

Bei 40.7% Äthoxyl wäre eine Abnahme von 33.5% zu erwarten. Bei der wirklich erfolgten Abnahme um 28.7% entspräche das Zurückbleiben um 4.8% gegenüber der erwarteten Abnahme einem Äthoxylgehalt der Substanz nach der Abnahme von 5.8% Äthoxyl. Gefunden wurden aber nach der Abnahme 8.78%. Es tritt also offenbar eine Kondensation unter Wasser-Abspaltung ein.

Auch dieses Produkt gibt erst nach dem Kochen mit Wasser die Reaktionen der Brenztraubensäure. Ein zweiter Ansatz ergab ähnliche Resultate. Über die Konstitution des äthoxyl-haltigen Kondensationsproduktes lassen die Zahlen keine Schlüsse zu.

#### 6. Acetessigester und $\alpha$ -Natriumoxy- $\alpha,\alpha$ -diäthoxy-essigsäure-äthylester.

Um die Unwahrscheinlichkeit der Existenz eines Körpers  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>25)</sup> durch einen Modellversuch zu erweisen, wurde zu einer ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung von Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat die für molekulare Mengen berechnete Menge Acetessigester gegeben. Die erwartete Ausscheidung von Natracetessigester trat auch beim Abdampfen des Äthers wegen der Anwesenheit des Oxalesters nicht ein. Es konnte aber das Verschwinden der Anlagerungsverbindung dadurch gezeigt werden, daß bei der Zugabe von Schwefelkohlenstoff kein Xanthogenat ausfiel, was aus der Lösung der Anlagerungsverbindung sonst fast sofort ausfällt. Das Natrium-xanthogenat läßt sich schon in kleinsten Mengen durch Ausschütteln mit Wasser und Fällen mit Kupfersulfat in essigsaurer Lösung scharf nachweisen. Dagegen wurde Xanthogenat erhalten, wenn statt der berechneten Menge Acetessigester nur die Hälfte zugegeben worden war. Die Lösung der Anlagerungsverbindung verhielt sich dem Acetessigester gegenüber genau so, wie eine alkohol. Natriumäthylat-Lösung, die auch nur Xanthogenat ergibt, wenn weniger als die berechnete Menge Acetessigester zugegeben wird.

#### 404. A. Stepanow, N. Preobraschensky und M. Schtschukina: Über die Bromierungsprodukte des Paraldehyds. (Zweite Abhandlung, von M. Schtschukina.)

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Medizin. Fakultät u. d. Wissenschaftl. Forsch.-Institut für Chemie der I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 20. September 1926.)

In unserer ersten Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir die Bromierung des Paraldehyds bereits beschrieben. Wir haben schon damals den Tribrom- und den Dibrom-paraldehyd dargestellt; aus dem letzteren erhielten wir reinen Monobrom-acetaldehyd, dessen Hydrat und Polymeres. Inzwischen haben wir uns mit dieser Reaktion, welche eine gewisse Bedeutung für die Erklärung des Mechanismus der Bromierung, sowie für die präparative Darstellung des Brom-acetaldehyds hat, noch etwas eingehender beschäftigt.

Wir untersuchten zunächst die Einwirkung von 1, 2 und 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Paraldehyd. 1 Mol. Brom reagiert mit dem Paraldehyd ziemlich

<sup>25)</sup> H. Scheibler, B. 55, 789 [1922].

<sup>1)</sup> Stepanow, Preobraschensky, Schtschukina, B. 58, 1718 [1925].

schnell, denn die Entfärbung tritt schon nach 4 Stdn. ein. Es entsteht ein Gemisch von Bromierungsprodukten, aus welchem man den reinen Monobrom-paraldehyd mit 50% Ausbeute isolieren kann. Die im experimentellen Teil angeführten Versuche haben eine sichere Entscheidung darüber ermöglicht, daß diese neue Substanz entsprechend der Formel I (s. S. 2536) konstituiert ist.

