

menten, die sich in Leber und Nieren finden, untersucht. Während sich in Nieren- und Leberhomogenaten und in Extrakten aus Aceton-Trockenpulver der genannten Organe keine Fermente nachweisen liessen, welche α, α' -Imino-dipropionsäuren, α, α' -Imino-propionsäure-isocaprönsäure, Octopin und α, α' -Imino-bernsteinsäure-propionsäuren dehydrieren, wurden α, α' -Imino-propionsäure-glutarsäuren (II) und α, α' -Imino-glutarsäure-bernsteinsäuren (III) bei Gegenwart der genannten Fermentsysteme durch Sauerstoff rasch dehydriert. Es scheint demnach, dass zur Angreifbarkeit solcher Imino-dicarbon-säuren durch Dehydrasen Glutaminsäure am Aufbau der Imino-dicarbon-säure teilhaben muss. Als Folge der Hydrolyse der durch die Hydrierung gebildeten *Schiff'schen* Basen und nachfolgenden Desaminierung der gebildeten Aminosäuren wird Ammoniak freigesetzt, dessen Menge dem Sauerstoffverbrauch, d. h. der Dehydrierung parallel geht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

10. Sur la bromuration de sels d'argent d'acides organiques dans le trichloréthylène

par M. Stoll et A. Rouvé.

(12 V 1943)¹⁾.

La dégradation de sels d'argent d'acides organiques par le brome a fait l'objet de différentes études²⁾. L'utilisation de cette méthode pour la préparation d'acides ω -bromés a été spécialement étudiée par H. & C. Hunsdiecker³⁾. Ces auteurs indiquent, pour les monoesters des acides dicarboniques supérieurs, des rendements de 65 à 80 % de la théorie. Pour arriver à ces résultats, ils préconisent l'emploi de dissolvants stables vis-à-vis du brome, tels que CCl_4 , CS_2 , etc.:



En reprenant cette réaction, nous avons fait la constatation très curieuse que de tous les dissolvants étudiés, précisément celui qui n'était pas stable vis-à-vis du brome donnait les meilleurs rendements. Ainsi les rendements moyens obtenus pour la bromuration du sel d'argent du monoester thapsique dans le tétrachlorure de carbone

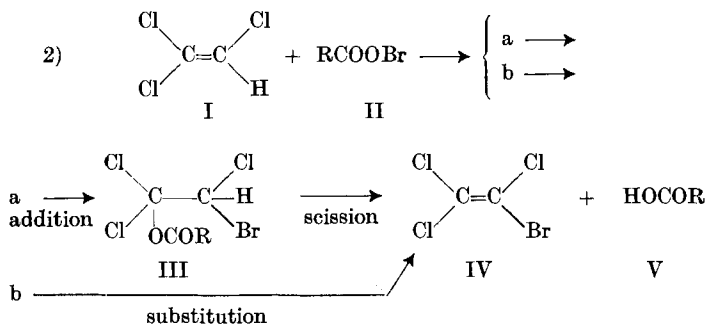
¹⁾ Date de dépôt du pli cacheté, ouvert par la rédaction le 19 XII 1950 à la demande du déposant, la Maison *Firmenich & Cie, succrs de Chuit, Naef & Cie*, Genève.

²⁾ Pour l'énumération chronologique de ces études, voir K. Ziegler, A. 551, 37 (1942).

³⁾ B. 75, 291 (1942).

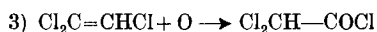
variaient entre 65—75% de la théorie alors que, dans le trichloréthylène, ils variaient entre 78 et 85%. Parallèlement à ce rendement supérieur, on observait une diminution de moitié de l'acide libre dans les produits de réaction, soit seulement de 9 à 11%, au lieu de 18 à 25% dans le CCl_4 .

D'après *Bockemüller & Hoffmann*¹⁾, la formation d'acide est due à une bromuration secondaire de l'hypobromure de l'acide organique sur lui-même. Les mêmes auteurs indiquent en outre que ces hypobromures d'acides organiques s'additionnent très facilement à la double liaison éthylénique.



Il aurait donc été très compréhensible qu'on n'obtient, dans le trichloréthylène, que de l'acide non transformé puisque le produit de réaction intermédiaire pouvait de deux façons régénérer l'acide de départ.

