

### 316. A. Stepanow, N. Preobraschensky und M. Schtschukina: Über die Bromierungsprodukte des Paraldehyds.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Medizin. Fakultät d. I. Universität Moskau.  
(Eingegangen am 15. Juni 1925.)

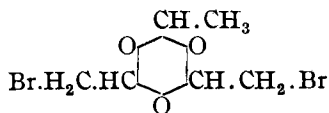
#### I. Dibrom-paraldehyd, $[(C_2H_3OBr)_2, C_2H_4O]$ .

Für die Arbeiten unseres Laboratoriums über die Synthesen der Zucker bedurften wir dringend des Brom-acetaldehyds, den wir uns aus Tribrom-paraldehyd darzustellen beschlossen.

Schon Pinner<sup>1)</sup> hat für die Bromierung des Acetaldehyds den Paraldehyd verwendet; späterhin hat dann A. Franke<sup>2)</sup> die Einwirkung des Broms auf polymere Aldehyde studiert. Bei der Bromierung des Paracetaldehyds<sup>3)</sup> erhielt er ein krystallinisches Produkt, aber es gelang ihm nicht, es zu reinigen. P. Freundler und Ledru<sup>4)</sup> haben sich ebenfalls mit der Bromierung des Paraldehyds beschäftigt, wobei sie das Acetal des Monobrom-acetaldehyds erhielten. B. Helferich und J. Speidel<sup>5)</sup> gewannen 1921 den krystallinischen Tribrom-paraldehyd, gingen dabei aber vom Monobrom-acetaldehyd aus, den sie mittels konz. Schwefelsäure polymerisierten. Endlich erhielten Gibbert und Hill<sup>6)</sup> 1923 den Tribrom-paraldehyd durch Bromieren von Paraldehyd bei  $-5^{\circ}$  im Sonnenlicht in Form eines krystallinischen Körpers vom Schmp.  $104^{\circ}$ . Die Ausbeute betrug in den besten Fällen 32% und hat die Autoren augenscheinlich nicht befriedigt; denn sie verwendeten für ihre Synthesen nicht dieses reine Produkt, sondern das sirupförmige Rohmaterial, das sie bei der Bromierung des Paraldehyds im zerstreuten Licht erhielten.

Die Angaben von Gibbert und Hill bildeten den Ausgangspunkt unserer Arbeiten. Wir führten die Bromierung bei  $-15^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  im zerstreuten Licht durch. Das mit einer Ausbeute von 60–87% d. Th. erhaltene krystallinische Produkt zeigte den scharfen Schmp.  $57^{\circ}$ . Es lag nahe, in dieser Substanz eine zweite isomere Modifikation des Tribrom-paraldehyds zu vermuten, ähnlich den Stereoisomeren von Franke<sup>7)</sup> beim Tribrom-propionaldehyd. Die Brom-Bestimmung (55.26%, 55.12%) wies aber darauf hin, daß eine Substanz mit geringerem Brom-Gehalt vorlag als der Tribrom-paraldehyd (65%). Nach dem Verfahren von Tschugajew-Zerewitinow konnten wir die Abwesenheit von Hydraten erkennen; die Elementaranalyse stimmte auf die Formel des Dibrom-paraldehyds  $[(C_2H_3OBr)_2, C_2H_4O]$ , der den gemischten Paraldehyden von B. Helferich und E. Besler<sup>8)</sup> analog ist, die sie aus Acetaldehyd mit chloriertem Butyr-aldehyd und mit Chloral erhielten.

Die Zusammensetzung des Dibrom-paraldehyds wurde weiter von uns bestätigt durch dessen Zerlegung in Monobrom-acetaldehyd, der in das Semicarbazon vom Schmp.  $130^{0.9}$  übergeführt wurde, und Acetaldehyd vom Sdp.  $20-22^{\circ}$ . Diese Spaltungsprodukte traten in Mengen auf, welche der oben gegebenen Formel des gemischten Paraldehyd-Dibrom-paraldehyds entsprechen und in nebenstehendem Symbol für die Konstitution der Verbindung zum Ausdruck kommen.



<sup>1)</sup> A. Pinner, A. **179**, 67 [1875].

<sup>2)</sup> A. Franke, M. **21**, 205 [1900].

