

# Darstellung von Dibromacetaldehydacetal durch direkte Bromierung von Paraldehyd

Von

Rudolf Dworzak

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Gelegentlich synthetischer Arbeiten mit einem nach den Angaben von Freundler und Ledru<sup>1</sup> hergestellten Monobromacetal, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, zeigte sich aus den erhaltenen Produkten, daß das Ausgangsmaterial offenbar mit Dibromacetal verunreinigt gewesen sein mußte. Da Freundler<sup>2</sup> ausdrücklich angibt, daß es bei Bromierung des Paraldehyds bei Temperaturen unter 0° nicht gelingt, ein zweites Bromatom einzuführen, wenn aber die Temperatur über 0° ansteigt, bei Gegenwart eines Überschusses von Brom Krotonisation und die schließliche Bildung von Tetrabrombutyraldehyd eintritt, schien es von Interesse, diese Unstimmigkeit aufzuklären, zumal das Dibromacetal bisher in der Literatur nicht beschrieben ist.

Wenn man von den verschiedenen Darstellungsweisen des Bromals aus Äthylalkohol und Brom<sup>3</sup> und der Bildung von Monobromacetal aus Dibromäther und Natriumäthylat<sup>4</sup>, welche letztere zur Darstellung nicht in Betracht kommen dürfte, absieht, so bestanden bisher im wesentlichen folgende Wege zur Herstellung der Bromderivate des Acetaldehyds, beziehungsweise ihrer Acetale:

Während die beiden obenerwähnten Reaktionen in der Hauptsache wie bei den analogen Chlorderivaten zu verlaufen scheinen, fand Pinner<sup>5</sup>, daß die von Hagemann<sup>6</sup> versuchte direkte Einwirkung von flüssigem oder gasförmigem Brom auf Acetaldehyd viel zu heftig verläuft, um zur Darstellung der Bromprodukte zu dienen; er führte daher die Einwirkung bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln durch und empfahl schließlich die Bromierung von Paraldehyd in der doppelten Menge Essigester. Monobromaldehyd ließ sich nicht isolieren, dagegen Di- und Tribromaldehyd, beziehungsweise deren Hydrate; über die Ausbeuten

---

<sup>1</sup> Bull. (4) 1, 73 (1907); vgl. auch Freundler und Ledru C. r. 140, 795.

<sup>2</sup> C. r. 140, 1693.

<sup>3</sup> Löwig, A. 3, 288; Schäffer, B. 4, 366 u. s. w.

<sup>4</sup> Wislicenus, A. 192, 112.

<sup>5</sup> A. 179, 67.

<sup>6</sup> B. 3, 758.

fehlen nähere Angaben. In neuerer Zeit griff Mylo<sup>1</sup> auf die Pinner'sche Darstellungsweise des Dibromacetaldehyds zurück, ersetzte aber den Essigester — um die nebenher aus ihm entstehenden Bromprodukte zu vermeiden — durch Chloroform. Der Aldehyd ist ziemlich leicht rein zu erhalten, die Ausbeute jedoch nach Angabe des Verfassers auch nicht gut (maximal 33 g Dibromaldehyd aus 22 g Paraldehyd = zirka 30% der Theorie).

Emil Fischer<sup>2</sup> schlug als neuen Weg den der Bromierung des Acetals bei Gegenwart von Calciumcarbonat vor und stellte auf diesem Wege das Monobromdiäthylacetal dar, aus welchem er dann durch Destillation mit entwässerter Oxalsäure auch den freien Monobromacetaldehyd erhalten konnte.

