©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Bromierungsprodukte des Isobutyraldehyds

Von

Rudolf Dworzak und Wilhelm Prodinger

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die ältesten Versuche der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf monomere Aldehyde[1] führten infolge der Heftigkeit der Reaktion zu wenig einheitlichen Produkten.

Als erstes wohldefiniertes Derivat des Monobromazetaldehyds wurde sein Diäthylazetal von E. Fischer und K. Landsteiner[2] dargestellt und aus diesem durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auch der freie Bromazetaldehyd gewonnen.

Besonders glatt verlief die von A. Franke[3] in Schwefelkohlenstofflösung bei tiefer Temperatur durchgeführte Bromierung des Paraisobutyraldehyds, aus dem auch durch Depolymerisation der reine monomere Bromaldehyd dargestellt wurde, weniger gut die analoge Bromierung des Parapropionaldehyds und Parazetaldehyds, hauptsächlich deshalb, weil diese Tribromparaldehyde nicht das ausgezeichnete Kristallisationsvermögen des Tribromparaisobutyraldehyds besitzen.

Die Schwierigkeiten, die die Aufarbeitung der Bromierungsprodukte in einem solchen Falle bietet, überwanden Freundler und Ledru[4] dadurch, daß sie das rohe Reaktionsgemisch durch Zugabe von absolutem Alkohol depolymerisierten und gleichzeitig azetalisierten. Sie schufen damit eine bequeme Methode der Darstellung von Bromazetaldehydazetal, die sich, wie eine Reihe am hiesigen Institute durchgeführter Untersuchungen[5] zeigte, auch bei den höheren Homologen gut bewährte.

---

[1] Hagemann, Ber. D. ch. G. *3*, S. 758; Pinner, Liebigs Ann. *179*, S. 67; Mylo, Ber. D. ch. G. *45*, S. 647.

[2] Ber. D. ch. G. *25*, S. 2551; vgl. Braun, Ber. D. ch. G. *35*, S. 3338; in neuerer Zeit E. Späth, Monatsh. Chem. *36*, 1915, S. 4, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *124*, 1915, S. 4; A. Kirrmann, Bull. soc. chim. (4) *41*, S. 316; Compt. rend. *184*, S. 1463, *185*, S. 1482.

[3] Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 206, 210, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), *109*, 1900, S. 206, 210; Liebigs Ann. *351*, S. 421; in neuerer Zeit H. Hibbert und H. S. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. *45*, S. 734, und A. Stepanow, N. Preobraschensky und M. Schtschukina, Ber. D. ch. G. *58*, S. 1718.

[4] Bull. soc. chim. (4) *1*, S. 73; Compt. rend. *140*, S. 795.

[5] R. Dworzak, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 253, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 253; R. Dworzak und P. Pfifferling, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 251, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 251; R. Dworzak und A. Enenkel, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 925; R. Dworzak und W. Prodinger, Monatsh. Chem. *56*, 1928, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 935; R. Dworzak und J. Pierri, Monatsh. Chem. *52* 1929, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, 1929, S. 309.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Im Verlaufe dieser Arbeiten machte der eine von uns die Beobachtung, daß bei der Bromierung des Isobutyraldehyds in der sonst angewandten Weise sich nach dem Versetzen mit Alkohol ein schön kristallisiertes Produkt ausschied. Auch in den Nachläufen der Destillation des gebildeten Bromazetals fand sich dieselbe Substanz. Die erste Vermutung, es könnte sich um den von A. Franke beschriebenen Tribromparaisobutyraldehyd handeln, erwies sich durch die Kristallform und sonstigen physikalischen Eigenschaften dieses Körpers sogleich als unhaltbar.

Das gleiche bestätigte auch die damals[6] durchgeführte Gesamtelementaranalyse. Sie hatte ergeben:

C 21·87, H 2·93, Br 72·80%;

daraus errechnete sich eine Bruttoformel von $C_{12}H_{18}OBr_6$, der nachfolgende Analysenzahlen zukommen:

C 21·90, H 2·76, Br 72·91%.

Nicht im Einklang mit dieser Formel stand die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung, die $M = 389$ bzw. 403 ergeben hatte, während sich für obige Formel $M = 658$ errechnet.

Die beim langsamen Abdunsten aus Alkohol in schönen, vier- oder sechsseitigen Tafeln kristallisierende Substanz, erwies sich als im Vakuum unzersetzt destillierbar und zeigte einen Kp_{11} von 140—150°; auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, die sich ohne Rückstand verflüchtigt und dabei einen angenehmen, eukalyptusähnlichen Geruch zeigt.

