

Über das Verhalten des Diäthyläthers bei Bromierungen.

(Eine neue Synthese von Dibromacetaldehyddiäthylacetal.)

Von

K. Kratzl und K. Schubert.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Äther wird häufig für Bromierungen als inertes Lösungsmittel empfohlen und verwendet¹. Die gute Löslichkeit der zu bromierenden Produkte und die große Flüchtigkeit des Äthers läßt ihn oft als angebrachter erscheinen als z. B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Wir berichteten kürzlich² über eine merkwürdige Spaltung des Diäthyläthers bei Bromierungsreaktionen. Wir haben seither die Literatur genau durchgesehen und konnten feststellen, daß die meisten Autoren bei Bromierungen in Äther eine gewisse Vorsicht walten ließen, obwohl über die Reaktionsfähigkeit des Stoffes unter diesen Bedingungen nichts bekannt war. In vielen Fällen wurden aber auch Nebenprodukte erhalten³, deren Natur nicht ermittelt werden konnte. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir die Reaktion des Äthers mit Brom in Anwesenheit und Abwesenheit von Verdünnungsmitteln näher studiert.

Bromsubstitution tritt nach den bisherigen Erfahrungen nur in Anwesenheit von bestimmten anderen Substanzen ein. So erhält man aus Brom, Äther und Wasser im Sonnenlicht Monobromacetaldehyd⁴; wenn man Äther mit Brom und Schwefel kocht, entsteht Dibromacetaldehyd⁵. Auch Bromal wurde beobachtet, doch konnte *Schützenberger* dieses aus Äthertribromid nur durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen

¹ *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, S. 968, und Bd. III, S. 1134. Leipzig: Georg Thieme-Verlag. 1930.

² *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 437 (1949).

³ *Z. B. G. Aulin-Erdtman*, Svensk kem. Tidskr. **55**, 116 (1943).

⁴ *Ch. Manguin*, C. R. Acad. Sci. Paris **147**, 747 (1908).

⁵ *N. Genvresse*, Bull. Soc. chim. France (3) **11**, 888 (1894).

Rohr erhalten⁶. Alle diese Produkte wurden unter verhältnismäßig drastischen Bedingungen gewonnen. Obwohl wir bei unseren Bromierungsreaktionen zum Teil bei 30 bis 40° und in großer Verdünnung mit Chloroform (1 : 6) gearbeitet haben, traten nicht nur die bisher beschriebenen Spaltprodukte auf, sondern es bildete sich außerdem, und zwar als Hauptmenge das *Dibromacetaldehyddiäthylacetal*.

Da nach *Manguin*⁴ für die Bildung von Monobromacetaldehyd aus Äther und Brom die Anwesenheit von Wasser wesentlich ist, untersuchten wir zunächst, ob auch in unserem Fall Wasser für die Spaltung erforderlich ist. Dies ist *nicht* der Fall, denn auch absoluter Äther in absolutem Chloroform wird durch trockenes Brom leicht aufgespalten. Hingegen sind Temperatur und Lösungsmittel von großem Einfluß. Arbeitet man bei der Siedetemperatur des Chloroforms oder des Tetrachlorkohlenstoffs, so tritt rasch unter starker HBr-Entwicklung Substitution ein. Der Siedepunkt zeigt bei der Vakuumdestillation des Rohproduktes (mit *Widmer*-Spirale) bei 60° einen Haltepunkt. Diese Fraktion wurde auf Tribromacetaldehyd in der früher beschriebenen Weise untersucht und das Bromal in Form des kristallisierten Hydrats oder als Toluolderivat⁷ bzw. als Urethanderivat⁸ identifiziert.

Die Hauptfraktion ging bei 95 bis 110° bzw. 98 bis 105° über und zeigte Aldehydreaktionen. Aus den Reaktionen und dem Siedepunkt ging hervor, daß die Aldehydgruppe nicht frei, sondern acetalisiert vorliegt. Die Aldehydkomponente wurde durch Kochen mit wäßriger Dimedonlösung in Form des halogenfreien Dimedonderivates (Schmp. 232 bis 234°) als Dibromacetaldehyd identifiziert⁹, während für die Alkoholkomponente ein möglichst einfacher, qualitativer Nachweis¹⁰ ausgearbeitet wurde. Darnach wurde der Alkoholrest nach der Verseifung mit HJ als Thiuroniumpikrat identifiziert. Die quantitative *Zeisel*sche Alkoxybestimmung ergab zwei Äthylgruppen auf eine Dibromacetaldehydgruppe, so daß, wie auch die Analyse ergab, die Hauptreaktion die Bildung des Dibromacetaldehyddiäthylacetals (DBAA) ist. Aus 52 ccm Äther erhält man 38 g DBAA. Die Ausbeute beträgt also 55%, berechnet auf: 2 Äther → 1 Acetal oder 80% für 3 Äther → 1 Acetal. Der im experimentellen Teil angegebene Weg ist somit die einfachste präparative Darstellung dieses Körpers, der bisher nach der Methode von *R. Dworzak*

⁶ *P. Schützenberger*, C. R. Acad. Sci. Paris **75**, 1511 (1872); *Liebigs Ann. Chem.* **167**, 86 (1873).

