

**103. Hermann Pauly und John Weir:
Über die einseitige Esterbildung der Benzoyl-asparaginsäure.**

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. Februar 1910.)

Von der durch E. Fischer¹⁾ bekannt gewordenen *l*-Benzoylasparaginsäure leiten sich als von einer unsymmetrischen Bernsteinsäure dreierlei Ester ab, ein neutraler und zwei isomere saure. Da wir das Chlorid eines der beiden letzteren für eine synthetische Studie verwenden wollten, so ward uns die Aufgabe, die Bildungsweise der Halbester genannter Säure näher zu untersuchen. Es war vorauszu-
sehen, daß uns die acylierte Säure befriedigendere Resultate liefern würde, als Wegscheider und Frankl²⁾ bei der Asparaginsäure selbst erhalten hatten.

Über die Bildungsweise einseitiger Ester von Dicarbonsäuren verdanken wir eingehende und vielseitige Untersuchungen verschiedenen Forschern, namentlich Wegscheider und Anschütz, aus denen hervorgeht, daß im allgemeinen, gleichgültig, welche Methode zu ihrer Darstellung benutzt wird, sich beide Estersäuren immer neben einander bilden. Allerdings ist bei unsymmetrischen Säuren deren Mengenverhältnis wohl stets ein ungleiches, was nicht selten so weit geht, daß praktisch nur das eine Isomere auffindbar ist. Dann liefert aber meist eine andere Reaktion die vermißte Form.

Von den verschiedenen Methoden wählten wir für die Benzoylasparaginsäure, da uns die theoretische Seite der partiellen Esterbildung weniger interessierte, als ein glatter Verlauf der Reaktionen, nur zwei, nämlich:

1. die Aufspaltung des Anhydrids mit Methylalkohol, und
2. die teilweise Verseifung des neutralen Esters mit einem Mol. Alkali.

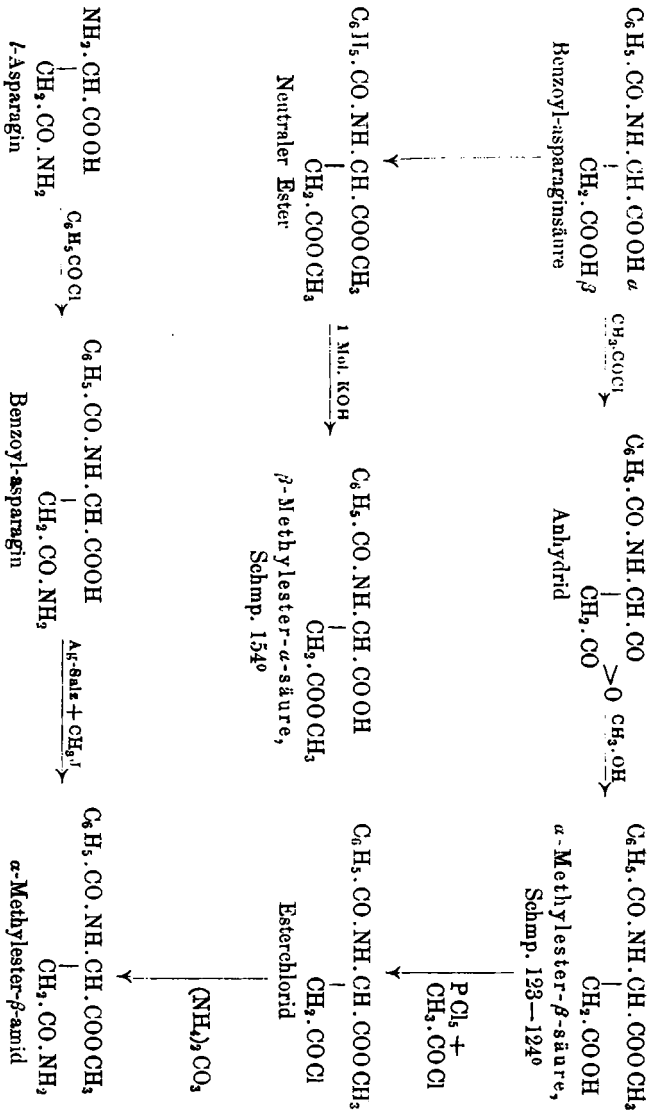
Beide Reaktionen haben uns nur je eine der beiden Estersäuren ergeben und zwar, ohne daß einer derselben bemerkenswerte Mengen der anderen Form beigemischt gewesen wären.