Die erwähnten Beobachtungen veranlaßten uns, der Bromierung des Paraisobutyraldehyds und dem chemischen Verhalten der eben beschriebenen Substanz einige weitere Versuche zu widmen, über deren Ergebnis im folgenden kurz berichtet werden soll.

Zunächst stellten wir die für ihre Entstehung günstigen Bedingungen fest.

Während es bisher üblich war, die Paraldehyde als solche zur Bromierung zu bringen, hatten wir uns an inzwischen durchgeführten Versuchen mit Önanthol überzeugt, daß die immerhin zeitraubende Reindarstellung des Paraldehyds ohne Schaden umgangen werden kann; der im Reaktionsgefäß unter Kühlung gerührte monomere Aldehyd wird durch einige Tropfen Brom, bzw. den daraus gebildeten Bromwasserstoff unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in einigen Minuten vollständig in Paraldehyd übergeführt; nach dem Wiederabkühlen unter 0° ist er zur weiteren Bromierung bereit. In derselben Art wandten wir auch bei den in der Folge beschriebenen Bromierungen stets nur mehr den monomeren Isobutyraldehyd an, ohne daß sich daraus irgendwelche Schwierigkeiten ergaben. Als Reaktionsgefäß diente die von uns verbesserte[7] und bereits wiederholt bewährte Apparatur nach Freundler und Ledru[8].

---

[6] Monatsh. Chem. *52*, l. c., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, l. c.

[7] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 935.

[8] Bull. soc. chim. (4) *1*, S. 71.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuch I. Vorsichtige Bromierung bei tiefer Temperatur.

144 *g* Isobutyraldehyd vom Kp. 60—65° (2 Mol) wurden zunächst im Reaktionsgefäß unter 0° abgekühlt, dann unter Rühren etwa 10—20 Tropfen Brom zugetropft; das Thermometer stieg zunächst rasch an, fiel dann allmählich wieder und der ganze Inhalt erstarrte infolge des Überganges in den Paraldehyd. Nachdem die Temperatur wieder auf —10° gesunken war, wurden unter steter Rührung (im Verlauf von ca. 20 Stunden) 320 *g* Brom (4 Grammatome) eingetragen, wobei die Temperatur beträchtlich unter 0° gehalten wurde. Nachdem das letzte Brom eingetragen war, wurde noch ungefähr 1 Stunde gerührt, dann unter fortgesetzter Rührung und Kühlung in einem Guß 400 cm^3 Alkohol zugefügt. Nach weiterem einstündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch, das aus zwei klaren Schichten (die obere braun, die untere hellgelb) bestand, aufgearbeitet, d. h. in Wasser eingegossen, mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung bis zum Verschwinden der braunen Farbe und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde im Vakuum destilliert.

Nach wiederholter Destillation bei 10 *mm* wurden schließlich erhalten:

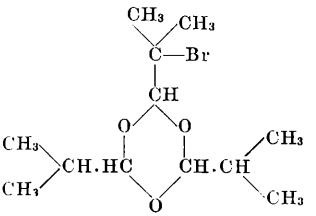
43 *g* Bromisobutyraldehyd (Vorlauf).
115 *g* Bromisobutyraldehyddiäthylazetal.
146 *g* einer Fraktion von Kp. 120—133°.

Ein unerheblicher Destillationsrückstand, der in wenig Äther aufgenommen, neuerlich mit Soda und Wasser gewaschen wurde. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl (8 *g*), aus dem nach Impfen mit einigen Kristallen eine geringe Menge der früher erwähnten, hochbromierten Substanz auskristallisierte.

Die Fraktion 120—133° wurde neuerlich im Vakuum destilliert; 45 *g* davon gingen zwischen 127 und 129° über; farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Bromaldehyd; $Kp_{10} = 128{\cdot}5°$.

Halogenbestimmung:
0·2331 *g* Substanz gaben 0·1481 *g* AgBr.
Ber. für $C_{12}H_{23}O_3Br$: Br 27·1 %.
Gef.: Br 27·04 %.