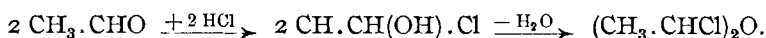
Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Paraldehyd erhält man den Dibrom-paraldehyd mit einer Rohausbeute von 89—94% d. Th. und eine unbeträchtliche Menge von Tribrom-paraldehyd. Die Entfärbung ist hier erst nach 8—10 Stdn. zu beobachten.

Die Einwirkung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Paraldehyd verläuft komplizierter. Obwohl wir das Reaktionsgemisch drei Tage in der Kälte aufbewahrten, trat die Entfärbung nicht ein. Doch hatte dieses länger dauernde Stehenlassen der reagierenden Mischung einen störenden Einfluß auf die Reaktionsprodukte, welchen schon nach zweitägigem Aufbewahren beträchtliche Mengen des Freundlerschen Tetrabrom-butyr-aldehyds<sup>1)</sup> beigemischt waren. Um diesem Übelstand zu begegnen, muß man den gebildeten Bromwasserstoff schon nach 8—10 Stdn., d. h. bevor die Reaktion zu Ende gekommen ist, absättigen; man erhält dann nur ein Gemisch von Di- und Tribrom-paraldehyd. Die Ausbeute an letzterem ist aber gering — im besten Falle 42% d. Th.

Der bei der Bromierungs-Reaktion entstehende Bromwasserstoff wirkt stark auf die Aldehyde ein. Sie werden durch HBr, wie auch durch HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. a., schon bei tiefen Temperaturen in Paraldehyde verwandelt, bei höheren Temperaturen crotonisiert. Deswegen haben wir versucht, die Bromierung in Gegenwart von Calciumcarbonat durchzuführen; doch wurde gefunden, daß unter diesen Bedingungen auch mit nur einem Mol. Brom selbst nach 24 Stdn. noch keine Entfärbung eintritt und aus dem Reaktionsprodukt 40% des Paraldehyds zurückzugewinnen sind. Der Bromwasserstoff übt demnach eine katalytische Wirkung auf die Reaktion aus.

Bei Einwirkung von Brom auf Paraldehyd ohne Zusatz eines HBr-bindenden Mittels wird fast gar keine Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtet, und nach einem Tage ist das Gewicht des Reaktionsgemisches der Summe der Gewichte von Brom und Paraldehyd gleich. Die nächstliegende Annahme, daß der Bromwasserstoff in dem Reaktionsgemisch lediglich gelöst bleibt, mußte jedoch verworfen werden, denn wir haben vergeblich versucht, den Bromwasserstoff mit Hilfe eines Kohlendioxyd-Stromes aus dem Gemisch zu verdrängen. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß der Bromwasserstoff von den Aldehyden chemisch gebunden wird.

Solche Additions-Verbindungen sind bereits bekannt: Lieben<sup>2)</sup> hat bei der Sättigung des Acetaldehyds mit Chlorwasserstoff das sog. Äthylidenoxydchlorid, d. i.  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-diäthyläther, gewonnen. Später hat dann Hanriot<sup>3)</sup> das Zwischenprodukt dieser Reaktion isoliert, welcher sich als  $\alpha$ -Chlor-äthylalkohol erwies und nach kurzem Aufbewahren Wasser abspaltete, wobei es das „Äthylidenoxydchlorid“ lieferte:



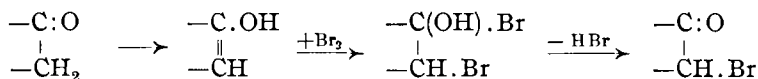
<sup>2)</sup> Freundler, C. r. **140**, 794 [1905], **143**, 683 [1908].

<sup>3)</sup> Lieben, A. **106**, 336 [1858].

<sup>4)</sup> Hanriot, A. ch. [5] **25**, 220 [1882].