<sup>3)</sup> M. **21**, 209 [1900]; A. **351**, 425 [1907].

<sup>4)</sup> P. Freundler und Ledru, C. r. **140**, 794 [1905]; Bl. [4] **1**, 74 [1907].

<sup>5)</sup> B. **54**, 2635 [1921].

<sup>6)</sup> Am. Soc. **45**, 734 [1923].

<sup>7)</sup> A. **351**, 494 [1907].

<sup>8)</sup> B. **57**, 1276 [1924].

<sup>9)</sup> vergl. Gibbert und Hill, Am. Soc. **45**, 734.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol ergab bei kleinen Konzentrationen nur die Hälfte des für den Dibrom-paraldehyd berechneten Wertes (ber. 290, gef. 145); mit der Vergrößerung der Konzentration näherten sich die Zahlen aber dem theoretischen Wert; dabei stellte der Fortgang der Vergrößerung des Molekulargewichts eine Parabel dar. In Äthylenbromid gibt der Dibrom-paraldehyd mit zunehmender Verdünnung der Lösung keine so große Erniedrigung des Molekulargewichts wie in Benzol, doch war das Absinken der Werte immerhin gut zu beobachten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Bromierung des Paraldehyds.

In einem Kolben, der mit einem mechanischen Rührer mit Quecksilber-Verschluß<sup>10)</sup>, einem Tropftrichter, Thermometer und Chlorcalcium-Rohr versehen war, wurden 105 g des frisch destillierten Paraldehyds gebracht. Dann wurden bei  $-15^{\circ}$  tropfenweise unter Umrühren 300 g Brom, mit konz. Schwefelsäure getrocknet, hinzugefügt und das Gemisch 8 Stdn. bei  $-15^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  sich selbst überlassen. Danach wurde ein Brei aus 152 g krystallinischem Natriumacetat, verrieben mit 62 g Wasser, zugesetzt. Dabei wurde die Masse hellrot und beim Stehen fast weiß. Das Gemisch ließ man zunächst noch 2 Tage in der Kälte (nicht über  $0^{\circ}$ ) stehen und behandelte dann die entstandene weiße, krystallinische Masse mit Äther. Der Äther-Auszug wurde mit Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet; hiernach wurde der Äther im Vakuum abgedampft. Das erhaltene schwere, gelbliche Öl erstarrte manchmal beim Stehen krystallinisch. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug bis 87% d. Th. Für die Reinigung wurden das Öl bzw. die Krystalle im Vakuum destilliert. Nach einer kleinen Menge niedrig siedender Beimischungen (Äther, Wasser, Monobrom-acetaldehyd) destillierte der Dibrom-paraldehyd über: Sdp.<sub>10</sub> 126–127 $^{\circ}$ ; Sdp.<sub>9</sub> 122–123 $^{\circ}$ ; Sdp.<sub>8</sub> 120–121<sup>011)</sup>. Die Substanz erstarrte bald zu einer weißen krystallinischen Masse. Im Destillierkolben hinterblieb in kleiner Menge eine höher siedende Substanz, die sich später als Tribrom-paraldehyd (Schmp. 104 $^{\circ}$ ) erwies.

Für die Analyse wurde das erhaltene Produkt zwecks Entfernung von Spuren Monobrom-acetaldehyd mit Wasser gewaschen, hierauf zweimal im Vakuum destilliert und dann aus Alkohol umkrystallisiert, was mit großen Verlusten verknüpft war. Das erhaltene Produkt stellte durchsichtige, kleine Nadeln dar und schmolz scharf bei 57 $^{\circ}$ ; Sdp.<sub>14</sub> 135–136 $^{\circ}$ , Sdp.<sub>20</sub> 126–127 $^{\circ}$ ; es verflüchtigt sich mit Wasserdampf und ist sublimierbar. In heißem Alkohol, in kaltem Äther, Benzol, Äthylenbromid ist es leicht löslich, in Wasser löst es sich nicht. Beim langsamen Krystallisieren aus einem Äther-Alkohol-Gemisch bildet es durchsichtige große Krystalle. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Sieden, reagiert aber nicht mit Fuchsin-Schwefliger-Säure und Fehlingscher Lösung.