Einen Konstitutionsbeweis haben wir nur für die aus dem Anhydrid und Methylalkohol entstehende Estersäure erbringen können, indem ein für das Isomere in Aussicht genommener Weg versagte; doch darf man diesem wohl unbedenklich die andere Formel zuerteilen. Da die erstere sich als die α -Methylester- β -säure erwies, wenn man mit Piutti³⁾ in der Asparaginsäure das der Aminogruppe be-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1913 [1895]. ²⁾ Monatsh. f. Chem. 27, 487 [1906].

³⁾ Gazz. chim. Ital. 18, 471 [1888].

Die Ableitung der Zusammensetzung der α -Estersäure und die Bildungsweise der beiden Isomeren erhellt ohne weiteres aus folgendem Formelschema:



Hierzu sei bemerkt, daß das Benzoyl-asparagin nicht in einheitlichem Zustande gewonnen werden konnte, weil ihm selbst bei sehr vorsichtiger Benzoylierung eine gewisse Menge Benzoyl-asparaginsäure beigemischt ist, die nicht entfernt werden konnte. Jedoch macht es keine Schwierigkeit, nach erfolgter Methylierung das Esteramid von dem nebenher entstehenden neutralen Ester zu trennen, dessen Auftreten beweist, daß die Verunreinigung in der genannten Säure bestanden hat.

Ferner erwiesen sich die auf beiden Wegen gewonnenen Esteramide auch in optischer Hinsicht als identisch, ein Umstand, der den Schluß erlaubt, daß auch bei den übrigen Reaktionen keine optische Umwandlung stattgefunden hat. (Das Verhalten der übrigen Verbindungen gegen polarisiertes Licht wurde nicht untersucht.)

Ein größeres Interesse bot die Feststellung der Dissoziationskonstanten, weil sie den Einfluß des Benzamidrestes als Substituenten auf die Acidität der beiden Carboxyle in der Bernsteinsäure und auf die damit im Zusammenhang stehenden Veresterungs- und Verseifungserscheinungen erkennen läßt.

W. Ostwald¹⁾ fand schon vor Jahren, daß die Konstante der Essigsäure durch Einführung des Benzamidrestes in der Hippursäure um einen mehr als 12-fachen Betrag heraufgesetzt wird.

Essigsäure . . . $K = 0.0018$,

Hippursäure . . . $K = 0.0222$.

Nicht ganz so groß ist der Betrag, um den die Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure durch diesen Substituenten vermehrt wird, da die Benzoyl-asparaginsäure nach unseren Messungen einen Wert von $K = 0.0531$, Bernsteinsäure dagegen nach Ostwald einen solchen von $K = 0.0066$ besitzt.

Auch die Benzoyl-asparaginmethylestersäuren sind wesentlich stärkere Säuren, als die Bernsteinmethylestersäure, deren Konstante von Bone, Sudborough und Sprankling²⁾ bestimmt worden ist.

Bernsteinmethylestersäure $K = 0.00321$,

Benzoyl-asparagin- α -methylester- β -säure . . . $K = 0.0186$,

Benzoyl-asparagin- β -methylester- α -säure . . . $K = 0.0500$.

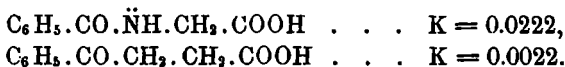
Hiernach ist die β -Säure fast 6-mal, die α -Säure annähernd 16-mal stärker, wie die nicht benzamidierte Estersäure, und es ergibt sich daraus, daß es das stärker saure Carboxyl ist, welches bei der Aufspaltung des Anhydrids mit Methylalkohol das Methyl und bei der partiellen Verseifung des Neutralesters das Metall an sich reißt.

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 3, 174 [1889].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 534 [1904].

Endlich sei in Kürze die Rolle erörtert, die der Stickstoff in diesen Verbindungen spielt.

