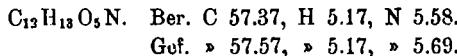


schmelzen. Sie ist im allgemeinen durch geringere Löslichkeit vor der isomeren Säure ausgezeichnet und löst sich nur in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser in etwas größerer Menge.

0.1764 g Sbst.: 0.3724 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — 0.1809 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 756 mm).



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

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

v	$\mu$	$\alpha$	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 versetzt 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  $\text{n}_{64}$ -Lösung 3 ccm  $\text{n}/_{10}$ -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.]

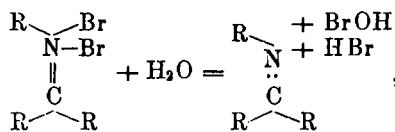
(Eingegangen am 19. Februar 1910.)

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

in Bromsubstitutionsprodukte umsetzten, ohne daß die Farbe oder der Geruch von Brom austrat. Bei Zugabe von Brom zu der verdünnten, wäßrigen Lösung der untersuchten Körper wirkte das Brom unter intermediärer Bildung von Perbromiden, die nur Bruchteile von Sekunden beständig waren, substituierend ein. In einer wäßrigen Lösung von bestimmtem Bromwasserstoff-Gehalt dagegen erfolgte bei Zugabe von Brom nur Perbromidbildung und keine Substitution. Die Tatsache, daß eine gewisse Säurekonzentration einen hemmenden Einfluß auf Bromierungsprozesse ausübt, ist verschiedentlich beobachtet worden<sup>1)</sup>. Man hat auch in der störenden Einwirkung der sich bei Bromierungsprozessen bildenden Bromwasserstoffsäure stets den Grund dafür gesucht, daß bei vielen Körpern eine Bromierung nur bis zu einem gewissen Prozentsatz zu erzielen ist. So z. B. beim Benzol, das durch Brom in der Kälte auch im Sonnenlicht nur zu 50 % in Monobrombenzol übergeführt wird<sup>2)</sup>. Auch die erste Beobachtung, daß eine gewisse Bromwasserstoff-Konzentration die Perbromide äußerst stabil macht, ist bereits mehrfach gemacht worden<sup>3)</sup>.

Den Übergang von Perbromiden in Substitutionsprodukte beim Behandeln mit Wasser, ohne daß das letztere die Farbe von Brom annimmt, hat man allgemein so gedeutet, daß das perbromidartig addierte Brom zuerst als Ion in Lösung ginge.

Ich bin zu der Überzeugung gekommen, daß die von mir beobachteten Perbromide des Typus I mit Wasser primär nach dem folgenden Schema reagieren:



und daß die gebildete unterbromige Säure erst das eigentlich bromierende Prinzip sei. Die von mir untersuchten Körper gingen in der Tat durch wäßrige, unterbromige Säure in der Kälte momentan in Brom-Substitutionsprodukte über.

Nun ist es ja bekannt, daß in absolut hydroxylfreien Lösungsmitteln häufig Bromierungen oder Chlorierungen äußerst träge verlaufen oder auch gar nicht zu erzielen sind, und daß bei anderen Versuchen die Einwirkung des Broms bei einem bestimmten Punkt, der einer gewissen Bromwasserstoff-Konzentration entspricht, aufhört. Ich

<sup>1)</sup> Fries, Ann. d. Chem. 346, 156, 157.

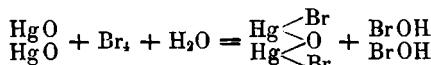
<sup>2)</sup> Schramm, diese Berichte 18, 606 [1885].

<sup>3)</sup> Fries, Ann. d. Chem. 346, 128 ff.

bin auf Grund meiner Beobachtungen und der bekannten Tatsachen nun zu der Überzeugung gelangt, daß wohl in den meisten Fällen eine Bromsubstitution über intermediär gebildete, unterbromige Säure hinweg verläuft und sich also mit freier, unterbromiger Säure leichter bewerkstelligen lassen werde, als mit Brom selbst. Wenn eine Bromierung tatsächlich erst über gebildete unterbromige Säure hinweg erfolgt, so ist es auch ohne weiteres ersichtlich, warum eine gewisse Bromwasserstoff-Konzentration einen Bromierungsprozeß zum Stillstand bringen kann, da sich ja aus:  $\text{BrOH} + 2\text{HBr}$  stets  $\text{Br}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zurückbilden müssen. Ich habe daraufhin mit wäßriger, unterbromiger Säurelösung die folgenden Körper behandelt und durch ein einfaches Schütteln in der Kälte spielend in Bromsubstitutionsprodukte übergeführt. Bei dreien dieser Körper, Benzol, Toluol und Benzoësäure, habe ich die Versuche einigermaßen quantitativ durchgeführt und will nun zuerst deren Ergebnis mitteilen.

