

**433. A. Pinner: Einwirkung des Broms auf Aldehyd.**

(Eingegangen am 2. November.)

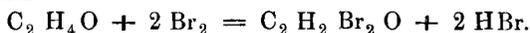
Die Einwirkung des Broms auf den Aldehyd der Aethylreihe ist nur ein einziges Mal Gegenstand der Untersuchung gewesen, und zwar hat, kurz nachdem Hr. Krämer und ich durch Einleiten von Chlor in Aldehyd das Crotonchloral aufgefunden hatten, Hr. Haarmann unter verschiedenen Bedingungen Brom in Aldehyd geleitet, weil die Vermuthung nahe lag, auf diesem Wege zu dem analogen Crotonbromal zu gelangen. Das Resultat dieser Untersuchung, welches in einer kurzen Notiz in diesen Berichten (III, 758) niedergelegt ist, war ein schön krystallisirender Körper, welcher die Zusammensetzung  $C_2 H_2 Br_2 O$  besass und als Bibromaldehyd angesprochen wurde. Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers ist nicht erfolgt.

Das Brom wirkt auf reinen Aldehyd mit ausserordentlicher Heftigkeit ein, sowohl wenn man es als Flüssigkeit hineintropfen als auch, wenn man es als Dampf, mit irgend einem indifferenten Gas ( $CO_2$ ) gemischt, den Aldehyd durchstreichen lässt. Selbst wenn statt des gewöhnlichen Aldehyds Paraldehyd angewendet wird, ist die Einwirkung noch viel zu heftig, um ausser bei ganz vorsichtiger und in starker Kälte vorzunehmender Operation zu irgend einem Resultat zu gelangen. Dagegen vollzieht sich die Reaction ganz glatt und ohne besonderer Vorsichtsmaassregeln zu bedürfen, wenn der Aldehyd, der freilich in Form von Paraldehyd zur Anwendung kommen muss, verdünnt wird. Ich habe verschiedene Verdünnungsmittel angewendet, bin aber schliesslich beim Essigäther geblieben. Beim Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff wird Wasser abgespalten, und ich hatte so Hoffnung, zum Crotonbromal zu gelangen, doch war ich nicht im Stande, aus dem Reactionsprodukt irgend eine analysirbare Substanz zu erhalten.

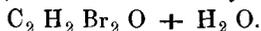
Lässt man auf Paraldehyd, welcher mit etwa seinem doppelten Gewichte Essigäther verdünnt ist und durch Einstellen in Wasser kalt gehalten wird, Brom sehr langsam tröpfeln, so lösen sich anfangs die Bromtröpfchen im Aldehyd auf, denselben hellgelb färbend. Nach kurzer Zeit jedoch wird die Flüssigkeit unter Erwärmen völlig farblos, die Reaction hat begonnen. Jeder neu hinzutretende Bromtropfen verschwindet sofort in der Flüssigkeit, bis etwas weniger als zwei Moleküle Brom auf ein Molekül Aldehyd eingetragen worden sind. Durch neu hinzutretendes Brom färbt sich nun die Flüssigkeit immer mehr, ohne dass jedoch die Reaction zu Ende wäre. Erst wenn drei Mol. Br. zum Aldehyd getreten sind, hat die Einwirkung ihr Ende erreicht. Wasserabspaltung findet nicht statt. Das Produkt der Einwirkung ist verschieden je nach der Menge Brom, die zur An-

wendung gekommen ist; in jedem Falle ein Bromsubstitut des gewöhnlichen, nicht des Crotonaldehyds. In ganz reinem Zustande habe ich bis jetzt nur Bibromaldehyd und Bromal auf diese Weise erhalten. Monobromaldehyd scheint durch die in der Reaction entstehende Bromwasserstoffsäure zum grösseren Theile zerstört zu werden, doch hoffe ich durch spätere Untersuchungen auch hierüber Aufschluss zu erhalten.

Bibromaldehyd  $C_2 H_2 Br_2 O$ . Bei Anwendung von 2 Mol. Br auf 1 Mol. Aldehyd entsteht als Hauptprodukt diese Verbindung. Man lässt das Brom zum Aldehyd so langsam hinzutreten, dass bei Anwendung von 88 Grm.  $C_2 H_4 O$  (2 Mol.) und 640 Grm. Br die Operation in 10 bis 12 Stunden vollendet ist. Die bei der Reaction entstehende Bromwasserstoffsäure bleibt anfangs gelöst, erst gegen Ende der Einwirkung entwickeln sich reichliche Ströme derselben. Das Produkt ist gelb gefärbt und liefert nach einigen fractionirten Destillationen eine farblose, bei 140 bis 142° siedende, dem Bromal ähnlich riechende Flüssigkeit, welche die oben erwähnte Zusammensetzung besitzt:



Der zweifach gebromte Aldehyd ist in Wasser unter starker Erwärmung sehr leicht löslich. Hat man auf 1 Mol. desselben nur 1 Mol.  $H_2 O$  angewendet, so erstarrt die Masse nach einiger Zeit zu schönen langen Nadeln, zu Bibromaldehydhydrat,



Eine kleine Probe, welche mit einem geringen Ueberschuss von Wasser längere Zeit in Berührung gewesen war, zeigte sich ebenfalls erstarrt, aber scheinbar amorph. Diese Masse wurde, um das etwa gebildete Bibromaldehydhydrat zu entfernen, längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen und auf ihren Bromgehalt untersucht. Sie ergab 77.7 pCt. Br, während  $C_2 H_2 Br_2 O$  79.12 pCt. Br verlangt. Es ist deshalb wohl ausser Zweifel, dass sie nichts anderes als Bibromaldehyd ist, wahrscheinlich identisch mit dem von Hrn. Haarmann untersuchten Körper. Dieser feste zweifach gebromte Aldehyd ist demnach nur die Paraverbindung des flüssigen:  $3 C_2 H_2 Br_2 O$ . Allein auch ganz reiner Bibromaldehyd erstarrt allmählig (nach mehreren Monaten), wie ich später zu beobachten Gelegenheit hatte, zu Parabibromaldehyd.

Starke Basen zersetzen Bibromaldehyd mit grosser Energie, aber es entsteht nicht, wie man wegen der Analogie mit Bromal erwarten sollte, Methylbromid:



Ich bin mit der Untersuchung dieser Zersetzungsprodukte noch beschäftigt, und werde sie später der Gesellschaft mitzutheilen mir erlauben.

Mit Blausäure vereinigt sich Bibromaldehyd sehr leicht. Das Additionsprodukt  $C_2 H_2 Br_2 O + HCN$  krystallisirt nicht, sondern wird als syrupdickes Oel erhalten, welches wie das Chloralcyanhydrat (diese Berichte V, 113) durch Alkalien sehr leicht unter Blausäureabspaltung zersetzt wird. Beim Kochen mit nicht zu starker Salzsäure wird es allmählig in Bibrommilchsäure  $C_3 H_4 Br_2 O_3$  übergeführt, welche gleichfalls noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Noch eine Eigenschaft des Bibromaldehyds sei erwähnt, seine ausserordentlich stark ätzende Wirkung auf die Haut. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt eine tiefe, nicht sehr schmerzhaft, jedoch nur langsam heilende Wunde.

Tribromaldehyd, Bromal,  $C_2 H Br_3 O$ . Wendet man auf 1 Mol. Aldehyd (44 Grm.) 3 Mol. Brom (480 Grm.) an, so erhält man ein durch freies Brom tief braun gefärbtes Produkt, welches bei der fractionirten Destillation die Hauptmenge zwischen 160 und 180° übergehen lässt. Es ist das gewöhnliche schon von Löwig aus Brom und Alkohol dargestellte Bromal. Mit Wasser erstarrt es zu dünnen rhombischen Blättern, während Bibromaldehyd lange Nadeln giebt.

Das Bromal vereinigt sich leicht mit Blausäure zu Bromalcyanhydrat  $C_2 H Br_3 O + HCN$ , welches nach Entfernung des Wassers und der überschüssigen Blausäure lange Zeit flüssig bleibt, beim Uebergiessen mit starker Salzsäure jedoch, in welcher es nur wenig löslich ist, sofort erstarrt, und aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen blendend weissen, dicken Prismen erhalten wird. Mit mässig verdünnter Salzsäure längere Zeit digerirt (bis durch Alkalien keine Blausäurereaction mehr eintritt), wird es zu Tribrommilchsäure  $C_3 H_3 Br_3 O_3$  zersetzt, welche ich bis jetzt noch nicht in krystallisirtem Zustande habe erhalten können. Sie bildet eine etwas gefärbte dicke Flüssigkeit von süslichem Geruch, die noch nicht näher untersucht worden ist. Ich beabsichtige sowohl die Bibrommilchsäure als die Tribrommilchsäure, zu deren Darstellung die obige Untersuchung unternommen worden war, zu reduciren, um entweder Monobrommilchsäure und aus ihr die Glycerinsäure synthetisch zu erhalten, oder zur Monobromacrylsäure (s. Berichte VII, 250) und mit deren Hilfe zur Synthese der Crotonsäure und deren Homologen zu gelangen.