Nach dem gefundenen Halogengehalt und Siedepunkt handelt es sich offenbar um einen Monobromparaisobutyraldehyd, dem nach Art der gemischten Paraldehyde die Formel



zukommt. Stepanow und Mitarbeiter fanden zuerst beim Azetaldehyd, daß die Bromierung zum Tribromparaldehyd nicht in einem Zuge verläuft und konnten den Dibromparazetaldehyd isolieren. Die Darstellung desselben, sowie seine Depolymerisation in ein Molekül Azetaldehyd und zwei Moleküle Bromaldehyd

verläuft nach den genannten Autoren so glatt, daß sie darin den besten Weg zur Darstellung des letzteren sahen.

Auch wir unternahmen mit der Substanz vom Kp_{10} = 127—129° einen analogen Depolymerisationsversuch[9]. Beim Erhitzen im Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler auf 160° (Ölbadtemperatur) beobachtet man bald ein langsames Sieden des Kolbeninhaltes und eine aus dem Kühler rückfließende farblose Flüssigkeit. Ohne die Apparatur zu öffnen wurde sie nunmehr so eingestellt, daß in ein kleines Kölbchen abdestilliert werden konnte. Bei 60—70° geht eine farblose Flüssigkeit vom Geruch des Isobutyraldehyds über, dann bei allmählich steigender Temperatur ein immer mehr gefärbtes Destillat. Im Kolben verblieb ein brauner, dickflüssiger Rückstand. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, säurefrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Fraktion vom Siedepunkt des Isobutyraldehyds wurde getrennt aufgefangen, unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure polymerisiert und der gebildete Paraisobutyraldehyd durch seinen Schmelzpunkt (gefunden 76·5°) und das charakteristische Aussehen unter dem Mikroskop identifiziert. Reiner Bromisobutyraldehyd konnte nicht isoliert werden. Es gingen bis ca. 200° stark nach Bromaldehyd riechende, teils gefärbte Destillate über und verblieb auch hier wieder ein öliger Rückstand. Es war also bereits vor der erneuten Destillation wieder teilweise Polymerisation eingetreten, ähnlich wie auch Stepanow eine rasche Wiederpolymerisation des auf analoge Weise erhaltenen Bromazetaldehyds feststellen konnte, insbesondere dann, wenn er aus einem Polymeren mit höherem Zersetzungspunkt dargestellt wird, so daß durch teilweise Bromwasserstoffabspaltung dieser in das Destillat gelangt.

Versuch II. Bromierung bei etwas höherer Temperatur. 72 *g* Isobutyraldehyd (1 Mol) wurden in der bei Versuch I geschilderten Weise polymerisiert und mit 160 *g* Brom allmählich versetzt. Das Tempo des Zutropfens wurde jedoch so geregelt, daß sich die Temperatur im Reaktionsgefäß bis auf etwa 30° C erhob und trotz äußerer Kühlung so verblieb. (Dauer des Eintragens ungefähr 2 Stunden.) Nach Zufügen des Alkohols war eine Trennung in zwei Schichten nicht zu beobachten. Dagegen schied sich bei Zimmertemperatur eine beträchtliche Menge von fast rein weißen Kristallen ab, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden; Ausbeute ca. 90 *g*. Bei der Destillation der flüssigen Bromierungsprodukte fanden sich wenig Bromaldehyd, Bromazetal und geringe Mengen des bei Versuch I beschriebenen Monobromparaldehyds.

Versuch III wurde mit 144 *g* (2 Mol) Isobutyraldehyd und 320 *g* Brom wie Versuch II durchgeführt, jedoch die Temperatur auf ungefähr 70° gehalten. Ausbeute an kristallisiertem Produkt 130 *g*.

Aus diesen Versuchen läßt sich zusammenfassend bemerken, daß das kristallisierte Produkt vom F. P. 82·5° dann nicht entsteht, wenn bei der Bromierung die Temperatur ununterbrochen beträchtlich unter 0° gehalten wird. Wie das Entstehen des Monobromparaisobutyraldehyds erkennen läßt[10], geht die Bromierung bei diesen Temperaturen in der in Versuch I eingehaltenen Zeit nicht vollständig vor sich, so daß auch minder bromierte Pro-

[9] Vergleiche die von A. Franke, l. c., durchgeführte Depolymerisation des Tribromparaisobutyraldehyds, wo auch die von uns verwendete Apparatur beschrieben wird.

[10] Vgl. Stepanow und Mitarbeiter, l. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dukte sich finden. Bromiert man bei Temperaturen, die beträchtlich über 0° liegen, so erhält man die beste Ausbeute an der besprochenen hochbromierten Substanz; daneben fanden sich nur Bromaldehyd und Bromazetal, Substanzen mit teilweise unbromiertem Molekül höchstens in untergeordneter Menge.