Im Jahre 1900 fand A. Franke<sup>3</sup>, daß man bei der direkten Bromierung von trimerem Isobutyraldehyd in Schwefelkohlenstofflösung bei  $-15$  bis  $-5^\circ$  glatt Parabromisobutyraldehyd erhält, der sich leicht analysenrein gewinnen ließ; weniger glatt, aber ebenfalls noch gut, ließ sich auf analogem Wege<sup>4</sup> der Parabrompropionaldehyd darstellen. Auch aus Paracetaldehyd konnte ein krystallisiertes Bromprodukt erhalten werden, doch sind die experimentellen Schwierigkeiten bei dessen Reinigung schon beträchtlich; seine Reindarstellung gelang erst H. Hibert und H. S. Hill<sup>5</sup> (Ausbeute bestenfalls 32%); durch sehr vorsichtige Destillation des ganz reinen Produktes gelang es den erwähnten Autoren auch, daraus den monomeren Bromacetaldehyd zu erhalten, vielleicht allerdings nicht ganz frei von trimerem.<sup>6</sup>

Wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich, bildet die Hauptschwierigkeit die Isolierung des Parabromacetaldehyds, während die Bromierung bei tiefer Temperatur glatt verläuft. Für Fälle, in denen man an Stelle des freien Aldehyds das Acetal anwenden kann, bedeutete es daher eine glückliche Lösung, als Freundler und Ledru<sup>7</sup> zu dem durch Bromieren von Paraldehyd bei  $-10$  bis  $-5^\circ$  ohne Verdünnungsmittel erhaltenen Produkt einen Überschuß an absolutem Alkohol zufügten; das Gemisch erwärmt sich dadurch, es tritt offenbar Depolymerisation und gleichzeitig — infolge des Überschusses an absolutem Alkohol und des im Reaktionsgemisch vorhandenen Bromwasserstoffs — Acetalisierung ein. Das Monobromacetal läßt sich nach dieser oder der durch E. Späth<sup>8</sup> vereinfachten Methode leicht und in relativ guter Ausbeute

<sup>1</sup> B. 45, 1, 647.

<sup>2</sup> B. 25, 2551; Verbesserung der Ausbeute: v. Braun B. 35, 3388. Anmerkung 1.

<sup>3</sup> M. 21, 206 und 210.

<sup>4</sup> A. Franke, A. 351, 421 ff.

<sup>5</sup> Journ. Am. Ch. Soc. 45, 734 ff.

<sup>6</sup> Während der Drucklegung der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen von A. Stepanow, N. Preobraschensky und M. Sehtschukina, denen die Darstellung von ganz reinem Monobromacetaldehyd mit befriedigender Ausbeute gelang, veröffentlicht, auf die hiemit ebenfalls verwiesen sei; vgl. B 58, p. 1718.

<sup>7</sup> C. r. 140, 795 und Bull. (4) 1, 73.

<sup>8</sup> M. 36, 4.

(Freundler und<sup>1</sup>Ledru erhielten 50% der Theorie an reinem Monobromacetal) darstellen.

Bezüglich des Dibromacetals findet sich lediglich im Protokoll der Sitzung der Chem. Ges. von Paris vom 23. Juni 1905<sup>1</sup> der kurze Satz: »M. Freundler communique ses recherches sur le dibromacétal.« Da nicht die geringste Andeutung mehr über die Ergebnisse dieser Untersuchungen veröffentlicht ist<sup>2</sup>, ist es mehr als wahrscheinlich, daß dieselben bezüglich der Darstellung des Dibromacetals negativ waren und die erwähnte Mitteilung sich offenbar auf jene Versuche bezog, die von demselben Autor drei Tage später der Akademie der Wissenschaften in Paris vorgelegt wurden und hiedurch zu der früher erwähnten Veröffentlichung<sup>3</sup>, nach welcher Dibromacetal nicht erhalten wurde, führten.

Durch die eingangs erwähnten Ergebnisse aufmerksam gemacht, untersuchte ich nun neuerlich die Einwirkung von Brom auf Paraldehyd, wobei die von Freundler angegebene Versuchsanordnung und seine Art der Aufarbeitung im wesentlichen beibehalten wurden. Bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd entstand nebst der auch von Freundler angegebenen zirka 50%igen Ausbeute an Monobromacetal und etwas Tetrabrombutyraldehyd wiederholt so viel Dibromacetal, daß die Isolierung von einigen Gramm desselben möglich war, obwohl gleich hier erwähnt sei, daß alle in Betracht kommenden Körper, auch wenn ihre Siedepunkte relativ weit auseinander liegen, aus ihren Gemischen nur durch wiederholte, sorgfältige Destillation ganz rein erhalten werden können.