Vorländer<sup>5)</sup> hat dann unter anderem die Verbindungen  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{Cl}$  und  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{Br}$  erhalten, welche er, analog den Cyanhydrinen, als Haloidhydrine der Aldehyde formulierte. An Hand dieser bereits vorliegenden Erfahrungen haben auch wir versucht, das Zwischenprodukt — die Verbindung des Monobrom-acetaldehyds mit Bromwasserstoff — zu isolieren. Das Bromierungsprodukt wurde deswegen sogleich nach der Entfärbung im Vakuum fraktioniert; hierbei erhielten wir eine konstant siedende Flüssigkeit (Sdp.<sub>17</sub> 31°), die wir analysierten. Zunächst gaben die Bestimmungen des Broms, des Molekulargewichts und der Refraktion der Formel  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{Br}$  entsprechende Resultate; jedoch ging bereits 10–30 Min. nach der Destillation der  $\alpha, \beta$ -Dibrom-äthylalkohol (d. i. das Bromhydrin des Monobrom-acetaldehyds) unter Bromwasserstoff-Entwicklung in den Tribrom-paraldehyd über.

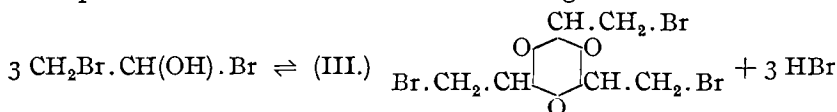
Man kann die beobachteten Erscheinungen mit Hilfe der von Lapworth<sup>6)</sup>, K. H. Meyer<sup>7)</sup> u. a. vorgeschlagenen Theorie der Bromierung von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen erklären. Nach dieser Theorie findet zuerst die Umlagerung in die Enolform und dann die Addition des Broms statt:



Die Zwischenprodukte dieser Reaktion sind zwar im reinen Zustande nicht isoliert worden, doch gelang es Ward<sup>8)</sup>, ihr Vorhandensein mit Sicherheit festzustellen.

Bei der Bromierung des Paraldehyds wird der begonnene Prozeß durch den gebildeten Bromwasserstoff beschleunigt, wie wir dies aus der oben erwähnten Erfahrung mit dem Calciumcarbonat-Zusatz ersehen können. Eine Beschleunigung der Reaktion durch das Sonnenlicht wird dagegen nicht beobachtet, was mit K. H. Meyers<sup>9)</sup> Darlegungen in Übereinstimmung steht, nach welchen auch die Geschwindigkeit der Enolisierung von der Belichtung unabhängig ist.

Der Reaktionsverlauf kann dementsprechend in folgender Weise erklärt werden: Zweifellos findet sich im Paraldehyd eine gewisse, wenn auch minimale Menge von dissoziierten Molekülen:  $[\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]_3 \rightleftharpoons 3 \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ . Sie gehen unter dem Einfluß des Broms oder irgend eines anderen Faktors in die tautomere Form des Acetaldehyds, den Vinylalkohol, über, und dieses Enol addiert dann Brom:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2:\text{CH}(\text{OH}) \xrightarrow{+\text{Br}_2} \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{Br}$  unter Bildung der Verbindung, welche w. o. bereits als  $\alpha, \beta$ -Dibrom-äthylalkohol oder Bromhydrin des Monobrom-acetaldehyds bezeichnet worden ist. Dieses Produkt ließ sich in der Tat isolieren und durch die analytische Untersuchung als solches erweisen. Allerdings ist diese Verbindung nicht beständig, sondern spaltet sich sehr leicht nach der Gleichung:



<sup>5)</sup> Vorländer, A. **341**, 21 [1905].

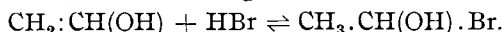
<sup>6)</sup> Lapworth, Soc. **85**, 30 [1904].

<sup>7)</sup> K. H. Meyer, B. **45**, 2856 [1912]; A. **398**, 49 [1913]. Orton, Watson, Bayliss, Soc. **123**, 308r [1923].