⁷ *K. Brand* und *G. Wendel*, J. prakt. Chem. **115**, 347 (1927).

⁸ *C. Bischoff*, Ber. deutsch. chem. Ges. **7**, 632 (1874).

⁹ *K. Kratzl*, Ch. Heck-Bleckmann und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 271 (1949).

¹⁰ Siehe folgende Arbeit.

durch Bromieren von Paraldehyd und Acetalisieren mit absolutem Alkohol gewonnen werden konnte¹¹.

Unsere Methode hat gegenüber der erwähnten den Vorteil, daß sie bei weitem nicht so zeitraubend ist wie jene und eine größere Ausbeute ergibt.

Destilliert man das als Lösungsmittel verwendete Chloroform im Vakuum ab und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 10 bis 15° steigt, so verläuft die Reaktion bedeutend langsamer; es können bei der anschließenden Vakuumdestillation bei 30° (Bad) noch kristalline Oxoniumbromide (Tribromid) in der gekühlten Vorlage erhalten werden, doch setzen sich diese schon bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur unter Substitution und Spaltung zu Aldehyden um. Es erscheint bemerkenswert, daß unter denselben Bedingungen Alkohol weniger reaktionsfähig als Äther ist. Es treten zwar Bromierungsprodukte auf, doch konnten mit den angegebenen Methoden weder die hier gefundenen bromierten Aldehyde noch das Acetal nachgewiesen werden.

Außer der Temperatur hat auch das Lösungsmittel einen starken Einfluß auf den Reaktionsablauf. Bromiert man Äther ohne Chloroform, so entsteht als Hauptprodukt Bromal, während kein DBAA gebildet wird. In diesem Fall gelingt es, auch das bei der Reaktion entstehende

Äthylbromid zu fassen und als Thiuroniumpikrat¹² zu bestimmen, sowie den Äthylalkohol als Benzoesäure-ester und den ebenfalls als Zwischenprodukt auftretenden Acetaldehyd als Dimedonanhydrid nachzuweisen. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel hat einen ähnlichen Einfluß wie Chloroform; es sind nur graduelle Unterschiede feststellbar.

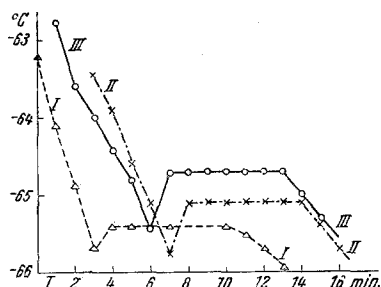


Abb. 1. I = Käufliches Chloroform: Schmp. — 65,4°

II = Käufliches Chloroform nach Reinigung: Schmp. — 65,1°

III = Gebrauchtes Chloroform nach Reinigung: Schmp. — 64,7.

üblichen Laboratoriumsmethode durch Schütteln mit Wasser, konz. H_2SO_4 , Wasser, konz. NH_3 , Wasser, verd. H_2SO_4 und Na_2CO_3 -Lösung, trocknet es dann über K_2CO_3 und über P_2O_5 und fraktioniert an einer 50-cm-Füllkörperkolonne, so zeigt dieses Produkt die in Abb. 1 angegebene Schmelzkurve (Kurve III)¹³.

¹¹ R. Dworzak, Mh. Chem. 46, 255 (1925).

¹² E. L. Brown und N. Campbell, J. chem. Soc. London 1937, 1966. — W. J. Levy und N. Campbell, ibid. 1939, 1442.

¹³ Herrn Dr. H. Tschamler danken wir auch an dieser Stelle für die Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme.

