Ende Mai d. J. die Arbeit liegen lassen mußte. Voregreifend sei hier bemerkt, dafs die Säure in prachtvollen glänzenden Prismen krystallisirt und sich aus Aether leicht umkrystallisiren läßt; sie schmilzt bei 40°. In Uebereinstimmung mit der ersten Notiz über Bromvaleriansäure von Cahours \*) und im Gegensatz zu den Angaben aller derer, welche die Bromvaleriansäure später untersuchten, fand S. dafs die Säure mit sehr unbedeutender Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei 230° überdestillirt, unter 40 mm Druck ganz unzersetzt bei 150°; der Aethylester destillirt unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung bei 186°, unter 40 mm Druck bei 110 bis 115°.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn O. Heinichen, der mich bei dieser Untersuchung mit ebensoviel Ausdauer als Geschick unterstützt hat, hier meinen Dank auszudrücken.

---

\*) Diese *Annales Supplbd.* 2, 78.