

Mittheilungen.

112. L. Schäffer. Ueber Bromal und Nebenproducte der Bromalfabrikation.

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 20. März.)

Im Laufe des vergangenen Jahres hatte ich in der Fabrik des Hrn. E. Schering Gelegenheit, wiederholt Bromalhydrat in grösseren Mengen darzustellen. Es werden bei dieser Fabrikation bedeutende Quantitäten von Nebenproducten erhalten, die, ebenso wie das Bromal selbst, schon von Loewig*) einem genaueren Studium unterworfen worden sind. Ein erneutes Interesse gewannen diese Producte einerseits durch die Arbeit von Krämer**) über die Nebenproducte eines ähnlichen Fabrikationszweiges, der Darstellung von Chloral, in denen eine ganze Reihe von Körpern in ungeahnten Mengen aufgefunden worden sind, andererseits durch den Umstand, dass bei der Bereitung des Bromals Loewig's Verfahren wesentlich modificirt ward.

Die Einwirkung des Broms auf den Alkohol fand abweichend von Loewig in der Weise statt, dass das Brom gasförmig und in relativ geringerer Menge dem Alkohol zugeführt wurde: es beschleunigt dieses Verfahren die Reaction bedeutend und schliesst die Bildung bromirter Bromäthyle möglichst aus.

Das Rohproduct der Reaction ward zuerst im Dampf-, später im Sandbade der Destillation unterworfen. Der im Dampf bade übergegangene Theil bestand aus Bromäthyl, Bromwasserstoff, geringen Mengen Essigäthers und etwas unverbrauchtem Brom. Der nicht übergegangene Theil gliederte sich bei weiterem Erhitzen in drei verschiedene Gruppen.

- 1) die Fraction von 100 — 130°, hauptsächlich aus wässriger Bromwasserstoffsäure bestehend;
- 2) von 165 — 180°, Bromal und eine ölige in Wasser unlösliche Flüssigkeit;
- 3) ein kleiner über 180° unter theilweiser Zersetzung siedender Theil.

Aus der Fraction von 165 — 180° wurde das Bromal abgeschieden und durch Mischen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren reines Bromalhydrat dargestellt.

Das Bromal sowohl, als auch das Bromalhydrat sind von Loewig schon so genau beschrieben worden, dass ich dessen Angaben bestätigen und nur in einzelnen Punkten erweitern kann. Das Bromal siedet ohne Zersetzung bei 172 — 173°; bei — 20° ist es noch flüssig. Das

*) Ann. Chem. Pharm. 3. p. 288.

**) Diese Berichte III. p. 257

Hydrat schmilzt bei $53,5^{\circ}$ (nicht schon durch die Wärme der Hand — Loewig), es ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt bei der Destillation in Wasser und Bromal. Von $100—110^{\circ}$ geht fast nur Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch bis zum Siedepunkt des Bromals.

Wird Bromal mit absolutem Alkohol gemischt, so entsteht unter starkem Erwärmen Bromalalkoholat, ein in dicken Nadeln krystallisirender Körper, der bei 44° schmilzt, scharf und stechend riecht und die Schleimhäute heftig reizt. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der Destillation verhält es sich ganz wie das Hydrat, es zerfällt in Alkohol und Bromal. Die Analyse führte zu der Formel $C_3Br_3OH + C_2H_6O$.

Schüttelt man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Bromal, so entsteht schwefligsaures Bromalnatrium, das sich in kleinen Krystallen ausscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden. Die Verbindung bildet kleine, durchsichtige, farblose, blättrige Krystalle. Eine Natriumbestimmung gab $6,47\%$, die theoretische Menge beträgt $6,18\%$.

Der in Wasser unlösliche Theil der Fraction $165—180^{\circ}$ enthält noch viel Bromal, das ihm durch Schütteln mit Wasser nur schwierig zu entziehen ist. Nach oft wiederholtem Schütteln erhält man schliesslich eine angenehm, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die grösstentheils unter geringer Zersetzung von $145—160^{\circ}$ siedet. Sie ist Bromoform. Aus dem übrig bleibenden Rückstande scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von dem weiter unten beschriebenen Tebrabromkohlenstoff ab.