Le résultat contraire est fort surprenant. Il est certain que le dissolvant prend part à la réaction, au moins partiellement, car on trouve régulièrement environ 8% d'un produit neutre fortement bromé, distillant sous 15 mm entre 90—95°. De plus, la réaction est sensible à l'oxygène de l'air, ce qui prouve également l'instabilité du dissolvant dans cette réaction. Il est connu qu'en présence de traces de brome comme catalyseur, le trichloréthylène est facilement oxydé en chlorure de l'acide dichloroacétique²⁾.



Malgré toutes ces possibilités de réactions secondaires, le trichloréthylène est bien le dissolvant le plus apte à cette réaction. Son emploi nécessite toutefois quelques précautions. Il faut, tout d'abord, avoir soin de faire la réaction à l'abri de l'air, dans un courant d'azote, par exemple. Il faut ensuite introduire le brome soit par un courant de gaz, soit directement. La solution du brome dans le trichloréthylène n'étant pas stable, on ne peut pas préparer de solution à l'avance.

¹⁾ A. 519, 174 (1935).

²⁾ D.R.P. 340872 (Frdl. XIII, 146).

Pour la même raison, on ne peut constater la fin de la réaction à l'aide de la couleur du brome en excès. On est donc obligé d'introduire la quantité de brome calculée théoriquement.

Le fait que les hypobromures d'acides organiques se décomposent mieux en CO_2 et bromures d'alcoyles dans un dissolvant actif que dans un dissolvant inerte, nous a semblé digne d'être signalé, car aussi bien les travaux cités dans la littérature que les brevets relatifs à la question paraissaient exclure cette possibilité.

Partie expérimentale.

Essais dans le CCl_4 . Les meilleurs rendements que nous ayons obtenus avec le monoester méthylique de l'acide thapsique dans le CCl_4 correspondent à ceux indiqués par H. & C. Hunsdiecker pour le sel d'argent du monoester méthylique de l'acide octadécane-dioïque, soit 75% de la théorie. Pour quatre opérations, le rendement moyen a été de 70%. La quantité totale de parties acides récupérées s'est élevée au minimum à 20% et en moyenne à 25%.

Essais dans le CCl_2COH . Le sel d'argent a été préparé exactement de la manière indiquée par les auteurs cités plus haut.

40 g de ce sel bien séché, mais non broyé ni tamisé, contenant 2,1% de Ag_2O libre, sont délayés dans 200 cm^3 de trichloréthylène séché par distillation. On obtient une bouillie brune et épaisse. Dans cette suspension du sel d'argent énergiquement agitée, on introduit à 18—20° un courant d'azote qui entraîne en 4 heures 16,3 g de brome séché sur du pentoxyde de phosphore, soit 102% de la quantité théorique nécessaire à la transformation de l'argent en bromure d'argent. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique, qui atteint 85% de celui exigé par l'équation 1.

Après le traitement habituel, on obtient 3,0 g de parties acides (soit 10,5%) qui fondent à 61—65°, et 32,3 g de produit neutre (soit 99,6%) qui fond à 32—35°.

Ce dernier contient encore les produits de réaction du dissolvant. On les sépare facilement par une distillation: 1) 15 mm, 88—95° (110°), 2,4 g, liquide fortement halogéné; 2) 0,02 mm, 146—147°, 0,8 g, F. 37—38°; 3) 0,02 mm, 147—155° (160°), 26,8 g, F. 35—37°; 4) 0,03 mm, 167—183°, 1,0 g, F. 62—66°; résidus 0,4 g.

Les fractions 2 et 3 sont constituées par de l'éther méthylique de l'acide ω -bromopentadécanoïque presque pur. Le rendement est donc de 85% du rendement théorique. Huit opérations différentes ont donné un rendement moyen de 81% de la théorie. La quantité d'acide récupéré a été en moyenne de 10%.

La fraction de queue a été saponifiée par de l'acide bromhydrique dans l'acide acétique. Le seul produit identifiable a été l'acide thapsique. Il se peut donc que la fraction 4) soit en majeure partie du monoester thapsique formé au cours de la distillation par la scission d'un produit III formé par l'addition de l'hypobromure au trichloréthylène.

RÉSUMÉ¹⁾.

On a exécuté la bromuration du sel d'argent du monoester thapsique en suspension dans le trichloréthylène. Malgré que ce dissolvant prenne part à la réaction, le rendement en acide ω -bromopentadécanoïque a été meilleur que dans le tétrachlorure de carbone.

Genève, Laboratoire de la Maison
Firmenich & Cie., succs de Chuit, Naef & Cie.

¹⁾ Ajouté lors de l'ouverture du pli cacheté.