Vorländer¹⁾ hat betont, daß je mehr der Amin-Stickstoff seine Fähigkeit verliert, in die Ammoniumform überzugehen, er um so ausgeprägter den ungesättigten Komplexen ähnelnde Eigenschaften annimmt, zu einer »reaktiven Gruppe« wird. Er wird also namentlich in der α -Stellung zu einem Carboxyl ebenso verstärkend auf dieses wirken, wie das von anderen ungesättigten Gruppen bekannt ist. Daß dies in der Tat der Fall ist, ergibt sich aus zahlreichen, bereits vorliegenden Messungen, und namentlich hat Winkelblech²⁾ auf das Zurückgehen der Salzbildung bei stärkeren Aminosäuren hingewiesen. Da nun aber in den meisten Fällen die Verminderung des Salzbildungsvermögens dadurch bewirkt wird, daß der Stickstoffrest mit sogenannten negativen Gruppen verkettet wird, so könnte dieser Umstand die Annahme rechtfertigen, die Aciditätssteigerung werde weniger durch die Wirkung der veränderten Natur des Stickstoffs, als vielmehr direkt durch die der eingetretenen negativen Komplexe verursacht. Es würde dann der Aminrest nur etwa die nebensächliche Rolle einer CH_2 -Gruppe in der Kette der Säure spielen. Daß dies aber nicht zutrifft, läßt sich in einwandfreier Weise zeigen, wenn man die Dissoziationskonstanten der Hippursäure und der von Hantzsch und Miolati³⁾ gemessenen Benzoylpropionsäure, in welcher an Stelle der NH -Gruppe in der Hippursäure sich ein CH_2 befindet, mit einander vergleicht. Während nämlich die Benzoylpropionsäure nur wenig die Essigsäure in ihrer Acidität übertrifft, ist, wie schon bemerkt, die Hippursäure eine bedeutend stärkere Säure und um den 10-fachen Betrag stärker, als die Benzoylpropionsäure:



Von ganz besonderem Interesse für derartige Betrachtungen ist aber die Tatsache, daß selbst zur Ammoniumsalzbildung stark befähigter Aminstickstoff schon imstande sein kann, den Aciditätsgrad einer Säure zu steigern, indem Walden⁴⁾ und Winkelblech⁵⁾ übereinstimmend fanden, daß die Asparaginsäure mit $K = 0.0069$ eine um einen kleinen Betrag größere Dissoziationskonstante besitzt, als die Bernsteinsäure ($K = 0.0066$).

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1637 [1901].

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **36**, 547 [1901].

³⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **10**, 23 [1892].

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **8**, 481 [1891]. ⁵⁾ l. c.

Experimenteller Teil.

Benzoyl-asparaginsäure.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde die Säure wiederholt aus heißem, nicht siedendem Wasser umkrystallisiert, weil sie beim Kochen mit Wasser sich in geringem Grade allmählich zu zersetzen scheint.

Leitfähigkeit: $t = 25^{\circ}$ ($\mu_{\infty} = 374$).

v	μ	α	$K^1)$
64	63.0	0.168	0.0530
128	85.9	0.229	0.0531
256	114.8	0.307	0.0531

Mittel 0.0531

Die Säure titriert sich, wie zu erwarten, zweibasisch (mit Lackmus als Indicator).

0.3358 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 28.36 ccm $\frac{N}{10}$ -Natronlauge, ber. 28.46 ccm.

Benzoyl-asparaginsäure-anhydrid.

90 g feingepulverte Benzoyl-asparaginsäure wurden mit 100 g Acetylchlorid übergossen und 6 Stunden lang am Rückflußkühler auf $65-70^{\circ}$ erhitzt. Ohne daß Lösung stattfände, geht unter Chlorwasserstoff-Entwicklung die Anhydrisierung vor sich. Man destilliert das Acetylchlorid ab und krystallisiert den Rückstand aus Aceton um. Bei Verarbeitung größerer Mengen empfiehlt sich rasches Umlösen aus Essigsäureanhydrid. Die asbestähnlichen Nadeln schmelzen bei $208-209^{\circ}$ (korr.), sie lösen sich auch in Essigäther und Eisessig, sind aber schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Durch kochendes Wasser entsteht sofort Benzoyl-asparaginsäure vom Schnmp. $184-185^{\circ}$ zurück. Ausbeute quantitativ.

0.1893 g Sbst.: 0.4181 g CO_2 , 0.0703 g H_2O .

$C_{11}H_9O_4N$ (219). Ber. C 60.27, H 4.11.

Gef. » 60.24, » 4.13.

Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid:

Benzoylasparagin- α -methylester- β -säure.

Die Estersäure entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man ein Teil Anhydrid mit der eincinhalbfachen Gewichtsmenge reinsten Methylalkohols während ca. 3 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nach Entfernung des überschüssigen Methylalkohols durch Destillation blieb ein

¹⁾ = 100 k.