Nummehr wurde auch die Einwirkung von 2 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd versucht:

### **Einwirkung von 2 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd.**

Die Apparatur entsprach der von Freundler und Ledru<sup>4</sup> angegebenen. Zu 45 g Paraldehyd (getrocknet und destilliert) werden zunächst 51 cm<sup>3</sup> Brom wie zur Darstellung des Monobromacetals zugefügt (langsameres Eintropfen unter Rührung, Temperatur —10 bis —5°), dann noch weitere 51 cm<sup>3</sup> (jetzt rascher, da sichtliche Erwärmung nicht mehr eintrat) und mit dem Rühren noch ungefähr drei Stunden fortgefahren, dann über Nacht im Eiskasten aufbewahrt, abermals einen Tag in Kältemischung gerührt und wieder über Nacht im Eiskasten belassen, so daß die Temperatur nie wesentlich über 0° stieg. Hierauf wurden unter Rühren und

<sup>1</sup> Bull. (3) 33, 868 (1905).

<sup>2</sup> Das Dibromacetal fehlt auch in Beilstein's Handb. d. org. Chem., vierte Auflage.

<sup>3</sup> C. r. 140, 1693.

<sup>4</sup> Bull. (4) 1, 73.

Kühlen durch Kältemischung 200  $cm^3$  absoluter Alkohol zugesetzt und 24 Stunden stehengelassen. Die Flüssigkeit war durchsichtig, tiefrot gefärbt, bildete aber keine zwei Schichten; sie wurde in zirka drei Liter Wasser eingegossen; ein rotes Öl setzte sich zu Boden. Das Wasser wurde durch Dekantieren entfernt, das Öl in Äther aufgenommen und mit eiskalter Sodalösung bis zur völligen, bleibenden Farblosigkeit der Ätherlösung gewaschen, dann noch mehrmals mit Wasser, und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert. Bei der Vakuumdestillation stieg das Thermometer nach wenigen Tropfen Vorlauf gleich auf  $75^\circ$  (10·5  $mm$ )<sup>1</sup>, dann ziemlich rasch noch bis  $85^\circ$ ; die Fraktion von  $75$ — $105^\circ$  wurde als farblose Flüssigkeit aufgefangen; nach weiterem zweimaligen Fraktionieren wurden 110 g Dibromacetal vom Siedepunkt  $94$ — $99^\circ$  (10  $mm$ ) erhalten; der Siedepunkt des ganz reinen Dibromacetals liegt bei  $96$ — $96\cdot5^\circ$  (10  $mm$ ). Es ist eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die sich auch bei mehrwöchigem Stehen nicht färbte und im Geruch nicht merklich vom Monobromacetal unterschied.

Brombestimmung nach Liebig in der Fraktion  $Kp_{10} = 94$ — $99^\circ$ :

$$0\cdot3430\text{ g Substanz ergaben }0\cdot4684\text{ g AgBr} = \underline{58\cdot12\%_0 \text{ Br.}}$$

Brombestimmung nach Liebig aus dem ganz reinen Produkt ( $Kp_{10} = 96$ — $96\cdot5^\circ$ ):

$$0\cdot4367\text{ g Substanz ergaben }0\cdot5929\text{ g AgBr} = \underline{57\cdot78\%_0 \text{ Br.}}$$

Berechnet für  $C_6H_{12}O_2Br_2$  ..... 57·92%<sub>0</sub> Br.

