

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 Dibrombernsteinsäure 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 wässerigen Lösung mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die andere im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Aus beiden Portionen wurde in reichlicher Menge Monobrombernsteinsäure vom Schmelzpunkt 159° gewonnen. Daneben konnte eine ganz geringe Menge einer stark bromhaltigen Substanz

isolirt werden, die in Wasser ziemlich schwer löslich war und bei 280° noch nicht schmolz. Wahrscheinlich war dies eine Spur Dibrombernsteinsäure, doch konnte sie nicht mit Sicherheit identificirt werden.

Aehnlich verlief eine Anzahl anderer Versuche, die unter annähernd gleichen Bedingungen angestellt worden waren. In allen Fällen wurde Monobrombernsteinsäure in reichlicher Ausbeute erhalten, doch liessen mehrfach die Brombestimmungen erkennen, dass der Rohsäure noch bromreichere Producte beigemischt waren. Es wurden z. B. in einer derartigen Säure, welche zweimal umkrystallisirt war, aber noch bei $140\text{--}145^{\circ}$ schmolz, 50.68 pCt. Brom gefunden, während Monobrombernsteinsäure nur 40.61 pCt. Brom enthält.

Auch wurden in der Regel bei diesen Versuchen kleine Mengen einer Säure, welche die Eigenschaften der Dibrombernsteinsäure besass, gewonnen, doch reichte die Substanzmenge nie für eine Analyse aus.

Auffallend war, dass selbst bei bedeutendem Bromüberschuss und langer Einwirkungsdauer sich oft in dem Reactionsproduct neben dem Bromid der Monobrombernsteinsäure nicht unbeträchtliche Mengen von Bernsteinsäureanhydrid befanden, wie dies auch Volhard beobachtet hat.

Bemerkt sei noch, dass bei diesen Versuchen das Brom oft 12—15 Stunden einwirkte, und das Gefäss, in dem die Reaction verlief, sich auf einem Wasserbade befand, also nur von unten durch die Wasserdämpfe erhitzt wurde.

Einen wesentlich anderen Verlauf nahm die Reaction, als das Gefäss zum Theil in das siedende Wasser des Bades eingetaucht wurde und in seinem Haupttheil gänzlich von Wasserdämpfen umspült wurde. Diese Versuchsanordnung war — beiläufig bemerkt — auch mehrfach bei anderen zweibasischen wie einbasischen Säuren angewandt worden, da sich ergeben hatte, dass hierdurch die Reaction erheblich beschleunigt wurde, ohne dass jedoch andere Producte entstanden als bei den Versuchen, die bei etwas niedrigerer Temperatur ausgeführt waren.

Ein Versuch diene als Beispiel:

10 g Bernsteinsäure und 2 g Phosphor wurden in dem kleinen Apparat (vergl. die vorhergehende Abhandlung) im Laufe von ungefähr 12 Stunden mit etwa 90 g Brom versetzt und in der beschriebenen Weise erhitzt. Anfangs war die Einwirkung des Broms sehr lebhaft, und das Säurephosphorgemisch verflüssigte sich allmählich. Im weiteren Verlauf der Reaction schieden sich aus der Flüssigkeit derbe, farblose, stark glänzende Krystalle aus, die später wieder verschwanden. Endlich begann wieder eine reichliche Krystallausscheidung, so dass der Inhalt des Apparates schliesslich eine feste Krystallmasse bildete, die von einer geringen Flüssigkeitsmenge durchtränkt war. Sobald dieses

Stadium eingetreten war, konnte keine weitere Absorption von Brom wahrgenommen werden, auch die Entwicklung von Bromwasserstoff hatte so gut wie völlig aufgehört, und die Operation wurde daher unterbrochen.

Die dunkel gefärbte Krystallmasse erwies sich als ein Gemisch, dessen Bestandtheile in Wasser ungleich löslich waren. Nach dem Erkalten wurde daher der Brei mehrfach mit Wasser verrieben, wobei keine merkbare Wärmeentwicklung stattfand, der Rückstand abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Es hinterblieben 5.5 g eines grauen Krystallpulvers, welches den Charakter einer Säure zeigte und stark bromhaltig war. Dasselbe wurde zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde der Körper in derben, kurzen glänzenden Prismen erhalten, welche in ihrem Habitus völlig den Krystallen der schwerlöslichen Dibrombernsteinsäure glichen. Auch schmolz die Substanz bei 280° noch nicht, sondern sublimirte bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in flimmernden Blättchen, genau wie ein Präparat Dibrombernsteinsäure, welches zum Vergleich daneben sublimirt wurde.

Dass die vorliegende Säure wirklich schwerlösliche Dibrombernsteinsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{H}$, war, wurde durch eine Brombestimmung erwiesen.

