

Über die Einwirkung von Brom auf polymere Aldehyde

(I. Mittheilung)

von

Dr. Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1900.)

Das Verhalten der polymeren (Para-) Aldehyde ist besonders dadurch gekennzeichnet, dass sie überaus leicht in die monomeren Aldehyde übergehen, so dass es meines Wissens überhaupt noch nicht gelungen ist, dieselben als solche zur Reaction zu bringen. Sie verhalten sich entweder inactiv, z. B. gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, oder aber geben, so bei der Einwirkung von Halogenen, Phosphorpentachlorid und Salzsäure,¹ Derivate der monomeren Aldehyde. Diesbezügliche Versuche, die ich im folgenden beschreiben werde, haben aber gezeigt, dass es gelingt — allerdings nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen — Paraldehyde glatt in Parabromaldehyde überzuführen; aus Paraacetaldehyd entsteht so Parabromacetaldehyd, aus Paraisobutyraldehyd glatt und in der berechneten Menge Paramonobromisobutyraldehyd. Bezüglich des letzteren sind die Versuche schon abgeschlossen.

Brom und Paraisobutyraldehyd.

(Darstellung des Para- α -Monobromisobutyraldehydes.)

Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Paraisobutyraldehyd, auch wenn beide Reagenten in Schwefel-

¹ Geuther, Zeitschrift für Chemie, S. 32; Krämer und Pinner, Ann. 158, 41 f.; Pinner, Ann. 179, 24 f. und 72 f.; Friedrich, Ann. 206, 251 f.; Kekule und Zincke, Ann. 162, 135 f.

kohlenstoff gelöst sind, sehr heftig unter Entfärbung und stürmischer Bromwasserstoffentwicklung ein. Destilliert man nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsproduct, so geht unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung und Verkohlung eines großen Theiles des Kolbeninhaltes um 100° ein stechend riechendes Öl über, welches die Schleimhäute außerordentlich heftig angreift und, nach seinen Eigenschaften zu schließen, wohl zum größten Theile aus Monobromisobutyraldehyd besteht. Eine Reinigung des so erhaltenen Productes durch Destillation ist nicht möglich, weil der gelöste Bromwasserstoff beim Erhitzen nur noch mehr zersetzend einwirkt.

Sorgt man aber beim Eintragen des Broms für gute Kühlung, so findet glatt Ersatz dreier Wasserstoffatome gegen Brom statt. Nach folgendem Verfahren erhielt ich fast die berechnete Menge reinen Paramonobromisobutyraldehydes.

75 g Paraisobutyraldehyd¹ werden in der doppelten Gewichtsmenge trockenen, reinen Schwefelkohlenstoffs gelöst. Dabei scheidet sich die dem Paraldehyd immer noch anhaftende Feuchtigkeit in Form obenauf schwimmender Tropfen aus und kann durch Filtration entfernt werden. Die so getrocknete Lösung wird in einer ungefähr 400 *cm*³ fassenden Stöpsel- flasche mittels Eis-Kochsalzkältemischung auf -15° abgekühlt, wobei sich eine große Menge des Paraldehydes wieder ausscheidet, und dann 160 g trockenen Broms in kleinen Partien eingetropf, wobei die Temperatur nicht über -5° steigen darf. Anfangs tritt vollständige Entfärbung ein, späterhin verbleibt schwache Braunfärbung. Nachdem alles Brom eingetragen ist — es dauert dies ungefähr drei Stunden lang — wird der Schwefelkohlenstoff und der größte Theil des Bromwasserstoffs an der Luftpumpe abgesaugt, bis der Flascheninhalt zu einem compacten Krystallkuchen erstarrt, der von einer geringen Menge braunrother Flüssigkeit durchsetzt ist. Durch Verreiben mit Wasser, dem einige Tropfen Natriumbisulfatlösung zugesetzt sind, nachherigem Filtrieren und Aus-

¹ Denselben habe ich mir nach dem Fossek'schen Verfahren (Monatshefte für Chemie, IV, 663) hergestellt und durch Abpressen zwischen Filterpapier gereinigt.

waschen an der Saugpumpe erhält man ein weißes Pulver, welches nach dem Trocknen fast ganz reinen Paramonobromisobutyraldehyd darstellt. Die Ausbeute beträgt 150 g, also fast die berechnete Menge.

Völlig rein erhält man den Körper durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form weißer, glänzender Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Bei der Brombestimmung durch Glühen mit Kalk und nachherigem Fällen mit Silbernitrat gaben 0·2543 g Substanz 0·3178 g Bromsilber, i. e. 0·13526 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C_4H_7BrO)
Br	53·19	52·96

Mit Hilfe der neuen Dampfdichte-Bestimmungsmethode von Bleier und Kohn¹ gelang es, das Moleculargewicht des Körpers zu bestimmen, obwohl er sich in einem gewöhnlich erreichbaren Vacuum (16 *mm*) nur unter Zersetzung in monomeren Aldehyd destillieren lässt.