ölicher Rückstand, den man in viel Benzol löste und einer langsamen Krystallisation überließ. Nach tagelangem Stehen schied die Flüssigkeit eine reichliche Menge feiner Nadeln ab, die auch bei wiederholtem Umlösen stets mit der gleichen Langsamkeit auskrystallisierten, so daß es nicht berechtigt ist, daraus etwa auf vorhandene Verunreinigungen zu schließen. Wir haben bei größeren Mengen Substanzen sorgfältig die verschiedenen Krystallfraktionen auf das Vorhandensein namentlich der in Benzol weit schwerer löslichen isomeren Estersäure untersucht, ohne indessen einen Anhaltspunkt dafür gewonnen zu haben. Dennoch bereitet es Schwierigkeiten, ein Produkt von glattem Schmelzpunkt zu bereiten; die reinsten Produkte sinterten meist bei 117–120° und schmolzen vollständig bei 123–124°. Die Säure löst sich leicht in Alkoholen und Aceton, weniger leicht in Wasser, Äther und Benzol.

0.1911 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₅N (251). Ber. C 57.37, H 5.17.

Gef. » 57.53, » 5.30.

0.2075 g Sbst. brauchten zur Neutralisation (Lackmus) 8.4 cem $\frac{N}{10}$ -NaOH; ber. 8.3 cem.

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$ ($\mu_\infty = 374$).

ν	μ	α	K
32	28.30	0.0757	0.0193
64	38.85	0.1039	0.0188
128	53.12	0.1420	0.0184
256	72.23	0.1932	0.0181
512	98.05	0.2621	0.0182
Mittel			0.0186

Benzoyl-asparagin- α -ester- β -säurechlorid.

Die Darstellung dieses Chlorids gelang nur mit Hilfe der schönen, von E. Fischer¹⁾ angegebenen Methode zur Gewinnung von Aminosäurechloriden, die in der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die in Acetylchlorid suspendierte Säure besteht unter Benutzung eines speziellen, für besagten Zweck konstruierten Apparates. Wir verfahren genau nach der von E. Fischer angegebenen Vorschrift. Nach Hinzugabe des Phosphorpentachlorids ging die Säure in Lösung, und unmittelbar darauf schied sich das Chlorid aus. Wir erhielten dasselbe in einer Ausbeute von 8.5 g aus 10 g Estersäure oder fast 80 % der Theorie. Es bildet feine, bei 143–144° schmelzende Nadeln, für die ein geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden wurde. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in

¹⁾ Diese Berichte 38, 612 [1905].

Ather und Ligroin. Er zersetzt sich an der Luft allmählich unter Entwicklung von Salzsäure-Dämpfen.

Das Chlorid wurde roh analysiert, nachdem es im Vakuumexsiccator getrocknet worden war.

0.3332 g Sbst.: 0.1732 g AgCl.

$C_{12}H_{12}O_4NCl$. Ber. Cl 13.15. Gef. Cl 12.85.

Benzoyl-asparagin- α -methylester- β -säureamid.

Die Verbindung entsteht, wenn man das oben beschriebene Säurechlorid in eine konzentrierte Lösung von Ammoniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur einträgt. Das Chlorid geht dabei momentan in Lösung, aber unmittelbar darauf erfolgt die Abscheidung des Amids in guter Ausbeute. Letzteres wurde mehrfach aus Aceton umkrystallisiert. Es schmilzt bei 184° unter voraufgehendem Sintern bei 180°; feine Nadeln, die in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser löslich sind, dagegen kaum löslich in Äther und Benzol.

0.1815 g Sbst.: 0.3825 g CO_2 , 0.0910 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 12.7 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ (250). Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 57.48, » 5.57, » 11.05.

Optische Prüfung: 0.5343 g Sbst., in 25 ccm Methylalkohol gelöst, drehten bei 20° und Natriumlicht im 2-dm-Rohr 0.60° nach links. Somit $[\alpha]_D^{20} = -14.03^\circ$.

Benzoylierung von *l*-Asparagin.