0.2391 g Substanz gaben 0.3152 g Bromsilber und 0.0068 g Silber.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$
Br 57.97

Gefunden
58.19 pCt.

Die Menge der schliesslich erhaltenen reinen Dibromsäure betrug nicht ganz 1 g, doch enthielten die Mutterlaugen noch ziemliche Mengen dieser Säure.

Aus der wässerigen Lösung, die von der rohen Dibrombernsteinsäure abgesaugt worden war, schied sich im Vacuum über Schwefelsäure im Verlauf von 2 Tagen ein dicker Brei derber, glänzender Prismen aus, der auf Thon gestrichen wurde. Die Menge der getrockneten Substanz betrug 8.5 g; der Schmelzpunkt lag nicht scharf bei 130° . In Wasser war der Körper ausserordentlich leicht löslich. Der Bromgehalt dieses Productes stimmte gleichfalls annähernd auf Dibrombernsteinsäure. Die Untersuchung dieses Körpers wird noch fortgesetzt.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass eine geringe Erhöhung der Temperatur — etwa von 90° auf 100° — genügt, um die Bildung von Dibrombernsteinsäure nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode zu ermöglichen. Gleichzeitig geht aber aus ihnen von Neuem hervor, dass die Bernsteinsäure weit weniger leicht Brom aufnimmt als ihre Homologen, da letztere bereits auf dem Wasserbade glatt in Dibromderivate übergeführt werden.

2. Brenzweinsäure.

Auch die Brenzweinsäure lässt sich etwas schwieriger bromiren als andere Dicarbonsäuren, doch wird sie bei 100° mit Leichtigkeit in ein zweifach bromirtes Substitutionsproduct verwandelt.

Führt man die Bromirung auf dem Wasserbade aus, also etwa bei 90°, so erhält man als Hauptproduct Monobrombrenzweinsäure, der jedoch je nach der Dauer der Reaction und der Menge des angewandten Broms mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Dibrombrenzweinsäure beigemischt sind.

Die Verarbeitung des Bromids auf Säure geschah in verschiedener Weise. In manchen Fällen blieb das Bromid, ein dunkelbraunrothes Oel, mit wenig Wasser überschichtet bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Alsdann vollzog sich die Umsetzung langsam im Laufe einiger Tage, und die Masse erstarrte schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zu einem Krystallbrei. In anderen Fällen wurde das Bromid mit wenig Wasser vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaction begann, deren Heftigkeit durch Kühlen der Schale und Einwerfen von kleinen Eisstückchen gemildert wurde. Die entstandene gelbrothe Flüssigkeit wurde dann entweder mehrfach mit Aether extrahirt und der Aether darauf der freiwilligen Verdunstung überlassen, oder die Lösung wurde zur Krystallisation ins Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali gestellt.

Aus Aether wie aus Wasser erhielt man als Reactionsproduct kleine, glänzende Prismen, welche äusserst leicht in Wasser löslich waren und in der Regel zwischen 120—130° schmolzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Wasser oder aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin wurden diese Producte gereinigt: einzelne konnten auf diese Weise bald auf den constanten Schmelzpunkt 147° gebracht werden, während andere auch nach häufigem Umkrystallisiren noch unscharf bei etwa 140° schmolzen.

Mehrfache Brombestimmungen ergaben, dass die bei 147° schmelzenden Fractionen aus annähernd reiner Monobrombrenzweinsäure bestanden, die nur noch wenig höher bromirter Substanz enthielt. So wurden z. B. in einem Product 39.15 pCt. Brom gefunden statt der für Monobromsäure berechneten 37.91 pCt. Ihrem Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften nach war diese Säure offenbar Citrabrombrenzweinsäure, für welche der Schmelzpunkt 148° angegeben wird ¹⁾.

Die niedriger schmelzenden Fractionen enthielten bedeutend mehr Brom, waren also Gemische von Mono- und Dibromsäure.

¹⁾ Fittig und Landolt, Ann. Chem. Pharm. 188, 79.

Ob die beigemengte Dibromsäure die unten erwähnte Citradibrombrenzweinsäure war, oder vielleicht die von Bischoff kürzlich beschriebene Dibrombrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 127—128°, haben wir nicht zu entscheiden gesucht, da der Versuch zur vollkommenen Zerlegung des Säuregemisches bei den von uns verarbeiteten kleinen Quantitäten keine Aussicht auf Erfolg bot, und es uns in erster Linie darauf ankam, eine glatte Ueberführung der Brenzweinsäure in ein zweifach gebromtes Derivat zu erzielen.

Dies wurde erreicht, als wir die Bromirung im Wasserbade bei 100° vornahmen.