Nach der ersten Vakuumdestillation war im Kolben noch ein goldgelb gefärbtes dickliches Öl hinterblieben; dasselbe erstarrte nach dem Umgießen in einen kleineren Kolben zu einer weißen Krystallmasse. Bei deren Destillation gingen nach einem Vorlauf von 7·5 g zirka 50 g zwischen  $135$  und  $142^\circ$  (8  $mm$ ) über<sup>2</sup>, die auf Zufügen eines Impfkristalls sofort zu einer schön weiß kristallisierten Masse von Tetrabrombutyraldehyd erstarrten; derselbe wurde durch Halogenbestimmung und Schmelzpunkt identifiziert.

Aus vorstehendem Versuche ersieht man, daß man bei Einwirkung von 2 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd bei Temperaturen unter  $0^\circ$  durch entsprechend verlängerte Einwirkungsdauer entgegen der Angabe von Freundler und Ledru Dibromacetal in relativ guter Ausbeute (zirka 40%<sub>0</sub> der Theorie) erhalten kann. Daneben entstehen höchstens ganz geringe Mengen von Monobromacetal, dagegen Tetrabrombutyraldehyd in nennenswerter Menge.

<sup>1</sup> Monobromacetal:  $Kp_{10} = 60$ — $62^\circ$ .

<sup>2</sup>  $Kp_8$  des reinen Tetrabrombutyraldehyds wurde gefunden bei  $140^\circ$ .

Es lag nunmehr nahe, auch die Einwirkung von 3 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd zu versuchen, um eventuell auf diesem Wege das Tribromacetal darzustellen, wenngleich schon von vornherein außer mit den Schwierigkeiten einer so weitgehenden Bromierung auch mit der schweren Acetalisierbarkeit des Tribromaldehyds<sup>1</sup> gerechnet werden mußte.

### Einwirkung von 3 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd.

In den früheren Versuchen analoger Weise wurden in 45 g Paraldehyd zunächst vorsichtig 51  $cm^3$  Brom, dann rascher noch weitere 102  $cm^3$  eingetragen und die Einwirkungsdauer auf dreimal 24 Stunden ausgedehnt, davon ungefähr die halbe Zeit unter kräftiger Rührung; auch bei diesem Versuch wurde beachtet, daß die Temperatur nie wesentlich über 0° stieg. Gegen Ende der Einwirkungsdauer entwich aus dem Reaktionsgemisch Bromwasserstoff. An den Wänden des Reaktionsgefäßes hatten sich einige tafelförmige Krystalle angesetzt, die jedoch nicht untersucht wurden.<sup>2</sup> Nach Zusatz von 200  $cm^3$  absoluten Alkohols wurde in genau derselben Art weitergearbeitet, wie beim Dibromacetal angegeben. Bei der Destillation unter 10  $mm$  Druck gingen 48 g zwischen 92·5 und 100° über, die ihrem Siedepunkt nach ziemlich reines Dibromacetal darstellen. Weitere 52 g gingen zwischen 100 und 125° über. Aus der Siedekurve zeigte sich also deutlich, daß mehr höhersiedende Bestandteile entstanden waren, als bei der Einwirkung von 2 Mol Brom; wie bereits erwähnt, zeichnen sich die hier in Betracht kommenden Körper dadurch aus, daß sie im Gemisch miteinander oft weit unter ihrem eigentlichen Siedepunkt schon flüchtig sind.<sup>3</sup> Daher gelang es durch wiederholte Fraktionierung nur, die Ausbeute an Dibromacetal noch etwas zu erhöhen; anderseits wurden einige Gramm einer konstant bei 120·5 bis 122·5° (10  $mm$ ) übergehenden Fraktion erhalten; der Siedepunkt läßt mit Rücksicht auf den des Dibromacetals und in Analogie mit der Siedepunktsdifferenz der entsprechenden Chlorderivate auf Tribromacetal schließen. Tatsächlich ergaben die Analysenresultate folgende Werte:

0·2370 g Substanz ergaben 0·3862 g AgBr.....	69·350 <sub>10</sub> Br.
0·2587 g Substanz ergaben 0·1873 g CO <sub>2</sub> .....	19·750 <sub>10</sub> C.