0.2455 g Sbst.: 0.2225 g CO<sub>2</sub>, 0.07605 g H<sub>2</sub>O. — 0.2354 g Sbst.: 0.2117 g CO<sub>2</sub>, 0.07605 g H<sub>2</sub>O. 0.1216 g Sbst.: 0.1579 g AgBr (nach Carius). — 0.1755 g Sbst.: 0.0912 g Br (nach Stepanow). — 0.3000 g Sbst.: 0.1116 g Br.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (290). Ber. C 24.84, H 3.47, Br 55.14.

Gef. „ 24.74, 24.53, „ 3.47, 3.65, „ 55.26, 55.12, 55.37.

<sup>10)</sup> analog Freundler und Ledru, Bl. [4] 1, 73.

<sup>11)</sup> Temperatur des Ölbadens 167–170 $^{\circ}$ .

## Zerlegung des Dibrom-paraldehyds.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Dibrom-paraldehyd, sobald die Temperatur des Ölbad<sup>s</sup> 155° erreicht hat; hierbei destilliert zunächst eine Substanz vom Geruch des Acetaldehyds, dann geht bei 195—200° Ölbad-Temperatur ein Körper in Form einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit über, der sich in ein Semicarbazon überführen läßt.

Semicarbazon des Brom-acetaldehyds, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Br.

3.17 g Semicarbazid wurden in einem Gemisch von 50 g 90-grädigem Alkohol + 5 g Wasser gelöst und langsam mit 5.62 g der frisch destillierten Substanz versetzt. Bald fing die Ausscheidung der Krystalle an. Die Substanz, mit kaltem Alkohol und heißem Benzol gewaschen und bei 80° getrocknet, schmilzt bei 130°.

0.1111 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 754 mm) (nach Dumas). — 0.0989 g Sbst.: 20.8 ccm N (21°, 754 mm).

Ber. N 23.33. Gef. N 23.46, 23.63.

Für die Bestimmung des Acetaldehyds im Dibrom-paraldehyd wurden 20 g der Substanz in ein Kölbchen am Rückflußkühler, der mit absteigendem Kühler verbunden war, gebracht. Das Kölbchen wurde auf dem Ölbad anfangs bis auf 155°, dann auf 135—140° erhitzt; nach 10-stdg. Erhitzen waren 3.7 g Substanz abgetrieben. Berechnet für 20 g des Dibrom-paraldehyds 3.03 g Acetaldehyd. Die erhaltene Substanz ließ sich fast vollständig bei 20—22° übertreiben und wies alle Eigenschaften des Acetaldehyds auf; im Destillationskolben blieb eine kleine Menge brom-haltiger Substanz zurück.

Molekulargewicht des Dibrom-paraldehyds. Lösungsmittel: Benzol (k = 50).

Nr.	Lösungsmittel	Substanz	Δt	Konzentration	
				(Sbst. in g auf 100 g Lösungsmittel)	Mol.-Gew.
1	19.092	0.0325	0.060	0.1742	145
2	18.501	0.04295	0.079	0.2322	146.9
3	10.80	0.0316	0.085	0.3413	172.2
4	18.501	0.10175	0.144	0.5495	191.0
5	10.80	0.1147	0.237	1.062	224
6	10.80	0.2303	0.431	2.132	247.4
7	10.80	0.3201	0.582	2.964	254.6
8	10.80	0.4213	0.753	3.901	259.1
9	10.80	0.51345	0.908	4.755	261.8
10	10.80	0.74895	1.245	6.935	267.8
11	10.80	0.98925	1.686	9.162	271.6
12	10.80	1.24265	2.089	11.506	275.4
13	10.80	2.07725	3.400	19.234	282.9
14	12.644	3.33105	4.581	26.405	287.5
15	12.644	3.9047	5.331	30.882	289.6

Lösungsmittel: Äthylenbromid (k = 18).