20 g Asparagin wurden in 400 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 100 g Natriumbicarbonat unter lebhaftem Umrühren mit der Turbine durch tropfenweise hinzugefügte 60 g Benzoylchlorid benzoyliert. Nachdem in etwa 4 Stunden die Operation beendet war, wurde durch Ansäuern mit Salzsäure das neue Produkt ausgefällt, getrocknet und zur Entfernung von Benzoesäure wiederholt mit Ligroin im »Sohxhlet« extrahiert. Das mehrere Male aus Wasser krystallisierte Benzoyl-asparagin zeigte keinen glatten Schmelzpunkt, sondern die Nadeln schmolzen gewöhnlich zwischen 190—196°. Daß die Substanz nicht rein war, zeigte sich bei der Stickstoffbestimmung, die um 1% zu niedrig ausfiel, während die Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse gut stimmende Werte ergab, weil die Zahlen für Benzoyl-asparagin-säure und Benzoyl-asparagin hier dicht beisammen liegen.

0.1874 g Sbst.: 0.3843 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1798 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1612 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1361 g Sbst.: 12.9 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{11}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 55.93, H 5.09, N 11.86.

Gef. » 55.93, » 5.06, » 10.73, 10.94, 10.57.

Daß die Verbindung nicht einheitlich ist, geht auch aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes hervor. Dasselbe läßt auf eine Anwesenheit von ca. 10 % Benzoyl-asparaginsäure (s. u.) schließen.

0.3713 g Sbst.: 0.1248 g Ag.

$C_{11}H_{11}O_4N_2Ag$. Ber. Ag 31.38. Gef. Ag 33.62.

Eine Benzoyl-asparaginamidsäure entsteht übrigens auch, wenn man auf Benzoyl-asparaginsäureanhydrid wäßriges, konzentriertes Ammoniak einwirken läßt. Sie fällt aus der ammoniakalischen Lösung beim Ansäuern aus und krystallisiert aus Eisessig oder viel Wasser in prismatischen Nadeln vom Schmp. 211—212°. Die Verbindung ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Ob sie mit dem Benzoyl-asparagin identisch oder mit ihm isomer ist, haben wir nicht festgestellt.

0.1807 g Sbst.: 0.3708 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{11}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 55.93, H 5.09, N 11.86.

Gef. » 55.96, » 5.08, » 11.56.

Darstellung von Benzoyl-asparagin- α -methylester- β -säureamid durch Umsetzung des Silbersalzes von Benzoyl-asparagin mit Jodmethyl.

Das staubfeine Silbersalz wurde in Ligroin suspendiert und mit einem kleinen Überschuß an Jodmethyl mehrere Stunden geschüttelt. Das Ligroin enthielt danach kleine Mengen eines Körpers, von dem durch Auskochen des Jodsilbers mit Ligroin noch eine weitere Probe erhalten wurde. Derselbe war zufolge Schmelzpunkt und Analyse identisch mit dem unten beschriebenen Dimethylester der Benzoyl-asparaginsäure.

0.1671 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{13}H_{15}O_5N$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.12.

Das Hauptprodukt befand sich noch in den Jodsilber-Rückständen, die zur Gewinnung desselben mit heißem Aceton extrahiert wurden. Beim Erkalten der Acetonlösung krystallisierten Nadeln aus, die sich in Schmelzpunkt (184°) und in ihren übrigen Eigenschaften als identisch mit dem oben beschriebenen Esteramid erwiesen, was namentlich auch durch die Mischprobe und durch die optische Untersuchung bestätigt wurde.

0.1811 g Sbst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.1266 g Sbst.: 12.7 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{12}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 57.59, » 5.67, » 11.16.

Optische Prüfung: 0.5769 g Sbst., gelöst in 25 ccm Methylalkohol, drehten bei 20° und Natriumlicht im 2-dm-Rohr 0.63° nach links, also $[\alpha]_D^{20} = -13.68^\circ$.

Benzoyl-asparaginsäure-dimethylester

wurde auf zwei Wegen gewonnen:

a) Aus dem Disilbersalz der Benzoyl-asparaginsäure (0.4327 g Sbst.: 0.2078 g Ag. Ber. Ag 47.87. Gef. Ag 48.02) mit 2 Mol. Jodmethyl.

Die Umsetzung geschah in Äther, der den gebildeten Ester aufnimmt. Die Jodsilber-Rückstände wurden außerdem mit Äther extrahiert. Beim Abdunsten hinterlassen die gesammelten Lösungen einen öligen Rückstand, der nach dem Aufnehmen in heißem Holzgeist auf Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Wasser in Form von Nadeln vom Schmp. 92.5° (korr.) zur Abscheidung kommt. Ausbeute 80 % der Theorie.

b) Durch Veresterung der Benzoyl-asparaginsäure mit Methylalkohol und Chlорwasserstoff.