Die zu den Versuchen verwandte unterbromige Säurelösung wurde folgendermaßen bereitet:

Nach Dancer<sup>1)</sup> gelangt man zu einer Lösung, die neben wenig  $\text{Hg}_2\text{OBr}_2$  6.2 % Brom als unterbromige Säure gelöst enthält, durch abwechselndes Eintragen von  $\text{HgO}$  und Br in kaltes Wasser. Der Gleichung:



nach würden sich auf 1 l Wasser berechnen: 102 g Br und 142 g  $\text{HgO}$ .

$\text{HgO}$  muß jedoch in beträchtlichem Überschuß vorhanden sein, schon deswegen, weil das sich ausscheidende  $\text{Hg}_2\text{OBr}_2$  viel  $\text{HgO}$  einschließt. Ich verwandte daher, statt 142 g, 300 g  $\text{HgO}$  auf 1 l. 102 g Br und 300 g  $\text{HgO}$  wurden abwechselnd in Portionen von 30 g  $\text{HgO}$  und 10 g Br unter stetem Umschütteln in 1 l Wasser eingetragen. Nach Zugabe der gesamten Menge wurde noch 10 Minuten kräftig geschüttelt und dann die strohgelbe Lösung, die keine Spur freies Brom enthielt, rasch von dem ausgeschiedenen  $\text{HgO}$  und  $\text{Hg}_2\text{OBr}_2$  abgesaugt. In der Annahme, daß diese Lösung 6.2 % Brom als unterbromige Säure enthalte, wurden mit ihr die folgendeu Versuche gemacht.

#### Benzol.

I. 12 g Benzol wurden mit 300 ccm der Lösung (250 theoretisch erforderlich) in einer Standflasche kräftig durchgeschüttelt. Das oben schwimmende Benzol färbte sich durch aufgelöstes  $\text{Hg}_2\text{OBr}_2$  dunkler. Nach ca. 5 Minuten langem Umschütteln, meist sogar rascher, trat deutliche Reaktion ein. Die unterbromige Säurelösung wurde unter deutlicher Erwärmung öltrüb, und beim ruhigen Stehenlassen sank das gebildete Brombenzol in feinen, schweren Tröpfchen zu Boden. Ohne weiteres Umschütteln wurde nun 12 Stunden stehen gelassen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 125, 235.

und dann das unter der nur noch schwach gelben, trüben, wäßrigen Lösung schwimmende Öl im Scheidetrichter abgelassen. Zur Befreiung von etwas gelöstem  $Hg_2OBr_2$  wurde das Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Soda durchgeschüttelt und von der nun farblosen Ätherlösung die Soda-lösung, die etwas  $HgO$  ausgeschieden enthielt, getrennt. Nach Abdestillieren des Äthers und Rektifizieren wurden erhalten: 14.5 Monobrombenzol = 60 % Ausbeute.

II. Derselbe Versuch wurde wiederholt, aber auf 12 g Benzol 600 ccm der unterbromigen Säurelösung verwandt; auch wurde nach Eintritt der Reaktion das Schütteln nicht unterbrochen, sondern 14 Stunden lang auf der Schüttelmaschine fortgesetzt. Das erhaltene Monobrombenzol wurde wie im vorigen Versuch isoliert und gereinigt. Erhalten: 20 g = 83 % Ausbeute.

#### Toluol.

Auf 12 g Toluol wurden 600 ccm der unterbromigen Säurelösung verwandt und der Versuch im übrigen wie der Versuch Benzol II durchgeführt. Es wurden erhalten:

16.4 g Bromtoluol, die zwischen 178 und  $184^\circ$  siedeten und die ich auf Grund der Tatsache, daß die Flüssigkeit in einer Kältemischung trübe wurde, als ein Gemisch von *o*- und *p*-Bromtoluol ansprechen möchte. Erhalten: 73 % Ausbeute.

#### Benzoesäure.

*m*-Brombenzoesäure war bisher nur erhältlich durch Erhitzen von Benzoesäure mit Brom und Wasser auf  $130-160^\circ$  im Bombenrohr. Ausbeute 70 %.