Beispielsweise wurde ein Gemisch von 10 g Brenzweinsäure und 1.8 g rothen Phosphor ungefähr 12 Stunden in der angegebenen Weise erhitzt, und im Laufe dieser Zeit so lange Brom hinzugegeben, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wurde, und die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Wie bei der Bernsteinsäure verflüssigte sich anfangs die Masse, darauf schieden sich derbe, farblose Krystalle in grosser Menge aus, die bei weiterem Bromzusatz wieder verschwanden. Schliesslich stellte das Reactionsproduct ein dickflüssiges Oel dar, welches beim Erkalten in einer Schale rasch zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Bei dem Verreiben mit Wasser ging der grösste Theil dieser Krystallmasse in Lösung, nur etwa 1.5 g schwerlöslicher Substanz blieben zurück. Im Vacuum über Schwefelsäure schieden sich im Verlauf von 24 Stunden glänzende, farblose Prismen aus, deren Gewicht nach dem Abpressen und Trocknen 8.5 g betrug. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 140—150°. Aus der Mutterlauge schieden sich bei längerem Stehen weitere Mengen dieser Substanz aus.

Der Körper wurde aus heissem Benzol umkrystallisirt, von dem er leicht aufgenommen wurde. Hierbei blieben leicht lösliche Verunreinigungen in Lösung, während sich schneeweisse, harte Prismen vom Schmelzpunkt 149—150° ausschieden. Der so gereinigte Körper war nun selbst in siedendem Benzol sehr schwer löslich. Ein Theil dieser Substanz wurde noch einmal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Die abgeschiedenen, rosettförmig verwachsenen Prismen zeigten den Schmelzpunkt 150—151°, welcher sich bei weiteren Krystallisationen nicht mehr änderte.

Der Körper erwies sich seinem Bromgehalt nach als reine Dibrombrenzweinsäure. Zu den Analysen wurden Producte verschiedener Darstellungen verwandt.

I. 0.2120 g Substanz gaben 0.2738 g Bromsilber.

II. 0.2182 g Substanz gaben 0.2300 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_6Br_2O_4$		Gefunden	
		I.	II.
Br	55.17	54.96	54.61 pCt.

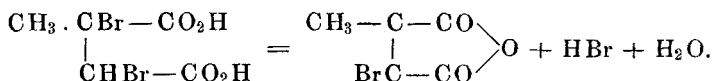
Die Säure ist ihren Eigenschaften nach identisch mit der durch Addition von Brom an Citraconsäure erhaltenen Citradibrombrenz-

weinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CBr} - \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CHBr} - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, welche nach Fittig¹⁾ bei

150° schmilzt. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich dagegen in kaltem Benzol, Chloroform, Ligoïn und Schwefelkohlenstoff.

Es wurde oben erwähnt, dass bei der Behandlung des Bromirungsproductes mit Wasser etwa 1.5 g einer krystallinischen Substanz ungelöst zurückblieben. Dieser Körper löste sich auch nicht in kalter Soda, war mithin keine Säure. Von warmem Aether wurde er reichlich aufgenommen und schied sich beim Erkalten in dünnen, langen Blättchen wieder aus. Am schönsten krystallisirt wurde er erhalten, wenn man seine ätherische Lösung mit Ligoïn bis zur bleibenden Trübung versetzte und dann der freiwilligen Verdunstung überliess. Es schieden sich dann flache, breite, federförmig verwachsene Nadeln und Prismen aus, die rein weiss waren und starken Glanz besaßen. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte der Körper in grossen, dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt lag nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 100—101°. Die Substanz löste sich in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem und war mit Wasserdämpfen flüchtig.

In ihren Eigenschaften erinnerte die Verbindung somit sehr an das Anhydrid der Monobromcitraconsäure, welches sich bildet, wenn Brenzweinsäure mit Brom und Wasser andauernd auf 120° erhitzt wird²⁾, oder wenn Citradibrombrenzweinsäure der Destillation unterworfen wird³⁾.



Auch die Analysen von zwei Präparaten verschiedener Darstellungen weisen darauf hin, dass in der That Bromcitraconsäureanhydrid vorlag, wenn auch der Bromgehalt etwas zu hoch gefunden worden ist. Vermuthlich haftete der Substanz noch etwas Dibrombrenzweinsäure an.

- I. 0.2065 g Substanz gaben 0.2013 g Bromsilber und 0.0070 g Silber.
 II. 0.1423 g Substanz gaben 0.1297 g Bromsilber und 0.0086 g Silber.

Ber. für C ₅ H ₃ BrO ₃		Gefunden	
		I.	II.
Br	41.89	43.98	43.27 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 3.

²⁾ Bourgoïn, Bull. de la soc. d. chim. de Paris XXVIII, 99.

³⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm. Supl. 2, 97.

Die Ausbeute an diesem Anhydrid wechselte bei den einzelnen Versuchen, doch trat dasselbe immer nur in untergeordneter Menge auf.