Die Depression gegenüber schmelzpunktreinem Chloroform (Schmp. — 63,5 bis — 63,7°) beträgt 1° und entspricht anscheinend den im organischen Laboratorium für Lösungsmittel üblichen Reinheitsanforderungen. Bei einer entsprechenden Probe ist ein beträchtlicher Unterschied in den Brechungsindizes gegenüber frischem Chloroform festzustellen.

	n_D^{20}
Literatur ¹⁴	1,44621 und 1,44671
Reines Chloroform	1,44631
Aufgearbeitetes Chloroform .	1,44191

Dieses Chloroform (Kurve III) gibt nun, wenn es erneut mit Brom behandelt wird, auch ohne Äther bromierte Aldehyde und Acetale. Es muß also bei der ersten Bromierung noch ein Körper gebildet worden sein, der bei der Destillation mit dem Chloroform übergeht und durch alle angewendeten Reinigungsmethoden nicht entfernt wird. Das käufliche CHCl_3 gibt im gereinigten Zustand (Kurve II), obwohl es scheinbar mehr verunreinigt ist, natürlich keinerlei Aldehyde bei einer Bromierung.

Reaktionsmechanismus.

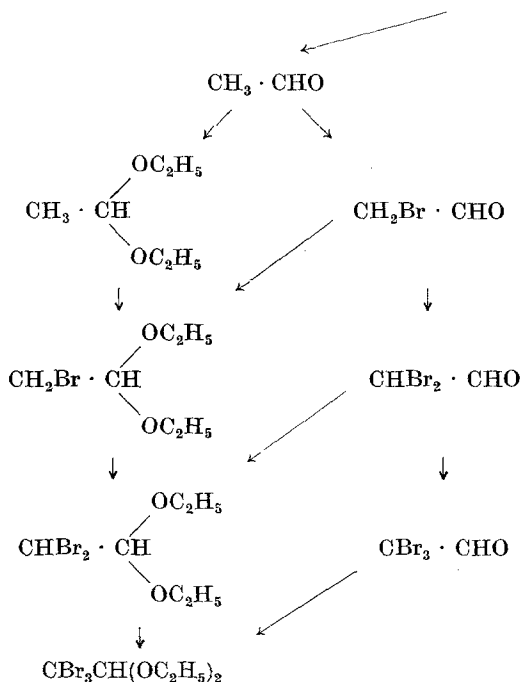
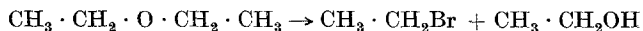
Betrachten wir die in dieser Arbeit identifizierten Produkte bei der Bromierung des Diäthyläthers mit und ohne Verdünnungsmittel: Äther-Bromide, Alkohol, Äthylbromid, Acetaldehyd, Dibromacetaldehyd, Bromal und DBAA, so erscheint eine Diskussion des Reaktionsmechanismus recht schwierig, weil die Spaltprodukte aus den einzelnen Versuchen zwar in reproduzierbarer Menge auftreten, aber keineswegs quantitativ erfaßt werden können. Die quantitative Erfassung scheitert an methodischen Schwierigkeiten, und zwar nicht nur wegen der engen Siedeintervalle der Bromierungsprodukte, sondern auch infolge der dauernden Veränderungen, die einige von ihnen während der Aufarbeitung durch eine HBr-Abspaltung erleiden.

Trotzdem läßt sich auf Grund des Auftretens der verschiedenen Bromierungsprodukte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel sowie auf Grund des Verhaltens der entsprechenden Zwischenprodukte (Alkohol bzw. Acetal) eine mögliche und wahrscheinliche Reaktionsfolge diskutieren.

Es waren folgende Reaktionsmechanismen in Betracht zu ziehen und zwischen ihnen durch entsprechend angestellte Versuche zu unterscheiden:

I. Spaltung des Äthers durch Bromwasserstoff in Äthylbromid und Alkohol, wobei für die Herkunft des HBr, der die Reaktion startet, eine Nebenreaktion, z. B. Bromierung des Äthers zu α -Bromäther, angenommen werden müßte. Für die weiteren Ätherspaltungen würden im Verlauf der Reaktion genügende Mengen HBr gebildet werden. Der so gebildete Alkohol könnte dann zum Acetaldehyd oxydiert werden, der dann entweder in Abwesenheit des Lösungsmittels bromiert wird oder in Anwesenheit des Lösungsmittels mit überschüssigem Alkohol zum Acetal zusammentritt. Formelmäßig würde diese Reaktion folgendermaßen aussehen.

¹⁴ *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag.



II. Als zweite Möglichkeit ist die Bromierung des Äthers zu α -Bromäther anzusehen, welcher mit Alkohol (der von der Spaltung eines zweiten Moleküls Äther in Alkohol und Äthylbromid stammt) unter HBr-Abspaltung und Bildung von Acetaldehyd-Diäthylacetal reagiert; letzteres wird entweder in Anwesenheit des Lösungsmittels bromiert oder in Abwesenheit des Lösungsmittels gleichzeitig von HBr in die einfachen bromierten Aldehyde gespalten. (Formeln siehe S. 993.)