Der Destillationsrückstand des Rohproductes (der über 180° siedende Theil) wurde mit Wasser vermischt. Es entstanden zwei Schichten, eine saure, wässrige Lösung und eine ölige schwere Flüssigkeit. Die wässrige Lösung ward mit kohlen-saurem Barium neutralisirt, zur Krystallisation gebracht und die ausgeschiedenen Krystalle durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das so erhaltene Salz bildete grosse, durchsichtige säulenförmige Krystalle, und war die Bariumverbindung einer bromhaltigen organischen Säure. Das bei 105° getrocknete Salz gab bei der Analyse Zahlen, die mit denen für bibromessigsäures Barium übereinstimmen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	8,12 —	8,12
H	0,57 —	0,34
Br	— 56,26	56,04
Ba	— —	23,79, 24,01, 23,93, 23,95.

Zur Darstellung der freien Säure ward das Bariumsalz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zersetzt und die abfiltrirte Lösung zuerst im Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure eingengt.

Nach mehreren Tagen erstarrte der ganze Rückstand zu einer blättrig krystallinischen Masse.

Die Bibromessigsäure ist von Perkin und Duppa*) schon vor längerer Zeit durch Bromirung der Monobromessigsäure dargestellt und beschrieben worden. Die Angaben dieser Chemiker differiren aber öfters mit meinen Beobachtungen, ich lasse deshalb eine Beschreibung der Säure und einiger ihrer Salze folgen.

Bibromessigsäure. Diese Säure bildet dicke weisse krystallinische Massen, die sich nicht in ausgebildeten einzelnen Krystallen erhalten lassen, da die Säure erst dann fest wird, wenn die letzte Spur des Lösungsmittels entfernt ist. An der Luft zieht sie äusserst schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer syrupdicken Flüssigkeit. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und riecht schwach nach Essigsäure, ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig. Bei $232 - 234^{\circ}$ siedet sie, erleidet aber dabei eine geringe Zersetzung. Der Schmelzpunkt der bei dieser Temperatur destillirten Säure wurde nicht constant gefunden, da sie während der kurzen Zeit, die zu den nöthigen Manipulationen erforderlich ist, schon Feuchtigkeit anzieht; die meisten Beobachtungen ergaben $45 - 50^{\circ}$. Eine nicht vollkommen reine Säure erstarrt im Vacuum gar nicht oder nur erst nach langer Zeit; es gelingt aber eine solche Säure sofort zum Krystallisiren zu bringen; fügt man concentrirte Schwefelsäure zu, so sammelt sich die Bibromessigsäure in öligen Tropfen am Boden des Gefässes an und krystallisirt nach wenigen Minuten.

Die Salze der Bibromessigsäure sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydul-Salzes in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeichnen sich durch ihr Krystallisationsvermögen aus; dies letztere gilt besonders vom Kalium-, Ammonium- und Bariumsalze. Man erhält die löslichen Salze entweder durch Neutralisiren der Säure mit den betreffenden Carbonaten oder durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes. Das schwerlösliche Silber- und Quecksilberoxydulsalz werden durch Fällen der salpetersauren Salze mit verdünnter Bibromessigsäurelösung erhalten.

Bibromessigsäures Kalium, $2 C_2 H Br_2 O_2 K + H_2 O$, bildet grosse, durchsichtige, luftbeständige, säulenförmige Krystalle.

Bibromessigsäures Ammonium bildet weisse, durchsichtige, luftbeständige Säulen.

Bibromessigsäures Barium, $(C_2 H Br_2 O_2)_2 Ba + 4 H_2 O$, grosse, glänzende, farblose, durchsichtige Säulen. Es verwittert an der Luft sehr schnell.

