

# Dibromdinitromethan als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acrylsäureester

von

Ernst Philippi und Emil Spenner.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Der verhältnismäßig beste Weg zu dem so schwer zugänglichen Acrylsäureester scheint uns noch immer der bereits vor mehr als vierzig Jahren von Tollens<sup>1</sup> und seinen Mitarbeitern betretene zu sein. Derselbe geht vom Allylalkohol aus — man kann ganz gut das technische Produkt dazu verwenden — und führt über den Dibrompropylalkohol, die Dibrompropionsäure und deren Ester zum Acrylsäureester. Wenn auch dieser Weg ziemlich lange ist, so sind doch die Ausbeuten mit Ausnahme der letzten Reaktion recht befriedigend.

Bereits Münder und Tollens beobachteten bei der Ausarbeitung dieser Synthese, daß bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols zur Dibrompropionsäure, die sie mittels Salpetersäure bewerkstelligten, mit der Salpetersäure noch ein schweres, dunkelgefärbtes Öl von durchdringendem Geruch überging. Die genannten Forscher untersuchten dasselbe näher und kamen auf Grund der Eigenschaften und Analyse zu dem Schlusse, daß es Allyltribromür sei.

Auch wir beobachteten das Auftreten dieses Öles, dessen Menge schwankend, aber bei allen Versuchen recht beträchtlich

---

<sup>1</sup> Tollens, Münder, Caspary, *Annalen*, 167, 222, 224, 247 (1873).

war, so daß man etwa 10% des Gewichtes vom verarbeiteten Dibrompropylalkohol davon erhält. Wir konnten jedoch zeigen, daß es sich hier keineswegs um Allyltribromür handelt, sondern um das recht gut bekannte Dibromdinitromethan. Hierfür sprechen nicht nur die Erstarrungstemperatur, der Siedepunkt, den wir bei 17 mm bei 75 bis 78° fanden und die Bildung eines schwerlöslichen Ammoniaksalzes, sondern den sicheren Beweis lieferte die Elementaranalyse, bei der Wasserstoff vollkommen fehlte.

I. 13.28 mg: 2.37 mg CO<sub>2</sub>; 0.0 mg H<sub>2</sub>O.

II. 3.035 mg: 0.287 cm<sup>3</sup> N (740 mm, 23°).

III. 0.3376 g gaben nach Carius 0.4738 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für CO <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
	I	II	III	
C .....	4.86	—	—	4.55
H .....	ϕ	—	—	ϕ
N .....	—	10.62	—	10.62
Br .....	—	—	59.71	60.59

Woher dieses Dibromdinitromethan stammt, können wir ebensowenig angeben, wie es Münder und Tollens für ihr vermeintliches Allyltribromür konnten. Wir erhielten dasselbe jedoch in allen Fällen bei der Oxydation des Dibrompropylalkohols. Am geringsten war die Menge desselben, als wir den Vorlauf des Dibrompropylalkohols [Kp. bis 120° (30 mm)] oxydierten, doch war auch hier die Ausbeute an Dibrompropionsäure sehr gering. Wir erblicken auch im Dibromdinitromethan jene Verunreinigung, die schon von Münder und Tollens beobachtet wurde und die den durchdringenden Geruch unreiner Dibrompropionsäure sowie die ätzende Wirkung derselben auf die Haut bedingt.