Nr.	Lösungsmittel	Substanz	Δt	Konzentration	
				(Sbst. in g auf 100 g Lösungsmittel)	Mol.-Gew.
1	49.733	0.0792	0.076	0.1592	247.3
2	—	0.1811	0.167	0.3641	257.3
3	—	0.3830	0.338	0.7701	268.9
4	—	0.7076	0.626	1.4228	268.2
5	—	1.0229	0.880	2.0568	275.8
6	—	1.5073	1.262	3.0307	283.3
7	—	2.1841	1.788	4.3912	289.8
8	—	2.8758	2.328	5.7822	300
9	—	3.6071	2.881	7.2528	297
10	—	3.7883	3.	7.6172	299

II. Tribrom-paraldehyd  $[C_2H_3OBr]_3$ .

Aus den Rückständen der Dibrom-paraldehyd-Reinigung wurde durch Destillieren im Vakuum Tribrom-paraldehyd (Schmp.  $104^0$ )<sup>12)</sup> als Nebenprodukt erhalten. Bei gewissen Abänderungen der oben beschriebenen Bromierungs-Bedingungen ließ sich der Tribrom-paraldehyd auch als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 44 % d. Th. erhalten.

Die Bromierung wurde unter den beim Dibrom-paraldehyd beschriebenen Bedingungen durchgeführt, ebenfalls ohne direktes Sonnenlicht; dann wurde zerriebenes Natriumacetat ( $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ ) ohne Zusatz von Wasser zugegeben. Das Gemisch behielt lange eine rotgelbe Brom-Färbung. Die Hydrolyse des Broms nach der Gleichung:  $Br_2 + HOH = HBr + BrOH$  (die auf der Bindung der entstehenden Säure durch Natriumacetat beruht), fand hier nicht statt, und dadurch ist, wie man annehmen kann, auch die weitere vollkommener Bromierung bedingt. Am nächsten Tag wurde die gelbe krystallinische Masse mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Soda neutralisiert und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde der Äther im Vakuum abgedampft. Das so gewonnene harte Produkt schmolz, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bei  $103-104^0$  und war, den Eigenschaften nach, mit dem Produkt von Gibbert und Hill<sup>13)</sup> identisch. Aus der Mutterlauge wurde Dibrom-paraldehyd ausgeschieden. Am besten geschieht die Reinigung der Tribrom-paraldehyds durch Destillieren im Vakuum. Nach dem Abtreiben aller niedriger siedenden Produkte wurde der harzige Rückstand mit Tierkohle in Alkohol gekocht, die heiße Lösung filtriert, der Alkohol abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>13</sub>  $176^0$ , Sdp.<sub>8</sub>  $164-165^0$ .

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.0590, 0.3278, 0.5344, 0.6699 g Subst. in 14.055 g Benzol: 0.060<sup>0</sup>, 0.347<sup>0</sup>, 0.558<sup>0</sup>, 0.697<sup>0</sup> Depression.

$C_6H_9O_3Br_3$ . Ber. Mol.-Gew. 369. Gef. Mol.-Gew. 346, 336, 341, 342.

## III. Monobrom-acetaldehyd.

Wie bekannt, erhielt E. Fischer<sup>14)</sup> als erster den Monobrom-acetaldehyd aus dessen Acetal durch Erhitzen mit trockner Oxalsäure. Das Produkt löste sich jedoch nicht vollkommen im Wasser und siedete in den Grenzen von  $80^0$  bis  $115^0$ . Es stellte ein Gemisch dar und enthielt zweifellos auch das Polymere, das sich beim Lösen in Wasser als Öl ausschied. B. Helferich und J. Speidel<sup>15)</sup> haben dann den Monobrom-acetaldehyd auf dieselbe Weise aus dem Acetal gewonnen, ihn in das krystallinische Polymere übergeführt und durch langsames Destillieren desselben im  $CO_2$ -Strom das Monomere in Form eines Öls erhalten, das bald erhärtete. Gibbert und Hill<sup>16)</sup> gewannen aus dem von ihnen dargestellten reinen Tribrom-paraldehyd ein Produkt, welches sie bei  $107-112^0$  (die Temperatur der Dämpfe stieg noch höher) auf sammelten. Die Flüssigkeit polymerisierte sich schnell.

Der von uns dargestellte, ganz reine Dibrom-paraldehyd erwies sich als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Monobrom-acetaldehyds, da er eine niedrigere Zersetzungstemperatur als der Tribrom-paraldehyd besitzt. Die Anwesenheit des Acetaldehyds stört die Polymerisation des Brom-acetaldehyds<sup>17)</sup>. Bei der Destillation im Kohlendioxyd-

<sup>12)</sup> Gibbert und Hill, Am. Soc. **45**, 734 [1923].

