

Karl Griesbaum und Jörg Brüggemann

## Notiz zur Bromierung von Methyläthylketon nach *Faworsky*<sup>1)</sup>

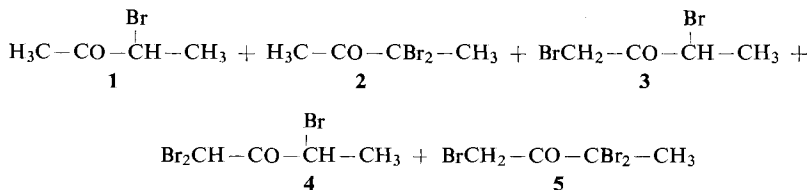
Aus dem Carl-Engler- und Hans-Bunte-Institut für Mineralöl- und Kohleforschung der Universität (T. H.) Karlsruhe

(Eingegangen am 17. Dezember 1968)

Im Rahmen einer z. Z. laufenden Untersuchung benötigten wir eine Probe von 3.3-Dibrom-butanon-(2) (**2**). Diese Verbindung sollte nach *Faworsky*<sup>1)</sup> bei der Bromierung von Methyläthylketon in einer Aufschlammung von Calciumcarbonat in Wasser als einziges der möglichen isomeren Dibromide **2** und **3** entstehen. Als Nebenprodukt wurden von *Faworsky* das Monobromid 3-Brom-butanon-(2) (**1**) und „Tribromide“ erwähnt.

Im Gegensatz dazu hat *Rappe*<sup>2)</sup> bei der Bromierung von Methyläthylketon in 48proz. Bromwasserstoffsäure zwar auch nur eines der möglichen, jedoch das isomere Dibromid 1.3-Dibrom-butanon-(2) (**3**) erhalten<sup>3)</sup>, dessen Siedepunkt (79–80°/8 Torr) dem von *Faworsky* für das vermeintliche reine 3.3-Dibrom-butanon-(2) (**2**) angegebenen (80–83°/10 Torr) sehr ähnlich war. Das legte die Vermutung nahe, daß das *Faworskysche* Dibromid nicht das 3.3-sondern das 1.3-Isomere war. Da weiterhin von *Rappe* auf Grund der Bromierung einer Reihe von anderen Ketonen gefolgert worden war, daß in Di- und Tetrabromiden von Ketonen die Bromatome jeweils symmetrisch um die Ketogruppe verteilt sind, war es fraglich, ob die Bromierung nach *Faworsky* überhaupt zu dem erwünschten 3.3-Dibrom-butanon-(2) (**2**) führen würde.

Bei der Bromierung von Methyläthylketon nach *Faworsky* erhielten wir ein Gemisch, das auf Grund der gaschromatographischen Analyse aus fünf Komponenten bestand. Mittels präparativer Gaschromatographie konnten drei dieser Komponenten in reiner Form, die beiden restlichen als Gemisch isoliert werden. Sie erwiesen sich der Reihe nach als 3-Brom-butanon-(2) (**1**), 3.3-Dibrom-butanon-(2) (**2**), 1.3-Dibrom-butanon-(2) (**3**) und die isomeren Tribromide 1.1.3-Tribrom-butanon-(2) (**4**) sowie 1.3.3-Tribrom-butanon-(2) (**5**). Die Zuordnung dieser Strukturen geschah auf Grund von Elementaranalysen sowie von IR- und vor allem NMR-Spektren (Tab.):



1) A. *Faworsky*, J. prakt. Chem. **88**, 655 (1913).

2) C. *Rappe*, Acta chem. scand. **16**, 2467 (1962).

3) Als Nebenprodukte wurden die beiden Tribromide **4** und **5** sowie das symmetrische Tetrabromid 1.1.3.3-Tetrabrom-butanon-(2) erwähnt.

Analytische Daten zur Bromierung von Methyläthylketon nach *Faworsky*

Verb.	Struktur				Produktverteilung Gew.-%	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				Sdp./Torr $r_{10}^0$	Chemische Verschiebung der einzelnen Struktureinheiten im NMR-Spektrum <sup>4)</sup> ( $\delta$ -Werte)		
	CH <sub>3</sub> Br <sub>b</sub>	CO	CH <sub>2</sub> Br <sub>d</sub>	CH <sub>3</sub>			C	H	Br	CH <sub>3</sub> Br <sub>b</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>d</sub>	CH <sub>3</sub>	
1	3	0	1	1	6	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> BrO (151.0)	Ber. 31.81 Gef. 31.90	4.67 4.85	52.91 52.90	33–34 <sup>5)</sup> /12 1.4599	1.7 d <sup>5)</sup>	4.3 q <sup>5)</sup>	2.3 s	
2	3	0	0	2	16	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O (229.9)	Ber. 20.89 Gef. 20.84	2.63 2.65	69.51 69.20	29–30 <sup>5)</sup> /3.5 1.5080	2.49 s	—	2.68 s <sup>6)</sup>	
3	2	1	1	1	68	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O (229.9)	Ber. 20.89 Gef. 20.77	2.63 2.62	69.51 69.10	50–51 <sup>6)</sup> /3 1.5271	4.12 <sup>7)</sup>	4.82 q <sup>5)</sup>	1.78 d <sup>5)</sup>	
4	1	2	1	1	5	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> O (308.8)	Ber. 15.55	1.63	77.63 <sup>*</sup>	90–92 <sup>9)</sup> /5	6.26 s	4.95 q <sup>5)</sup>	1.85 d <sup>5)</sup>	
5	2	1	0	2	5	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> O (308.8)	Gef. 15.78	1.69	77.38	—	4.62 s	—	2.55 s	

\*) 4 und 5 wurden nur als Gemisch analysiert.