<sup>1</sup> Vgl. Jacobsen und Neumeister, B. 15, 602, und besonders Pinner, B. 31, 1930, Anm. 1.

<sup>2</sup> Möglicherweise  $CBr_3 \cdot CHO + HBr$ ?

<sup>3</sup> So erhielt ich einmal aus den letzten Tropfen einer bis 125° (10  $mm$ ) übergegangenen Fraktion Krystalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt als reiner Tetrabrombutyraldehyd erwiesen, dessen  $Kp_{10}$  bei 142° liegt!

0·2587 g Substanz ergaben 0·0739 g H <sub>2</sub> O .....	3·20% H.
Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .....	67·56% Br. 20·29% C. 3·10% H.

Mit Rücksicht darauf, daß es fast unmöglich sein dürfte, die Fraktion 120·5 bis 122·5° (10 mm) — außer bei Destillation großer Mengen — frei von Tetrabrombutyraldehyd zu erhalten (vgl. Anm. 3 auf vorhergehender Seite), woraus sich der zu hohe Bromwert und auch die Differenz an Kohlenstoff erklären ließe, könnte man aus obigen Analysenzahlen schließen, daß ein nicht ganz reines Tribromacetal vorliegt. Dieser Schluß erweist sich jedoch als unsicher, wenn man bedenkt, daß ein Gemisch von 60·7% Dibromacetal und 39·3% Tetrabrombutyraldehyd bei der Elementaranalyse folgende Werte liefern müßte:

67·58% Br	20·72% C	3·05% H,
-----------	----------	----------

die denen für Tribromacetal so ähnlich sind, daß durch Analyse sicher keine Entscheidung zwischen ihnen getroffen werden könnte; auch das Molekulargewicht von Tribromacetal und das scheinbare des obenerwähnten Gemisches differieren zu wenig, um dadurch eine sichere Entscheidung finden zu können, zumal das Vorliegen eines ähnlichen Gemisches leicht möglich wäre. Um mir Gewißheit zu verschaffen, ob Tribromacetal überhaupt entsteht, schlug ich folgenden Weg ein: Die fragliche Substanz (Fraktion 120·5 bis 122·5° . . . 10 mm) wurde zirka eine Stunde am Rückflußkühler mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gekocht, hierauf starke Kalilauge im Überschuß zugesetzt. In kürzester Zeit ließ sich ein intensiver Bromformgeruch bemerken und es gelang leicht, eine kleine Menge Bromoform aus dem Gemisch zu isolieren, womit wohl mit Sicherheit erwiesen scheint, daß die erwähnte Fraktion im wesentlichen aus Tribromacetal besteht; dasselbe ist ein schon etwas dickliches, farbloses Öl vom  $K_{p_{10}} = 120·5$  bis  $122·5°$ .

Abschließend läßt sich nun über die hier berichteten Versuche sagen, daß entgegen der Angabe von Freundler und Ledru bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd immer auch geringe Mengen von Dibromacetal entstehen dürften, manchmal soviel, daß ihre Isolierung gelingt. Bei der Einwirkung von 2 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd entsteht Dibromacetal in relativ guter Ausbeute (zirka 40% der Theorie), daneben erhebliche Mengen von Tetrabrombutyraldehyd. Bei der Einwirkung von 3 Mol Brom auf 1 Mol Paraldehyd wurden ebenfalls in erster

Linie Dibromacetal und Tetrabrombutyraldehyd gefunden. Die Entstehung von Tribromacetal wurde durch seine Verseifung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Überführung des Bromals durch Kalilauge in Bromoform mit Sicherheit nachgewiesen, doch entsteht es bei den angegebenen Versuchsbedingungen nicht annähernd in solcher Menge, daß es auf diesem Wege dargestellt werden könnte. Während das zweite Bromatom noch ziemlich leicht eintritt, gelang es so, nur ganz unbedeutende Mengen von tribromiertem Produkt zu erhalten.

---