Eine Lösung von 10 g Säure in 50 g Methylalkohol wurde mit Chlorwasserstoff fast gesättigt und eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde sie auf ihr halbes Volumen eingeeengt. Nach Zugabe von etwa dem gleichen Quantum heißen Wassers fiel auch hier wieder beim Abkühlen des Gemisches der Dimethylester krystallisiert aus. Ausbeute 8.5 g = 85 % der Theorie. Er ist löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, außer Wasser.

0.1783 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₅N (265). Ber. C 58.87, H 5.66.

Gef. » 58.74, » 5.61.

Einseitige Verseifung des Dimethylesters zur Benzoyl-asparagin-β-methylester-α-säure.

Eine Lösung von 20 g Neutralester in 160 g Holzgeist wurde bei Zimmertemperatur im Laufe von einigen Stunden mit 50.3 ccm einer Lösung, die 0.084 g Kalihydrat im ccm enthielt, versetzt. Nach etwa 12 Stunden war die alkalische Reaktion verschwunden. Dann wurde das Kalium durch eine methylalkoholische Chlорwasserstoffsäure bekannten Gehaltes genau ausgefällt und das Filtrat davon im luftverdünnten Raume konzentriert. Den halbfesten Rückstand extrahierte man mit viel Benzol und krystallisierte die hinterbleibende β-Ester-α-säure aus heißem Wasser um. Der benzolische Auszug setzte öldurchtränkte Krystalle ab, die auf Ton von Öl (worin möglicherweise kleine Mengen der isomeren Estersäure enthalten gewesen sind, um deren Isolierung wir jedoch uns nicht bemüht haben) abgepreßt, ebenfalls β-Estersäure waren. Jedenfalls ist letztere bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion. An reiner Substanz wurden 11 g = 60 % der Theorie erhalten. Die Benzoyl-asparagin-β-methylester-α-säure bildet, aus Wasser krystallisiert, prismatische Täfelchen, die bei 154° (korr.)

schmelzen. Sie ist im allgemeinen durch geringere Löslichkeit vor der isomeren Säure ausgezeichnet und löst sich nur in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser in etwas größerer Menge.

0.1764 g Sbst.: 0.3724 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1809 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₂H₁₃O₅N. Ber. C 57.37, H 5.17, N 5.58.

Gef. » 57.57, » 5.17, » 5.69.

0.2487 g Sbst. brauchten zur Neutralisation (Lackmus) 9.85 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH; ber. 9.95 ccm. — 0.2501 g Sbst. brauchten zur Neutralisation (Lackmus) 10.05 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH; ber. 9.96 ccm.

Leitfähigkeit: $t = 25^\circ$ ($\mu_\infty = 374$).

v	μ	α	K
64	61.3	0.1639	0.0502
128	85.0	0.2273	0.0518
256	110.0	0.2940	0.0480
512	147.0	0.3931	0.0498

Mittel 0.0500

Der K-Wert liegt, wie man sieht, ziemlich nahe bei dem der Benzoyl-asparaginsäure ($K = 0.0531$). Diese Erscheinung bietet an sich nichts Auffälliges, da des öfteren beobachtet worden ist, daß die eine der beiden Estersäuren in ihrer Dissoziationskonstante mit der der Dicarbonsäure fast übereinstimmt. Damit aber die immerhin nicht ganz auszuschließende Möglichkeit widerlegt war, daß die Estersäure bei der Herstellung der zur Messung verwandten wäßrigen Lösung sich verseift und daher fast den gleichen Wert gegeben habe, wurde durch nachträgliche Titration der verwandten Lösung festgestellt, daß in ihr nur einbasische Estersäure enthalten war. (Es verbrauchten 20 ccm der $\frac{n}{64}$ -Lösung 3 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge anstatt der berechneten 3.1 ccm.)

104. O. Stark: Über ein neues Bromierungsverfahren, Bromieren mit wäßriger, unterbromiger Säure.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 19. Februar 1910.)

Bei einer Arbeit über die Bromierung des 4.6-Dimethyl-2-keto-pyrimidins und einiger sich davon ableitender Körper, deren Veröffentlichung demnächst an anderer Stelle erfolgen soll, bin ich auf Perbromide gestoßen, die sich mit Wasser in der Kälte spielend