4) Alle Spektren wurden in CCl<sub>4</sub> aufgenommen mit Tetramethylsilan als internem Standard; s = Singulett; d = Dublett; q = Quartett.

5)  $J = 6.5$  Hz.

6) Diese Zuordnung geschah auf Grund der Tatsache, daß die CH<sub>3</sub>-Gruppen in CH<sub>3</sub>-CBr<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> bei tieferem Feld ( $\delta = 2.57$ ) absorbieren als die CH<sub>3</sub>-Gruppen in Aceton ( $\delta = 2.17$ ). Die Zuordnung ist deshalb nicht absolut, was jedoch für die Belange der vorliegenden Arbeit nicht ausschlaggebend war.

7) AB-Quartett mit  $J = 13$  Hz, das um diesen Wert zentriert ist.

Aus diesem Resultat ist ersichtlich, daß die Bromierung von Methyläthylketon nach *Faworsky*<sup>1)</sup> im Gegensatz zu der Bromierung in Bromwasserstoffsäure nach *Rappe*<sup>2)</sup> und im Gegensatz zu der Annahme von *Faworsky* zu beiden möglichen Dibromiden **2** und **3** führt. Ein Vergleich der Siedepunkte der isolierten reinen Substanzen (Tab.) mit dem von *Faworsky* berichteten Siedepunkt (80–83°/10 Torr) zeigt weiterhin, daß das von ihm isolierte Dibromid vorwiegend oder möglicherweise ausschließlich das 1.3-Dibrom-butanon-(2) (**3**), ganz gewiß aber nicht das vermutete „reine“ 3.3-Dibrom-butanon-(2) (**2**) war. Für das wahre 3.3-Dibrom-butanon-(2) (**2**) wurden von uns die in der Tab. zusammengefaßten Daten ermittelt.

Den Herren Dr. *H. A. Brune* und Dr. *W. Hetz*, Institut für Organische Chemie der Universität (T. H.) Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

### Beschreibung der Versuche

1. *Bromierung von Methyläthylketon*: Zu einem auf 50° erwärmten Gemisch von 50 g (ca. 0.7 Mol) frisch dest. *Methyläthylketon* und 35 g (ca. 0.35 Mol) *Calciumcarbonat* in 100 ccm Wasser wurden unter Rühren 111 g (ca. 0.7 Mol) *Brom* langsam zutropft. Dabei mußte die Zugabe des Broms so geregelt werden, daß man nach Zugabe einer kleinen Menge erst den Start der Reaktion — erkennbar durch heftiges Aufschäumen — abwartete, und dann das restliche Brom in dem Maße zutropfte wie es verbraucht wurde. Das Reaktionsprodukt war am Ende völlig farblos. Dann wurden noch einmal 35 g (0.35 Mol) *Calciumcarbonat* zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 65–70° erwärmt und erneut 111 g (ca. 0.7 Mol) *Brom* in der oben beschriebenen Art zutropft.

Das als schwach gelblich gefärbtes Öl anfallende Bromid-Gemisch wurde von der wäßr. Phase abgetrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das rohe Gemisch (Ausb. 135 g) wurde dann als solches der gaschromatographischen Trennung unterworfen.

2. *Trennung des Reaktionsgemisches mittels präparativer Gaschromatographie*: Die Trennung wurde an einem automatischen präparativen Gaschromatographen (Nr. F. 21) der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Es wurde eine 2.7 m lange Kolonne mit 20 Gew.-% Silikonöl auf Chromosorb A benützt. Die Bedingungen waren: Kolonnentemperatur 140°; Einspritzblock, Verbindungsrohr und Verteilerofen je 200°, Trägergas (Stickstoff) Strömung 200 ccm/Min.

Unter diesen Bedingungen wurden die drei niedrigst siedenden Komponenten **1**, **2** und **3** völlig voneinander getrennt, während die beiden isomeren Tribromide **4** und **5** als ein gemeinsamer, verbreiteter Peak erschienen. Die Mengenangaben der einzelnen Isomeren beruhen deshalb in diesem letzteren Falle auf der Auswertung des NMR-Spektrums dieses Gemisches. Die Mengenbilanz der übrigen drei Komponenten sowie des Tribromid-Gemisches wurde auf Grund des Gaschromatogramms aufgestellt. Dazu wurden zuvor die stoffspezifischen Korrekturfaktoren<sup>3)</sup>, bezogen auf Benzol, bestimmt. Sie waren für: 3-Brom-butanon-(2)  $f = 3.496$ ; 3.3-Dibrom-butanon-(2)  $f = 5.353$ ; 1.3-Dibrom-butanon-(2)  $f = 6.749$ ; das vorliegende Gemisch aus 1.1.3-Tribrom-butanon-(2) und 1.3.3-Tribrom-butanon-(2)  $f = 8.009$ .

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 Gerät, die IR-Spektren auf einem Modell 21 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

<sup>3)</sup> S. z. B. *R. Kaiser*, „Chromatographie in der Gasphase“, Tl. III, S. 116, Bibliographisches Institut, Mannheim 1961.