<sup>13)</sup> l. c.

<sup>14)</sup> B. **23**, 3684 [1890].

<sup>15)</sup> B. **54**, 2634 [1921].

<sup>16)</sup> Am. Soc. **45**, 741 [1923].

<sup>17)</sup> vergl. Lockemann, J. pr. [z. **71**, 474 [1905].

Strom, nach dem Abtreiben des größten Teils des Acetaldehyds und nachfolgenden ein oder zwei Destillationen wurde der Monobrom-acetaldehyd vom Sdp.<sub>747</sub> 104–105° (scharf) in Form einer farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen Flüssigkeit erhalten, welche vollkommen in Wasser löslich war, stark auf die Schleimhäute einwirkte und auf der Haut gelbe Flecke verursachte. Das Molekulargewicht (ber. 123, gef. 119, 124, 125) und die Molekularrefraktion (ber. 19.37, gef. 18.97) sprechen für die Abwesenheit von Polymeren. Es wurde demnach hiermit zum erstenmal der reine Monobrom-acetaldehyd dargestellt.

Jedoch bereits 10 Min. nach der Destillation wird die Flüssigkeit trübe, dann zähe und krystallisiert bald zu einem weißen harten Körper, der unlöslich in Alkohol ist (was sein Auswaschen möglich macht) und sich auch in Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser nicht löst. Das Polymere schmilzt nach dem Trocknen über Calciumchlorid bei 136–138° unter Verflüchtigung; es reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, färbt aber die Fuchsin-Schweflige-Säure nicht. Wegen der Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es nicht möglich, das Molekulargewicht zu bestimmen und damit die Frage zu entscheiden, ob das neue Polymere zu dem Polymeren vom Schmp. 104° im Verhältnis eines Stereoisomeren (*cis*- und *trans*-Form) steht oder aber einen Körper von anderem Molekulargewicht darstellt. Das Zusetzen von Acetaldehyd zum Monobrom-acetaldehyd gleich nach der Destillation verlangsamt die Polymerisation bedeutend.

Bei der Darstellung des Monobrom-acetaldehyds aus dem Tribrom-paraldehyd beginnt die Zersetzung bei der Bad-Temperatur 195°. Obgleich der Brom-aldehyd vollkommen durchsichtig und beweglich mit dem Sdp. 104–105° überdestilliert, fängt er doch schon im Rohr des Kühlers an, dickflüssiger zu werden.

Die Zersetzung des Dibrom-paraldehyds zwecks Darstellung von Monobrom-acetaldehyd wurde im ganzen so, wie es bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Dibrom-paraldehyds beschrieben ist, durchgeführt. 20 g Substanz wurden der 3-maligen fraktionierten Destillation mit einem vierreihigen französischen Dephlegmator im Kohlendioxyd-Strom unterworfen. Hierbei muß man darauf achten, daß die Korkstopfen und andere organische Stoffe nicht mit den Dämpfen des Brom-acetaldehyds in Berührung kommen, weil sonst der letztere sofort anfängt, sich zu zersetzen (blau zu werden). Die Stopfen wurden deshalb mit Asbest geschützt. Die Zersetzung des Dibrom-paraldehyds begann bei 155° Ölbad-Temperatur, und nach dem Übertreiben des Acetaldehyds ging dann bei 195 210° (des Bades) quantitativ der Brom-acetaldehyd über. Das Destillat wurde das erstemal in den Grenzen von 95–101° aufgesammelt. Die Destillation muß möglichst schnell geschehen, um der Verharzung und der Polymerisation vorzubeugen. Bei der zweiten und dritten Destillation, die unmittelbar eine nach der anderen bei der Bad-Temperatur 160 180° folgten, wurde der Brom-aldehyd bei 104–105° (749 mm) übergetrieben. Die farblose bewegliche Flüssigkeit färbte Fuchsin-Schweflige-Säure und löste sich in Wasser unter Erwärmung.

Molekulargewichts-Bestimmung des Monobrom-acetaldehyds.

0.18905, 0.4790, 0.6430 g Subst. in 13.1967 g Benzol: 0.601°, 1.466°, 1.941° Depression.  
C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OBr. Ber. Mol.-Gew. 123. Gef. Mol.-Gew. 119, 124, 125.