Trotzdem dürfte jedoch der Schluß, daß es sich dabei einfach um eine weitergehende Bromierung des Isobutyraldehydmoleküls handle, unberechtigt sein. Es ist bekannt, daß direkte Substitution durch Halogenatome bisher nur in α-Stellung beobachtet wurde. Gerade in dieser ist beim Isobutyraldehyd infolge des tertiären α-C-Atoms eine mehrfache Substitution unmöglich und es konnten derartige Produkte auch bei der Einwirkung überschüssigen Broms bei diesem Aldehyd nicht gefunden werden.

Wir möchten zunächst eine Reihe experimentell gefundener Daten über das Verhalten des kristallisierten, hochbromierten Produktes anführen, bevor wir auf Grund derselben einen Hinweis auf seine vermutliche Konstitution geben. Die analytischen und physikalischen Daten wurden im wesentlichen nach der bereits vorliegenden Arbeit[11] in der Einleitung skizziert.

Das durch Waschen mit Alkohol gereinigte Produkt ist chemisch in vielen Beziehungen von einer bemerkenswerten Beständigkeit. Es ist mit Wasserdämpfen leicht und unzersetzt flüchtig. In Eisessig und Essigsäureanhydrid löst es sich spielend und wird aus diesen Lösungen selbst nach vorangegangenem Kochen durch Wasser unverändert ausgefällt. Von konzentrierter kalter Salpetersäure wird es nicht merklich angegriffen, erst allmählich beim Erwärmen; desgleichen ist konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte gänzlich ohne Einwirkung und erst beim Schmelzpunkt der Substanz trat SO_2-Geruch, jedoch keine Schwärzung auf. Von saurer 0·1 n. Kaliumpermanganatlösung oder starker wässeriger Lauge wurde es beim Kochen in der Eprouvette nicht merklich angegriffen; bei längerem Kochen mit stark alkalischer 0·1 n. Kaliumpermanganatlösung wurde schwache Braunsteinabscheidung bemerkt. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert. Beim Versuch, ein Paranitrophenylhydrazon herzustellen, erhielten wir die unveränderte Substanz zurück.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß die besprochene Substanz eine Reihe dieser Eigenschaften und die in vieler Beziehung überraschende Beständigkeit gegen chemische Agentien mit dem von Freundler und Ledru zuerst als Tetrabrombutyraldehyd[12] beschriebenen Körper teilt, der bei der Bromierung von Azetaldehyd als Nebenprodukt entsteht, ja sogar als Hauptprodukt (ca. 80%), wenn bei Temperaturen über 0° bromiert wird.

---

[11] R. Dworzak und J. Pierri, l. c.

[12] $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHBr_2 \cdot CHO$ siehe Compt. rend. *140*, S. 1693 ff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der von Freundler und Ledru zur Bildung des Tetrabrombutyraldehyds angenommene Reaktionsverlauf

$$CH_2Br.CHO + H_2CBr.CHO \rightarrow CH_2Br.CH = CBr.CHO + H_2O$$
$$CH_2Br.CH = CBr.CHO + Br_2 \rightarrow CH_2Br.CHBr.CBr_2.CHO$$

kann in unserem Falle nicht zur Erklärung herangezogen werden, wenn man nicht von der bisher stets beobachteten Gesetzmäßigkeit absieht, daß Aldolkondensation und Krotonisation nur an den Wasserstoffatomen des α-C-Atoms stattfinden [13].

Auch darin zeigt unser hochbromiertes Produkt Ähnlichkeit mit dem Tetrabrombutyraldehyd, daß die üblichen Aldehydreaktionen fehlen, ebenso im Verhalten gegen Alkohol. Obwohl sich unsere Substanz — sofern sie säurefrei ist — bei vorsichtigem und kurzem Erwärmen aus Alkohol umkristallisieren läßt, zersetzt sie sich bei Fehlen dieser Bedingungen beim Erhitzen mit Alkohol in kürzester Zeit völlig. Es tritt der nicht zu verkennende Geruch des Bromaldehyds auf, außerdem konnten wir die Bildung von Bromäthyl nachweisen [14].