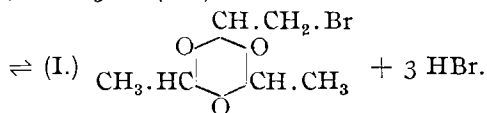
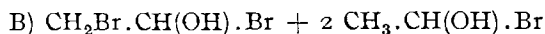
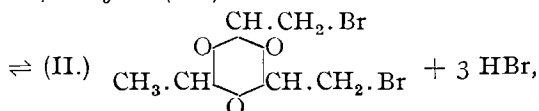
<sup>8)</sup> Ward, Soc. **123**, 2207 [1923].

<sup>9)</sup> l. c.

unter Bildung von Tribrom-paraldehyd und Bromwasserstoff. Der Bromwasserstoff aber kann sich dann an den noch nicht in Reaktion getretenen Acetaldehyd bzw. Vinylalkohol anlagern und  $\alpha$ -Brom-äthylalkohol liefern:



Diese Reaktion vermindert die aktive Menge des Acetaldehyds und verlangsamt dadurch die Bromierung. Der  $\alpha$ -Brom-äthylalkohol gibt durch Vereinigung mit  $\alpha,\beta$ -Dibrom-äthylalkohol die gemischten Paraldehyde II und I:



Wenn der Bromwasserstoff nicht mit Natriumacetat neutralisiert wird, sind diese Reaktionen umkehrbar, und wir haben dann in dem Reaktionsgemisch ein kompliziertes bewegliches Gleichgewichts-System. Wird aber der Bromwasserstoff mit Natriumacetat gebunden, so können die Reaktionen bis zu Ende gehen und die krystallinischen Polymeren in guter Ausbeute liefern.

Wird der Paraldehyd bei nicht genügend tiefer Temperatur bromiert, oder neutralisiert man den Bromwasserstoff erst nach längerer Zeit, so können Reaktionen in den Vordergrund treten, welche unter Wasser-Abspaltung verlaufen und sonst nur von nebensächlicher Bedeutung sind. Unter diesen Bedingungen wurde der Freundlersche Tetrabrom-butyraldehyd in mehreren Fällen erhalten. Freundler erklärt die Bildung dieser Verbindung durch Crotonisation des Monobrom-acetaldehyds und nachfolgende Halogen-Anlagerung. Daneben müssen wir aber auch die Arbeiten von Lieben u. a. in Betracht ziehen und den anderen, mit Wasser-Abspaltung verknüpften Prozeß für möglich halten — die Bildung von halogen-substituierten Diäthyläthern. Diese Möglichkeit wird den Gegenstand unserer weiteren Arbeiten bilden.

### Beschreibung der Versuche.

Das Verfahren zur Bromierung des Paraldehyds und zur Aufarbeitung der Brom-paraldehyde ist schon in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben; wir beschränken uns deshalb auf die Schilderung der inzwischen eingeführten Änderungen: Bei der Darstellung des Mono- und Dibrom-paraldehyds wird die theoretische Menge Brom verwendet. Das Natriumacetat wird nicht mit Wasser verrieben, sondern in Form trockner Krystalle und in der theoretischen Menge nach völliger Entfärbung des Reaktionsgemisches eingetragen. Unter diesen Bedingungen und bei genügend tiefen Temperaturen während der Bromierung erreichte die Rohausbeute an Dibrom-paraldehyd (Schmp. 49—52°) 89—94% der Theorie.

#### $\omega$ -Monobrom-paraldehyd (I).

44 g trockner, frisch destillierter Paraldehyd wurden bei  $-15^\circ$  bis  $-8^\circ$  vorsichtig mit 54 g Brom versetzt. Als nach 4 Stdn. völlige Entfärbung des Reaktionsgemisches zu beobachten war, wurden 50 g fein zerriebenes