$d_4^{20} = 1.8414$ ;  $n_D^{20} = 1.4798$ . —  $M_D$  ( $C_2H_3O^{\ominus}Br$ ). Ber. 19.37. Gef. 18.97.

Analyse des Polymeren vom Schmp. 136—138°. 0.2865 g Sbst.: 0.2056 g  $CO_2$ , 0.0681 g  $H_2O$ .

$(C_2H_3OBr)_n$ . Ber. C 19.53, H 2.46. Gef. C 19.57, H 2.66.

#### IV. Hydrate des Monobrom-acetaldehyds.

Beim Zusammenbringen des frisch destillierten Monobrom-aldehyds mit 2 Mol. Wasser zeigt sich eine starke Erwärmung. Die Lösung wird bald zähe und krystallisiert zu einer weißen Masse, die nach dem Austrocknen zwischen Tontellern bei 47—49° schmilzt. Der Körper ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Benzol, Chloroform, löst sich aber beim Erhitzen unter Zersetzung (die Lösung riecht nach Brom-aldehyd, und beim Erkalten scheidet sich das Hydrat nicht mehr aus). Das Produkt reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Die Bestimmung der Hydroxyle nach der Methode von Zerewitinow wies auf die Anwesenheit von 2 Hydroxylen auf je 3 Moleküle des Aldehyds hin. Die Elementaranalyse zeigte ebenfalls, daß das Produkt ein Hydrat des Trimeren darstellt, dem wohl die Formel  $Br \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot Br) \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Br$  zuzuschreiben ist.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Wasser deutet auf die vollkommene Dissoziation der Verbindung hin, unter Bildung des Monomeren oder wahrscheinlicher von Hydraten desselben, denn die wäßrige Lösung gibt mit Fuchsin-Schwefliger-Säure keine Färbung.

Durch Lösen des Monobrom-acetaldehyds in einem Überschuß an Wasser und langsames Verdunsten gelang es manchmal, leichtflüchtige Krystallnadeln vom Schmp. 60—62° zu erhalten. Seiner kleinen Menge wegen konnte das Produkt jedoch nicht analysiert werden.

Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Zerewitinow (in Isoamyläther) 0.1699 g Sbst.: 20.8 ccm  $CH_4$  (18°, 756 mm). — 0.2595 g Sbst.: 30.5 ccm  $CH_4$  (20°, 752 mm).

$(C_2H_3OBr)_3 + H_2O$ . Ber. OH 8.79. Gef. OH 8.72, 8.28.

0.1974 g Sbst.: 0.1358 g  $CO_2$ , 0.0646 g  $H_2O$ . — 0.1804 g Sbst.: 0.1191 g  $CO_2$ , 0.055 g  $H_2O$ .

Ber. C 18.62, H 2.87. Gef. C 18.76, 18.01, H 3.66, 3.38.

Der schweren Reinigung des Stoffes und seiner augenscheinlichen Zersetzung wegen wurde die Analyse nicht nochmals wiederholt.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser ( $k = 18.5$ ). 0.2306 g Sbst. in 1.857 g Wasser: 0.247° Depression.

$C_2H_3OBr$ . Ber. Mol.-Gew. 123. Gef. Mol.-Gew. 125.

#### V. Diäthylacetal des Monobrom-acetaldehyds.

Bei unmittelbarem Umkrystallisieren des rohen Dibrom-paraldehyds aus Äthylalkohol scheidet sich als Nebenprodukt ein flüssiger Körper, Sdp. 57—58°, aus, der sich als Diäthylacetal des Monobrom-acetaldehyds<sup>18)</sup> erwies.

Molekulargewichts-Bestimmung. 0.2331, 0.3870, 0.5832 g Sbst. in 33.702 g thylenbromid ( $k = 118$ ): 0.453°, 0.736°, 1.062° Depression.

$C_6H_{13}O_2Br$ . Ber. Mol.-Gew. 197. Gef. Mol.-Gew. 180, 184, 192.

Brom-Bestimmung nach Stepanow. 0.1805 g Sbst.: 0.0744 g Br.

Ber. Br 40.58. Gef. Br 41.24.

<sup>18)</sup> Freundler und Ledru, Bl. [4] 1, 74.