Einen weiteren Weg des Abbaues fanden wir beim Kochen mit einem großen Überschuß Wasser und ganz schwach alkalischen Agentien, wie Kaliumazetat, Natriumbikarbonat, letzteres besonders bei gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd. Nach ungefähr vierstündigem Erhitzen resultierte in allen Fällen eine vollkommen klare Lösung, die farblos oder fast farblos war. Wie die Halogenbestimmungen ergaben, fand sich nach dem Kochen das gesamte Brom in ionisiertem Zustand in der Flüssigkeit. Durch erschöpfendes Ausäthern der mit Natriumsulfat gesättigten Lösungen im Schacherlapparat wurden ätherische Extrakte gewonnen, die nach dem Verdunsten des Äthers ein schwach gelb gefärbtes Öl hinterließen, das den charakteristischen Geruch des Oxyaldehyds zeigte, Fehlingsche Lösung reduzierte und mit Paranitrophenylhydrazin ein gelbes Hydrazon lieferte, das dieselbe unscharfe Zersetzungstemperatur (153—159°) zeigte, wie das zu Vergleichszwecken hergestellte Paranitrophenylhydrazon des α-Oxyisobutyraldehyds.

α-Oxyisobutyraldehyd. Nach den Angaben von A. Franke [15] wurden aus Bromaldehyd bzw. Bromazetal wässerige Lösungen von α-Oxyisobutyraldehyd hergestellt, die nach dem Sättigen mit Natriumsulfat im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert wurden. Das nach Abdunsten des Äthers hinterbliebene Öl wurde der Destillation im Vakuum und Stickstoffatmosphäre unterworfen. Nach Abtrennen des noch etwas Wasser enthaltenden Vorlaufes ging der reine Oxyaldehyd unter 13 *mm* zur Gänze zwischen 117 und 119° als farbloses, dickes Öl über, das nach wenigen Stunden zu kristallisieren begann und in einigen Tagen vollkommen zu schneeweißen Kristallen erstarrt war.

---

[13] Vgl. die zusammenfassende Abhandlung von Lieben, Monatsh. Chem. **22**, 1901, S. 289, 291, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *110*, 1901, S. 289, 291.

[14] Freundler beobachtete beim wenige Minuten dauernden Kochen von Tetrabrombutyraldehyd mit Alkohol völlige Zersetzung. Gefunden wurden Bromäthyl, Bromessigester, Bromaldehyd und Bromazetal.

[15] Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 213, 1122, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *109*, 1900, S. 213, 1122; vgl. Monatsh. Chem. 52, l. c., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *138*, l. c.

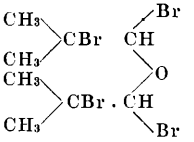
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

p-Nitrophenylhydrazon: Die Lösung des Oxyaldehyds in 50%iger Essigsäure wurde mit einer Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in 50%iger Essigsäure versetzt und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Hydrazon wurde wiederholt aus ca. 50%igem Alkohol umkristallisiert, bis sich die Zersetzungstemperatur (153—159°) nicht mehr änderte.

In ähnlicher Weise bewirkt auch ein relativ kurzes Kochen mit überschüssiger ca. 10%iger alkoholischer Lauge einen tiefgreifenden Abbau ohne Verharzung o. dgl. Das Brom scheidet sich in Form von Kaliumbromid ab. Die organische Substanz scheint sich nach unseren vorläufigen Versuchen in Form derselben Produkte[16], welche die Cannizzaro-Reaktion des Oxyisobutyraldehyds liefert, vorzufinden.

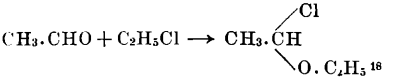
Zusammenfassend können wir feststellen, daß die Substanz in den meisten Fällen eine außerordentliche chemische Beständigkeit und der darin enthaltene Sauerstoff keine charakteristischen Reaktionen zeigt, was auf eine äther- oder oxydartige Bindung desselben schließen läßt. In jenen Reaktionen, die eine Zersetzung der Substanz bei gelinder Einwirkung gestatten, wurden Bromisobutyraldehyd, bzw. Derivate, die sich von ihm in einfacher Weise herleiten (Oxyaldehyd usw.), erhalten[17].

Diesen Tatsachen, sowie den Entstehungsbedingungen des besprochenen Produktes scheint uns nachstehende Formel eines symmetrischen $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$-Tetrabrom-diisobutyläthers

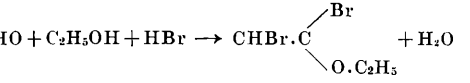


am besten gerecht zu werden, für die wir schließlich noch folgende Gründe anführen wollen.