Natriumacetat hinzugefügt. Eine Steigerung der Temperatur wurde hierbei sorgfältig vermieden. Am anderen Tage wurde die entstandene weiße Krystallmasse mit Äther und etwas Wasser behandelt, der Äther-Auszug mit Natriumbicarbonat-Lösung, sowie mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers im Vakuum erhielt man 62 g eines hellgelblichen Öles, welches sofort im Vakuum fraktioniert wurde. Unter 10 mm Druck wurden hierbei folgende Fraktionen gesammelt: I. bis 78°... 4 g, II. 81—82.5°... 35 g, III. 127—128°... 17 g. Im Destillierkolben hinterblieben 2 g einer Substanz, die sich als Dibrom-paraldehyd (Schmp. 57°) erwies. 4 g der tief siedenden Fraktion gaben beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck 3 g Acetaldehyd und 0.5 g Monobrom-acetaldehyd. Es lag mithin ein Gemisch von nicht in Reaktion getretenem Paraldehyd mit ein wenig Brom-paraldehyd vor. Die zweite Fraktion erwies sich als Monobrom-paraldehyd (Ausbeute 50%) und die dritte als Dibrom-paraldehyd.

Der Monobrom-paraldehyd stellt eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit dar und siedet unter 8 mm Druck bei 77.5°, unter 10 mm bei 82.5°. Beim Erkalten krystallisiert er leicht in feinen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 27.5°. Die Verbindung hat einen schwachen, an Paraldehyd erinnernden Geruch. Den reinen, krystallinischen Monobrom-paraldehyd kann man lange Zeit aufbewahren; nahe seinem Schmelzpunkt aber sintert das Produkt allmählich zusammen; es entwickeln sich Blasen, und man kann den Geruch des Monobrom-acetaldehyds und des Acetaldehyds unterscheiden. Die reine Substanz färbt fuchsin-schweflige Säure und reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ammoniakalische Silberlösung dagegen beim Sieden. In warmem Alkohol, in kaltem Benzol, Äther und Äthylenbromid ist sie leicht löslich, in Wasser löst sie sich nicht; mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich.

0.2746 g Sbst.: 0.3422 g CO<sub>2</sub>, 0.1275 g H<sub>2</sub>O. — 0.1045 g Sbst.: 0.1284 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O. — 0.3301 g Sbst.: 0.1260 g Br. — 0.3049 g Sbst.: 0.1179 g Br (nach Stepanow<sup>10</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br (211.048). Ber. C 33.99, H 5.20, Br 38.36.  
Gef. „ 34.11, 33.56, „ 5.19, 5.16, „ 38.17, 38.68.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.2552, 0.4126, 0.5154, 0.6524 g Sbst. in 16.642 g Benzol: 0.392, 0.614, 0.771, 0.975° Depression.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Mol.-Gew. 211.048. Gef. Mol.-Gew. 196, 202, 201, 201.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Monobrom-paraldehyd, sobald die Temperatur des Ölbad es 130° erreicht hat, in Monobrom-acetaldehyd und Acetaldehyd. Diese Zersetzung erfolgt in glatter Weise und liefert ganz reine, durchsichtige Flüssigkeiten. Allerdings müssen bei der Zersetzung die Stopfen mit Asbest geschützt werden, wie es schon beim Dibrom-paraldehyd beschrieben ist.

9.6 g Sbst. lieferten 5.7 g Monobrom-acetaldehyd und 2.85 g Acetaldehyd.

Ber. für 9.6 g Sbst. 5.6 g des ersten und 4 g des zweiten Aldehyds.

Schließlich wurde noch der umgekehrte Prozeß durchgeführt — die Synthese des Monobrom-paraldehydes aus Acetaldehyd und Brom-acetaldehyd<sup>11</sup>): 25 g frisch destillierter Monobrom-acetaldehyd wurden mit 26.5 g Acetaldehyd gemischt und unter Kühlung einige Blasen trocknen Bromwasserstoffs durchgeleitet. Nach 20-stdg. Stehen unterhalb 0° wurde das farblose, durchsichtige Öl in Äther gelöst, mit Natriumbicarbonat-Lösung

<sup>10</sup>) A. Stepanow, B. 39, 4056 [1906].

