

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper.

Von **J. Kachler.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professor A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1881.)

In meiner Arbeit über die Dinitroheptylsäure¹ wurde ausgesprochen, dass die davon abgeleitete Mononitroheptylsäure $C_6H_{11}(NO_2)O_2$ als eine Nitrocapronsäure aufgefasst werden müsse, und ich nahm mir vor, die vermuthete Constitution derselben womöglich durch eine Synthese dieser Säure zu bekräftigen. Die zahlreichen Versuche, welche in dieser Absicht unternommen wurden, um durch Verkettung der Moleküle des Nitroäthans und der Isobuttersäure oder ihres Äthers in Form ihrer Natrium-, respective Bromverbindungen, zu einer solchen Nitrosäure zu gelangen, hatten ein negatives Resultat, da die Umsetzungsbedingungen nicht erreicht werden konnten.

Ich entschloss mich nun, zunächst die Nitrirung der einfacheren Glieder der Fettsäurereihe zu versuchen. Da aber die Arbeiten von Lewkowitsch² sowohl, als auch eigene mit Isobuttersäure und Valeriansäure angestellte Versuche ergaben, dass eine directe Nitrirung der Fettsäuren durch Salpetersäure nicht gelingt, so glaubte ich, vielleicht durch Behandlung der gebromten Fettsäuren oder der gebromten Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe mit Salpetersäure, solche nitrirte Fettsäuren zu erhalten.

Wenn auch diese letztere Hoffnung sich vor der Hand noch nicht verwirklichte, so lieferten die in dieser Richtung unternom-

¹ Sitzber. d. kais. Akad. Juliheft. 1877; Annal. Chem. 191, 143.

² Journ. pr. Chem. N. F. 20, 159.

menen Versuche doch zum Theile interessante Resultate, welche mich bestimmen, dieselben der Reihe nach zu veröffentlichen.

I. Monobromessigsäure und Salpetersäure.

Wird Monobromessigsäure mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure durch längere Zeit in einem hohen Glaskolben, der einen aufgeschliffenen Helm mit Kühler trägt, gekocht und später destillirt, so findet keine merkliche Einwirkung statt. Das Destillat ist nicht gefärbt und enthält nur Spuren von Brom; wird der Destillationsrückstand auf dem Wasserbade unter öfterem Wasserzusatze abgedampft, so bleibt ein farbloser Syrup zurück, der über Schwefelsäure zu einer blättrigen Masse erstarrt, welche sich als unveränderte Bromessigsäure erweist.

Wird statt gewöhnlicher Salpetersäure rauchende Säure von der Dichte 1.5 verwendet, so scheint wohl eine Einwirkung stattzuhaben, da im Destillat sich etwas Bromwasserstoff nachweisen lässt. Im Rückstande jedoch wurde nur unveränderte Bromessigsäure, allerdings in etwas geringerer als der angewandten Menge gefunden.

Die Monobromessigsäure wird also selbst von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen und nur sehr langsam, wahrscheinlich zu Kohlensäure, Bromwasserstoff und Wasser oxydirt.

II. Äthylenbromid und Salpetersäure.

Wenn man Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit der doppelten Menge rauchender Salpetersäure in einem Destillationsapparate am Wasserbade gelinde erwärmt, so geht eine geringe Menge eines schweren schwarzbraunen Öles über, plötzlich erfolgt eine sehr heftige Reaction und es entweichen massenhaft rothe Dämpfe. Wird nun mehrmals mit neuen Mengen Salpetersäure, zuletzt mit Wasser destillirt, so erhält man im Destillate neben Salpetersäure ein nur wenig gefärbtes schweres Öl. Der Destillationsrückstand trübt sich mit Wasser nicht und liefert auf dem Wasserbade abgedampft, einen farblosen Syrup, der bald blättrig erstarrt. Die feste Substanz schmilzt nach dem Pressen bei 50—51° C. und

erweist sich nach ihren Eigenschaften¹ und nach der Analyse² als Monobromessigsäure.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$	<u>Gefunden</u>
Br 57·55	57·14 ⁰ / ₀ .

Das bei dieser Reaction übergehende Destillat besteht, wie schon erwähnt, aus einem besonders im Anfange sehr dunkel gefärbten Öle und einer sauren, wässrigen Flüssigkeit; letztere enthält neben Salpetersäure auch Bromwasserstoff. Das gefärbte schwere Öl wurde getrennt, durch Chlorealcium getrocknet und destillirt. Es ging vollständig zwischen 131—137° C. über, wobei viel rothe Dämpfe entwichen. Das Destillat ist wieder dunkelbraun von stechendem Geruch nach Brom und stösst rothe Dämpfe aus. Durch Waschen mit verdünntem Ätzkali wird es farblos; im Waschwasser lässt sich viel salpetrige Säure und Brom nachweisen. Bei einer nochmaligen Destillation des entfärbten und wieder getrockneten Öles sind die ersten Tropfen des Destillates abermals braun gefärbt, die Hauptmasse geht jedoch bei 130—132° farblos über. Die Analyse der letzteren Fraction ergab, dass dieses Öl der Hauptsache nach unverändertes Äthylenbromid sei.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	<u>Gefunden</u>
Br 84·21	83·27 ⁰ / ₀ .

Weiter wurden 2·4⁰/₀ Stickstoff gefunden, woraus anzunehmen ist, dass dem Äthylenbromid noch eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung beigemischt sei. Das erhaltene Öl erstarrt bei —2° C.