3 und 4. Die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

Die Bromirung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren ist schon mehrfach ausgeführt worden. Hell und Rothberg¹⁾ geben an, dass beide Säuren nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode behandelt ein Monobromsubstitutionsproduct liefern, welches bei 91° schmilzt und bei der Reduction in niedrigschmelzende Dimethylbernsteinsäure übergeht. Zelinsky und Krapivin²⁾ erhielten dagegen aus der Dimethylbernsteinsäure (192°) nach derselben Methode Pyrocinchonsäureanhydrid. Die gleiche Verbindung entsteht nach den Beobachtungen von Bischoff und Voit³⁾, wenn man die beiden Dimethylbernsteinsäuren mit Brom auf 130° erhitzt, oder wenn man das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure in Chloroformlösung mit Brom bei 90° behandelt.

Wir haben eine grössere Anzahl von Versuchen, zumal mit der hochschmelzenden Dimethylbernsteinsäure, angestellt und haben dabei stets, obwohl wir die Menge des zugefügten Bromes sowie die Dauer und Stärke der Erhitzung mehrfach variierten, als Hauptproduct Pyrocinchonsäureanhydrid erhalten. Häufig erstarrte das Reactionsproduct rasch zu einer strahlig krystallinischen Masse; in andern Fällen war Verreiben mit Wasser nöthig, um das Oel zum Erstarren zu bringen. Die Krystallmasse wurde dann mit viel siedendem Ligroin ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten das Pyrocinchonsäureanhydrid in weissen, flachen, federförmig verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 96° abschied. Die niedrigschmelzende Dimethylbernsteinsäure verhielt sich ganz gleich.

Das von Hell und Rothberger beschriebene Monobromsubstitutionsproduct haben wir bei keinem unserer Versuche erhalten. Die einmal umkrystallisirte Pyrocinchonsäure erwies sich allerdings in der Regel als bromhaltig, bei weiterem Umkrystallisiren verschwand jedoch der Bromgehalt, ohne dass es gelang, aus den Mutterlaugen eine charakterisirte, bromhaltige Substanz zu isoliren.

Dagegen haben wir das Auftreten eines anderen bromhaltigen Productes beobachtet. Wurde das Reactionsproduct mit kaltem Wasser versetzt, darauf von ungelöst bleibendem Pyrocinchonsäureanhydrid abfiltrirt, und das Filtrat mit Aether ausgezogen, so hinterliess der Aether beim Verdunsten eine weisse, krystallinische Masse, die sehr unscharf zwischen 135—160° schmolz. Durch mehrfaches Auskochen

¹⁾ Diese Berichte XXII, 66.

²⁾ Diese Berichte XXII, 653.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 390, 391.

mit Lignoïn, in dem die Substanz unlöslich war, besserte sich der Schmelzpunkt etwas, doch war die Menge zu gering, um sie völlig reinigen und analysiren zu können. Es muss daher dahingestellt bleiben, ob hier wirklich eine bromirte Säure vorlag, oder ob die Substanz vielleicht unverändertes Ausgangsmaterial war, welches durch einen bromhaltigen Körper verunreinigt war.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass die bei anderen aliphatischen Dicarbonsäuren beobachteten Gesetzmässigkeiten bei der Bernsteinsäure und ihren Derivaten nicht ihre volle Gültigkeit behalten, und zum Theil andere Erscheinungen auftreten. Die Anzahl der auf ihr Verhalten gegen Brom hin untersuchten Bernsteinsäuren ist noch zu gering, um beurtheilen zu können, ob sich vielleicht bei diesen Säuren Regelmässigkeiten anderer Natur feststellen lassen werden.

Nur auf eine Erscheinung mag bereits jetzt hingewiesen werden. Bekanntlich ist durch zahlreiche Thatsachen erwiesen worden, dass mit der Zahl der Alkylgruppen, welche in das Molekül der Bernsteinsäure eintreten, die Neigung zur Anhydridbildung bei diesen Säuren wächst. In ähnlicher Weise scheint eine Häufung von Alkylgruppen auch die Abspaltung von Bromwasserstoff aus monobromirten Bernsteinsäuren zu begünstigen. Offenbar verläuft die Bromirung der Bernsteinsäure, Brenzweinsäure und der beiden Dimethylbernsteinsäuren zunächst in der Weise, dass sich das Bromid oder Anhydrid der monobromirten Säuren bildet. Während nun aber bei der Bernsteinsäure selbst dieses Monobromproduct völlig beständig ist und Bildung von Fumarsäure, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, höchstens spurenweise eintritt, geht bereits das Derivat der Monomethylbernsteinsäure unter Verlust von Bromwasserstoff zum kleinen Theil in ein Maleinsäurederivat über, eine Reaction, die bei den dimethylirten Producten zur Hauptreaction wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.