<sup>11</sup>) Analog Helferich und Besler, B. 57, 1276 [1924].

gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und dann der Äther bei vermindertem Druck abgetrieben. Beim Destillieren wurden folgende Fraktionen aufgesammelt: Sdp.<sub>8</sub> 42° (11 g) — Paraldehyd; Sdp.<sub>8</sub> 77.5° (27 g) — Monobrom-paraldehyd; 3 g, die nicht übergegangen waren, erwiesen sich als Dibrom-paraldehyd (Schmp. 57°). Die Ausbeute an Monobrom-paraldehyd betrug 68.7% der Theorie.

$\alpha, \beta$ -Dibrom-äthylalkohol (Bromhydrin  
des Monobrom-acetaldehyds).

Dieses Zwischenprodukt bei der Bildung der Brom-paraldehyde wurde wie folgt isoliert: 44 g Paraldehyd wurden mit 108 g Brom wie gewöhnlich versetzt. Das Gemisch wurde bei einer  $-6^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur aufbewahrt und wog am nächsten Tage 151 g. Die farblose Flüssigkeit wurde im Vakuum fraktioniert. Zwischen der Pumpe und dem Destillierapparat wurde eine Flasche mit Calciumoxyd und Natronkalk eingeschaltet. Als das Wasserbad  $50-55^{\circ}$  warm geworden war, wurde eine sprungweise Erhöhung des Drucks von 17 auf 25–35 mm beobachtet, und es destillierte eine trübe Flüssigkeit vom Sdp.  $25-35^{\circ}$  über. Bald aber sank der Druck wieder; er wurde dann konstant, und es ging eine durchsichtige Flüssigkeit über, deren Siedepunkt sich nach 4-facher Wiederholung des Versuchs fest auf Sdp.<sub>17</sub>  $31^{\circ}$  einstellte. Bei der ersten Destillation wurde beobachtet, daß die Flüssigkeit in der mit kaltem Wasser gekühlten Vorlage sich allmählich trübte. Bei Wiederholung des Versuchs wurden die Vorlagen nicht abgekühlt. Für die Analyse wurde das Destillieren unterbrochen, sobald die erforderliche Menge übergetrieben war, und dann wurden sofort mit der noch völlig durchsichtigen Flüssigkeit die nötigen Bestimmungen vorgenommen. Bereits 10–30 Min. nach der Destillation trübte sich die Flüssigkeit und erstarrte bald unter heftiger Bromwasserstoff-Entwicklung. Das flüssige Produkt rauchte nur schwach.

0.4149 g Sbst.: 0.3209 g Br. — 0.1408 g Sbst.: 0.1098 g Br (nach Stepanow).  
 $C_2H_4OBr_2$  (203.95). Ber. Br 78.41. Gef. Br 77.33, 77.98.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.7856, 1.1504 g Sbst. in 12.599 g Benzol (K = 50): 1.321, 1.811° Depression.

$C_2H_4OBr_2$ . Ber. Mol.-Gew. 203.95. Gef. Mol.-Gew. 236, 252.

$d_4^{20} = 2.1782$ ;  $n_D^{20} = 1.5492$ ;  $R_D$  ( $C_2H_4O'Br_2$ ) ber. 28.49, gef. 29.79.

Diese Zahlen können, wie begreiflich, nicht ganz genau sein, weil das Bromhydrin des Monobrom-acetaldehyds sehr unbeständig ist und einer wiederholten Destillation oder anderen Reinigung nicht unterworfen werden darf; doch bestätigen sie immerhin die angenommene Konstitution des Produktes.

Die krystallinische Substanz, welche sich aus dem  $\alpha, \beta$ -Dibrom-äthylalkohol bildet, schmilzt nach dem Trocknen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $104^{\circ}$ . Sie ist Tribrom-paraldehyd.

Andere Verfahren, z. B. die Bromierung in Gegenwart von Calciumcarbonat und der Versuch einer mechanischen Entfernung des Bromwasserstoffs, sind schon im theoretischen Teil beschrieben.

Die Aufklärung der Konstitution, ferner Eigenschaften und Bildungsweise des Freundlerschen Tetrabrom-butyr-aldehyds sollen den Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen bilden.