I. 10 g Benzoesäure wurden in feingepulvertem Zustand mit 350 ccm unterbromiger Säurelösung (ca. 130 ccm erforderlich) 12 Stunden lang durchgeschüttelt. Die Schüttelflasche war dann von einem dicken Krystallbrei erfüllt; die hiervon abfiltrierte Lösung enthielt freies Brom. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus je ca. 1 l Wasser wurden erhalten: 9 g Brombenzoesäure, die bei ca.  $150^\circ$  schmolzen, nach nochmaligem Umkristallisieren aus der zur Lösung eben genügenden Menge siedendem Wasser bei  $155^\circ$ . Ausbeute ca. 54 %.

II. Derselbe Versuch wurde wiederholt, aber es wurde nach 12 Stunden nicht gleich abfiltriert, sondern durch vorsichtige Zugabe von  $HgO$  das frei gewordene Brom eben gebunden, weitere 300 ccm unterbromige Säurelösung zugefügt und nochmals 12 Stunden geschüttelt. Der ausgeschiedene Brei lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus je ca.  $1\frac{1}{2}$  l Wasser 15 g Brombenzoesäure = 89 % Ausbeute.

Selbstverständlich wäre es nicht nötig, die unterbromige Säurelösung erst zu isolieren; man kann einfach, wie ich dies bei einem Versuch mit Benzol getan habe, den zu bromierenden Körper mit Wasser schütteln und abwechselnd Quecksilberoxyd und Brom in die Lösung eintragen. Doch ist zu berücksichtigen, daß dann größere Mengen  $HgO$  und  $Hg_2OBr_2$ , außer dem Bromkörper in der Lösung ausgeschieden sind. Ein Ausäthern kann erst erfolgen, nachdem durch

Alkali aus  $Hg_2OBr_2$  wieder  $HgO$  abgeschieden ist, da sonst sehr viel von dem Quecksilbersalz in den Äther geht. Außer mit den beschriebenen Körpern habe ich noch mit den folgenden Rohversuche angestellt:

Anilin liefert mit unterbromiger Säurelösung unter ziemlich heftiger Reaktion Tribromanilin (Schmp. 119°), Phenol scheinbar Tribromphenol.

Bei gewissen Körpern finden Nebenreaktionen statt, so z. B. bei Amylalkohol, Pyridin und Essigäther. Völlig versagt hat die Methode bis jetzt bei Phthalsäure und Nitro-benzol.

Ich behalte mir die genauere, quantitative Ausarbeitung der Methode mit Lösungen von sicher bestimmtem Unterbromigsäure-Gehalt vor.

#### **105. H. Grossmann und B. Schück: Zur Kenntnis der Dicyandiamidin-Verbindungen.**

[Zugleich als Antwort auf die Bemerkungen von J. Söll und A. Stutzer<sup>1)</sup> über die Reinheit des als Nickelreagens verwandten Dicyandiamidinsulfats.]

(Eingegangen am 23. Februar 1910.)

In ihrer interessanten Arbeit über Verbindungen aus Guanylharstoff und aus Biguanid haben die Hrn. J. Söll und A. Stutzer angegeben, daß sie das als Reagens auf »Nickel« im Handel vorkommende Dicyandiamidinsulfat zur Darstellung anderer Verbindungen nicht als Ausgangsmaterial benutzen konnten, da dieses Salz eine große Menge anderer Stickstoffverbindungen enthalten habe.

Da bisher nicht bekannt war, welchen Einfluß etwaige organische Stickstoffverbindungen als Verunreinigungen des Nickelreagens auf die Exaktheit unserer Methode der Nickelbestimmung haben könnten, so untersuchten wir nochmals eingehend das im Handel vorkommende Dicyandiamidinsulfat der Stickstoffwerke in Spandau auf seine Reinheit und kamen zu dem Ergebnis, daß das aus wässriger Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser erhältliche Sulfat im vorliegenden Falle wohl etwas verwittert war, jedoch keine Verunreinigungen anderer organischer Stickstoffverbindungen enthielt. Es ergaben nämlich:

0.5277 g Sbst.: 0.3787 g  $BaSO_4$  = 29.52%  $SO_4$ . — 0.6772 g Sbst.: 0.4865 g  $BaSO_4$  = 29.55%  $SO_4$ . — 0.5278 g Sbst. nach Kjeldahl: 13.04 ccm n/1- $H_2SO_4$  = 34.69% N. — 0.5530 g Sbst. nach Kjeldahl: 13.74 ccm n/1- $H_2SO_4$  = 34.88 N.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 4587 [1909].