0·0119 g Substanz gaben, im Xyloldampf bei einem Anfangsdruck von $2\frac{1}{2}$ *mm* Quecksilber vergast, eine Druckerhöhung von 25·5 *mm* (Paraffinöl).

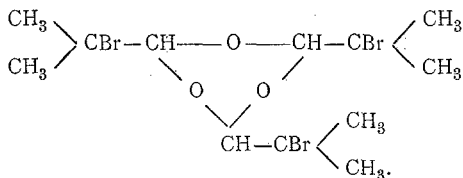
Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 970) $m = 452\cdot7$, berechnet für $(C_4H_7BrO)_3$ $m = 453$.

Bei Anwendung einer höher siedenden Heizflüssigkeit war Zerfall in monomeren Aldehyd zu erwarten. In der That ergab eine Dampfdichtebestimmung, die im Dimethylanilindampf (Siedepunkt 195°) bei einem Anfangsdrucke von 4 *mm* Quecksilber ausgeführt wurde, Zahlen, aus denen ersichtlich ist, dass bei dieser Temperatur der trimoleculare Aldehyd vollständig in den monomeren Aldehyd übergeht.

0·0247 g Substanz gaben unter den erwähnten Umständen eine Druckerhöhung von 177 *mm* (Paraffinöl). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Dimethylanilin = 1083) $m = 152$, berechnet auf C_4H_7OBr $m = 151$.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, S. 909 ff.

Der monomere Aldehyd, in welchen der Parabromisobutyraldehyd bei höherer Temperatur übergeht, ist, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird, als α -Monobromisobutyraldehyd zu bezeichnen; dem trimeren kommt demnach, vorausgesetzt, dass die Paraldehydformel von Kekulé und Zincke richtig und auf ihn übertragbar ist, die folgende Strukturformel zu:



Unter den physikalischen Eigenschaften des Paramonobromisobutyraldehydes ist die außerordentliche Krystallisationsfähigkeit und Sublimierbarkeit hervorzuheben, Eigenschaften, die auch dem nicht bromierten Paraisobutyraldehyd in hohem Maße zukommen. Er ist in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und in heißem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol; in Wasser löst sich der Parabromisobutyraldehyd auch beim Kochen nicht auf.

Die angeführten Eigenschaften, vor allem die Analyse und der Schmelzpunkt 129° , machen es unzweifelhaft, dass der beschriebene trimolekulare Aldehyd mit jenem Körper identisch ist, den Lipp¹ durch Zersetzung des Bromadditionsproductes $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ in geringer Menge zu erhalten hat.

Das chemische Verhalten des Parabromisobutyraldehydes ist einerseits durch große Beständigkeit — er wird weder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, noch auch beim Kochen mit saurer Bichromatlösung merklich angegriffen —, anderseits durch den schon erwähnten, leichten Zerfall in den monomeren Aldehyd, der beim andauernden Erhitzen auf 150° in glatter Weise vor sich geht, gekennzeichnet.

Es lag der Gedanke nahe, im Parabromaldehyd das Brom durch Alkylgruppen und andere einwerthige Reste zu ersetzen. Diesbezügliche Versuche, die übrigens noch fortgesetzt werden,

¹ Annalen, 211, 352 f.

waren bis jetzt erfolglos, da es nicht gelang, das Bromatom in geeigneter Weise zur Reaction zu bringen. So blieb der Körper beim längeren Erhitzen mit Natrium und Jodmethyl in ätherischer Lösung völlig unverändert, auch mit Zinkäthyl trat erst bei höherer Temperatur Reaction ein, die aber dann in complicierter Weise und nicht in der gewünschten Richtung verlief.

Wie schon eingangs erwähnt, wirkt Brom auf gewöhnlichen Paraldehyd so ein, dass Paramonobromaldehyd entsteht. Auffallenderweise tritt die Reaction erst bei etwas höherer Temperatur (um 0°) ein, wodurch die Darstellung des Parabromaldehydes erschwert wird, da wegen der minder guten Kühlung die Temperatur leicht so hoch steigt, dass Umwandlung in monomeren Aldehyd und damit ein völlig veränderter Reactionsverlauf stattfindet.

Die Thatsache, dass das Brom auf Paraisobutyraldehyd lebhafter einwirkt als auf Paraldehyd, beweist wieder die große Beweglichkeit des tertiär gebundenen Wasserstoffatoms im Isobutyraldehydmolecüle, auf welche ich erst kürzlich, anlässlich der Umlagerung des Isobutyraldazins in ein Pyrazolin-derivat¹ hinzuweisen Gelegenheit hatte.

Die auf den Paraldehyd bezüglichen Versuche denke ich bald beenden und darüber Mittheilung machen zu können. Zugleich beabsichtige ich, die Einwirkung von Brom auf andere Paraldehyde zu studieren und hoffe durch das bis jetzt Mitgetheilte mir das Recht auf ungestörte Weiterarbeit gesichert zu haben.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899.