Bibromessigsäures Blei, $(C_2 H Br_2 O_2)_2 Pb$, glänzende, kleine,

*) Ann. Chem. Pharm. 108, S. 106 u. 110, S. 115.

weisse, sternförmig gruppirte Nadeln; es schmeckt süsslich metallisch, ähnlich wie Bleizucker und ist wasserfrei.

Bibromessigsäures Silber, $C_2HBr_2O_2Ag$, kleine, nadel-förmige, weisse, in Wasser schwerlösliche, am Lichte sich schwärzende Krystalle. Beim gelinden Erwärmen verpufft es unter Bildung von Bromsilber. Beim Aufbewahren erleidet es allmählig dieselbe Zer-setzung. Mit Wasser gekocht scheidet es ebenfalls Bromsilber ab.

Bibromessigsäures Quecksilberoxydul bildet kleine, weisse, glänzende, blätterige Krystalle, die sich beim Erwärmen mit Wasser wie das Silbersalz verhalten.

Bibromessigsäure-Aethyläther wird erhalten, wenn man eine alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Bibrom-essigsäure einige Zeit am aufsteigenden Kühler kocht, mit Wasser versetzt, den ausgeschiedenen Aether wäscht, trocknet und rectificirt. So dargestellt bildet er eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruche. Er reizt die Schleimhäute fast nicht. Bei 192° siedet er constant und ohne Zersetzung. Die Ana-lyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	19,37 —	19,51
H	2,18 —	2,03
Br	— 64,93	65,04.

Wird der Aether mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten lange, zerbrechliche, glänzende, nadelförmige, bei 156° schmelzende Krystalle von Bibromacetamid ab.

Der ölige, in Wasser unlösliche Theil des hochsiedenden Rück-standes erstarrt beim starken Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier wurden die Kry-stalle in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und aus der ent-färbten Lösung mit Wasser ausgefällt. Der so entstandene Nieder-schlag ward in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass die entstandene Trübung beim Umrühren eben wieder verschwand. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Der so erhaltene Körper bildet weisse, dünne, stark glänzende, zerbrechliche, durchsichtige, blättrige Krystalle, von eigenthümlich süsslich gewürzhaftem Geruch und Geschmack. Er ist in Wasser unlöslich, löslich hingegen in Alkohol, Aether und Chloroform, er schmilzt bei $92,5^{\circ}$ und siedet fast ohne Zersetzung bei $188 - 189^{\circ}$, sublimirt aber schon bei viel niederer Temperatur. Die Analyse gab Zahlen, die mit denen des Tetrabromkohlenstoffs CBr_4 übereinstimmten.

	Gefunden.	Berechnet.
C	3,74	3,61
H	0,20	—
Br	— 96,37, 96,26	96,38.

Der vierfach Bromkohlenstoff ist neuerdings von Th. Bolas und Ch. E. Groves*) dargestellt und beschrieben worden. Bis auf die geringe Differenz des Schmelzpunktes (91° Bolas und Groves) fand ich deren Angaben mit meinen Beobachtungen übereinstimmend.

Da es mir gelungen war, aus den Producten der Einwirkung von Brom auf Alkohol Essigsäure (in Form von Essigäther) und Dibromessigsäure abzuscheiden, so lag die Annahme nahe, dass auch Mono- und vielleicht sogar Tribromessigsäure vorhanden sein könnten. Es ist mir indessen nicht gelungen, die eine oder die andere dieser Säuren aufzufinden, wohl aber habe ich die Tribromessigsäure durch Oxydation von Bromal erhalten können. Mit derselben Leichtigkeit, mit der Chloral beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Trichloressigsäure übergeht, oxydirt sich Bromal unter diesen Bedingungen zu Tribromessigsäure.