¹ In den Handbüchern über org. Chemie wird angegeben, dass die Bromessigsäure „unter 100°“ schmilzt; ich habe gefunden, dass die reine Säure gepresst und zerrieben im Capillarrohr bei 50—51° schmilzt.

² Der qualitative Nachweis des Broms in solchen Substanzen gelingt am raschesten durch Kochen mit verdünntem Ammoniak und nachheriges Ausfällen mit Silbernitrat und Salpetersäure. Dieses Verfahren ist auch für die quantitative Bestimmung des Broms gut anwendbar und genügt hiefür ein dreistündiges Kochen am Rückflusskühler. Wenig befriedigend sind in diesem Falle die Brombestimmungen nach Carius.

Untersucht man das bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Äthylenbromid zuerst und bei gelinder Wärme übergehende schwarzbraune Öl für sich, so findet man, dass dasselbe sehr flüchtig ist, fortwährend rothe Dämpfe ausstösst und sich mit Wasser zersetzt; dabei entsteht salpetrige Säure und Bromwasserstoff. Dieser Körper dürfte wahrscheinlich Nitrosylbromür $\text{NO} \cdot \text{Br}$ sein.

Wird das Äthylenbromid in der Weise mit rauchender Salpetersäure destillirt, dass man die bald eintretende heftige Reaction nicht durch Kühlung mässigt, so scheidet der Destillationsrückstand beim Vermischen mit Wasser noch viel unverändertes Bromid aus, während die saure Lösung neben der Bromessigsäure noch Oxalsäure enthält. Diese letztere krystallisirt nach dem Eindampfen zuerst aus.

Wenn man jedoch das Äthylenbromid mit etwa der fünf-fachen Menge rauchender Salpetersäure in einem recht hohen Gefäss, das mit einem Kühler verbunden ist, auf dem Wasserbade zunächst nur auf $60\text{--}70^\circ \text{C}$. erwärmt, die bald eintretende stürmische Einwirkung durch Eiskühlung so viel als möglich mindert, das Übergegangene zurückgiesst und nun bei kochendem Wasserbad mehrere Stunden erhitzt, so entweichen nur rothe Dämpfe von Stickoxyden, Brom und Bromwasserstoff. Die rückständige salpetersaure Lösung trübt sich mit Wasser nicht, enthält keine Oxalsäure, sondern nur Bromessigsäure. Gewinnt man diese Letztere durch Abdampfen mit Wasser auf dem Wasserbade und Auspressen des erstarrten Syrupes, so beträgt die Ausbeute 40 bis 60% der theoretischen Menge.

Wird jedoch die saure Flüssigkeit statt abzdampfen, stark mit Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, so hinterlässt der Letztere einen bald krystallisirenden Syrup von Bromessigsäure, deren Menge jedoch gegen 96% der theoretischen Ausbeute ausmacht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich nun, dass das Äthylenbromid durch rauchende Salpetersäure bei Wasserbadhitze vollständig in Monobromessigsäure übergeführt wird, und dieselbe zweckmässiger Weise durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann. Da das Äthylenbromid nicht kostspielig und die Operation einfach ist, so dürfte sich diese Reaction als eine vor-

theilhafte Methode der Darstellung von Monobromessigsäure empfehlen.

III. Bromisobuttersäure und Salpetersäure.

Die Bromisobuttersäure $\text{CBr}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ wurde bereitet, indem von Kahlbaum bezogene Isobuttersäure in kleinen Partien mit einem Molekül Brom in Röhren solange auf 140°C . erhitzt wurden, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Der Röhreninhalt wurde durch Erhitzen vom Bromwasserstoff befreit und erstarrte vollständig. Nach dem Pressen schmolz die Substanz bei 47°C .

Wird Bromisobuttersäure mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure in einem geeigneten Gefäß auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so tritt auch hier nach kurzer Zeit eine sehr stürmische Reaction ein, wobei unter reichlicher Entwicklung von rothen Dämpfen ebenfalls ein schweres dunkelbraunes Öl überdestillirt. Dieses Letztere sieht dem Brom sehr ähnlich, ist sehr flüchtig und wird vom Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung in Stickstoffoxyde und Bromwasserstoff zerlegt; ist also wahrscheinlich wieder Nitrosylbromür $\text{NO} \cdot \text{Br}$.

Die rückständige salpetersaure Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit Wasser ein schweres gelbliches Öl aus, das sich in Kalilauge nur zum Theile löst. Die wässrige Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen Syrup, der nach einigen Tagen zum grossen Theile krystallisirt. Werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, und da selbe in Wasser sehr leicht löslich sind, mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt, so erhält man feine farblose Nadeln, die bei $77\text{--}79^\circ \text{C}$. schmelzen, bromfrei sind und nach den Eigenschaften und nach der Analyse α -Oxyisobuttersäure $\text{COH}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ sind.

	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	Gefunden
C	46·15	45·66
H	7·69	7·84

Durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Bromisobuttersäure wird also hauptsächlich α -Oxyisobuttersäure

gebildet, neben einem gelblichen schweren Öl, das brom- und stickstoffhaltig ist, sich beim Destilliren stark zersetzt, und der geringen Menge halber noch nicht genauer untersucht wurde.

In dem nicht krystallisirenden Theile des erhaltenen Syrups ist noch unveränderte Bromisobuttersäure neben einer stickstoffhaltigen Substanz enthalten.

Es scheint also, dass das tertiäre Brom der Bromisobuttersäure direct durch OH ersetzt wird.

Ich beabsichtige noch andere substituirte Fettkörper auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure zu untersuchen.