Sättigt man — abweichend von den Bedingungen der Azetaldarstellung — ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure, so entstehen asymmetrisch halogenierte Äther, z. B.:



Der analoge Reaktionsverlauf an einem gebromten Aldehyd wurde von E. Späth[19] festgestellt:



[16] as.-Dimethyläthylenglykol und α-Oxyisobuttersäure; vgl. Franke, Monatsh. Chem. *21*, 1900, S. 1127, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *109*, 1900, S. 1127.

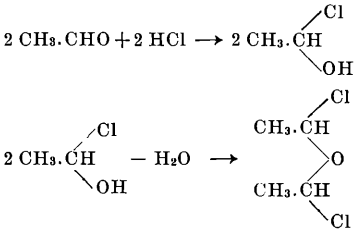
[17] Das auch von Freundler bei der Zersetzung des Tetrabrombutyraldehydes gefundene Bromäthyl dürfte durch Einwirkung des unter den Versuchsbedingungen sich leicht abspaltenden Bromwasserstoffes aus dem Äthylalkohol entstehen.

[18] Wurtz, Frapolli, Liebigs Ann. *108*, S. 226; Schiff, Z. f. Chemie 1870, S. 74; Bachmann, Liebigs Ann. *218*, S. 33; Geuther, Rübencamp, Liebigs Ann. *225*, S. 269 Anm.; Claus, Trainer, Ber. D. ch. G. *19*, S. 3004.

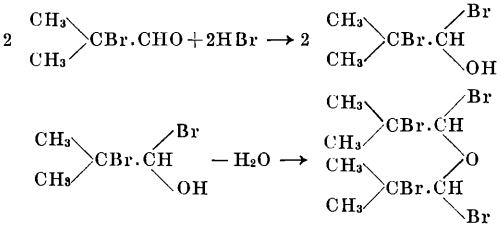
[19] Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 324, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, S. 324.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zu symmetrisch halogenierten Äthern führt die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Aldehyde allein; von Lieben[20] wird folgende Umwandlung beschrieben:



Da bei Eintritt jedes Bromatoms in ein Aldehydmolekül in unserem Falle ein Molekül Bromwasserstoffsäure gebildet wird, ist das rohe Reaktionsgemisch mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, die nach den Versuchsergebnissen nur bei tiefen Temperaturen ohne Einwirkung auf die gebromten Aldehyde bleibt. Läßt man die Temperatur ansteigen, so tritt die oben für unhalogenierte Aldehyde beschriebene Reaktion ein:



und erklärt so zwanglos die Entstehung eines Körpers von der von uns auch nach seinem chemischen Verhalten angenommenen Konstitution. Mit seiner Bruttoformel $C_8H_{14}OBr_4$ steht nunmehr auch das seinerzeit gefundene Molekulargewicht 389 bzw. 403 in besserer Übereinstimmung (berechnet 445·8). Die Zahlen der Elementaranalyse lassen sich ebenfalls noch in Einklang bringen:

Ber.: C 21·53, H 3·17, Br 71·71%
Gef.: C 21·87, H 2·93, Br 72·80%,

so daß wir wohl die Konstitution dieses aus Isobutyraldehyd entstehenden hochbromierten Produktes mit großer Wahrscheinlichkeit nach unserer Formel annehmen dürfen[21].

---

[20] Lieben, Liebigs Ann. *106*, S. 336; Geuther, Cartmell, Liebigs Ann. *112*, S. 13; Kessel, Liebigs Ann. *175*, S. 44; Hanriot, Ann. chim. (5) *25*, S. 220; Geuther, Laatsch, Liebigs Ann. *218*, S. 13.

[21] Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von der inzwischen erschienenen Abhandlung von Harold Hibbert, St. Z. Perry und K. A. Taylor (Journ. Amer. Chem. Soc. *51*, 1929, S. 1551, referiert im Chem. Centr. vom 17. Juli 1929). Diese Autoren kommen für den Freundlerschen Tetrabrombutyraldehyd zu einer analogen Konstitution eines α, α', β, β'-Tetrabromdiäthyläthers. Wir erblicken darin einen neuerlichen Beweis für unsere Annahme, daß bei Bromierungen bei höherer Temperatur die Bildung halogenierter Äther in den Vordergrund tritt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Dworzak Rudolf, Prodinger Wilhelm

Artikel/Article: Über Bromierungsprodukte des Isobutyraldehyds. 588-595