Um diese Säure darzustellen, löst man Bromal in rauchender Salpetersäure und erwärmt die Lösung schwach. Nach mehrstündigem Stehen ist die Reaction beendet, und bei einem nicht zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure hat sich die Tribromessigsäure in kleinen, glänzenden, blättrigen Krystallen abgeschieden. Die Krystalle werden von der Salpetersäure getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

So dargestellt bildet die Tribromessigsäure tafelförmige, durchsichtige, farblose, stark glänzende Krystalle, die vollkommen luftbeständig sind. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und lässt sich aus den Lösungen in Krystallen erhalten. Sie schmeckt und reagirt stark sauer und ist geruchlos, die Dämpfe sind erstickend und riechen schwach nach Essigsäure. Sie schmilzt bei 130° und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei 245° .

Hr. Dr. P. Groth hat die Güte gehabt, eine krystallographische Bestimmung zu machen, und theilt mir darüber Folgendes mit.

Krystallsystem monoklinisch, Combination eines Prisma $p = \infty P$, mit der Basis $c = oP$, nach letzterer tafelförmig. Spaltbar vollkommen nach einem hinteren Hemidoma $x = -P\infty$.

$$\begin{aligned} \text{Winkel: } p:p &= 111^{\circ} 11' \\ p:c &= 109^{\circ} 54' \\ c:x &= 107^{\circ} 42' \end{aligned}$$

Die Messungen sind nur approximative.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

*) Ann. Chem. Pharm. 154, 8. 60.

	Gefunden.	Berechnet.
C	8,16	8,08
H	0,58	0,34
Br	80,78	80,81.

Die Salze der Tribromessigsäure sind bis auf das Silber- und Quecksilberoxydulsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in den Lösungen schon durch gelindes Erwärmen in Bromoform und das betreffende Carbonat zerlegt, ja selbst die freie Säure spaltet sich beim Erwärmen ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung in analoger Weise.

Die leichtlöslichen Salze werden durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensauen Salzen und Eindampfen im Vacuum dargestellt.

Tribromessigsäures Natrium, $2 C_2 Br_3 O_2 Na + 5 H_2 O$, bildet starkglänzende, weisse, blättrige Krystalle. Zerfällt sehr leicht in Bromoform und Natriumcarbonat.

Tribromessigsäures Barium, $(C_2 Br_3 O_2)_2 Ba + 3 H_2 O$ glänzende, tafelförmige, dünne, blätterige Krystalle.

Tribromessigsäures Kupfer, kleine, bläulich grüne, leicht lösliche, nadelförmige, in Warzen gruppirte Krystalle.

Tribromessigsäures Blei, $(C_2 Br_3 O_2)_2 Pb$, kleine, compacte, sternförmig gruppirte, wasserfreie Nadeln. Es schmeckt süsslich metallisch. Vorsichtig auf $120 - 130^\circ$ erhitzt, sublimirt Tribromessigsäure in schönen, dünnen, starkglänzenden Krystallen, während der Rückstand aus Bromblei besteht.

Tribromessigsäures Silber, $C_2 Br_3 O_2 Ag$, scheidet sich in kleinen, blätterigen Krystallen aus, wenn eine verdünnte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Es ist sehr unbeständig, indem es sich bald unter Abscheidung von kohlensaurem Silber und in weiterer Folge von Bromsilber zersetzt.

Tribromessigsäures Quecksilberoxydul wird durch Versetzen einer verdünnten Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als weisser, blätterig krystallinischer Niederschlag erhalten. Feucht oder am Lichte zersetzt es sich ähnlich wie das Silbersalz.

Wenn auch die Tribromessigsäure in den Produkten der Einwirkung des Broms auf den Alkohol nicht aufgefunden worden ist, so scheint sie doch bei dieser Reaktion zu entstehen. Die Anwesenheit ihres Zersetzungsproductes, des Bromoforms und dessen weiteren Substitutionsproductes, des Tetrabromkohlenstoffs, deren Entstehung auf andere Weise nur schwierig zu erklären wäre, dient dieser Annahme als wesentliche Stütze. Die Erwärmung bei der Reaktion selbst und die wiederholten Destillationen des Rohproductes bewirken unbestreitbar die Zerlegung der so wenig beständigen Säure und lassen nur das Product dieser Zersetzung, das Bromoform, auftreten.