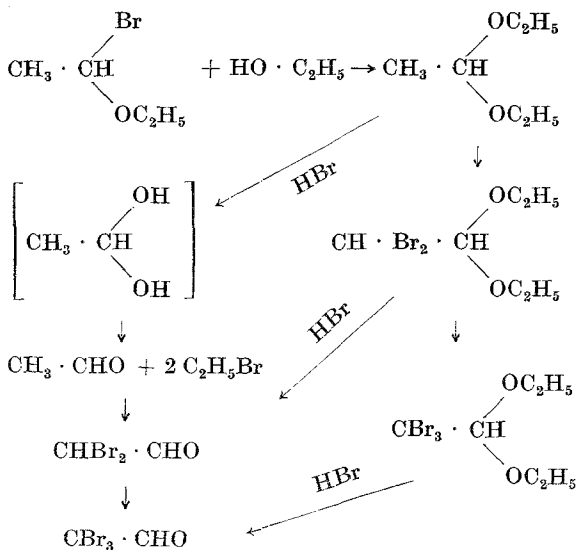
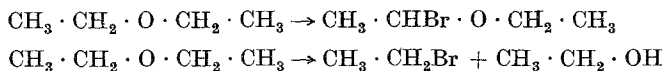
In beide, oben angeführte Reaktionsschemen läßt sich auch die primäre Bildung von Ätherbromiden einbauen. Während sie aber bei I für die weitere Reaktion mehr oder weniger bedeutungslos wäre — denn die Ätherbromide müßten wieder bei erhöhter Temperatur in Brom und gewöhnlichen Äther dissoziieren —, kann man sich bei II vorstellen, daß diese Bromide einen Einfluß auf den weiteren Reaktionsablauf nehmen¹⁵.

Es mußte also versucht werden, auf experimentellem Wege zwischen I und II zu entscheiden, was auf folgender Grundlage möglich war:

Nach I ist das primäre Reaktionsprodukt der Alkohol, der nach Oxydation zum Aldehyd das Acetal gibt. Die Reaktionsfolge ist demnach: Alkohol $\rightarrow$ Aldehyd $\rightarrow$ Acetal.

Nach II dagegen ist das Primärprodukt das Acetal, das sekundär zum Aldehyd gespalten wird, also: Acetal $\rightarrow$ Aldehyd.

¹⁵ Betreffe Formulierung dieser Reaktion als Kationotropie siehe Dissertation K. Schubert, Universität Wien, 1950.



Es wurde nun untersucht, ob Alkohol bei der Bromierung unter den Bedingungen der Ätherbromierung ebenfalls Acetale gibt. Dies ist jedoch nach den unten näher beschriebenen Versuchen nicht der Fall. Auch wenn der Alkohol — in Nachbildung der langsamen Entstehung bei der Ätherbromierung — zur Chloroform-Bromlösung zugetropft wird, ist das Ergebnis negativ. Es wurden unter diesen Bedingungen nicht nur keine Acetale gebildet, sondern nicht einmal die freien Di- und Tribromacetaldehyde.

Somit war der Reaktionsweg I: Alkohol $\rightarrow$ Acetal unwahrscheinlich. Es war nun zu untersuchen, ob der Weg: Acetal $\rightarrow$ Aldehyd experimentell verifizierbar ist. Dabei wurde ohne Chloroformverdünnung gearbeitet, da ja auch bei der Ätherbromierung die freien Aldehyde nur beim Arbeiten ohne Lösungsmittel in nennenswerter Menge entstehen, also die angenommene Spaltung nur in diesem Fall eintritt.

Die Versuche zeigten, daß diese Spaltung tatsächlich eintritt, und zwar nur in Abwesenheit von Chloroform. Arbeitet man hingegen mit Chloroform, so wird das Acetal nur bromiert, aber nicht gespalten, wodurch Reaktionsweg II als der wahrscheinlichere betrachtet werden kann. Zusammenfassend läßt sich folgende Vermutung für den Reaktionsweg gemäß Schema II aufstellen:

Äther $\rightarrow$ Ätheroxoniumbromid $\rightarrow$ Zerfall unter Substitution in Bromäther, Reaktion mit Alkohol (aus der HBr-Spaltung des Äthers) unter Bildung des Acetals. Dabei wird HBr frei. Beim Arbeiten in Chloroform

tritt nun als Hauptreaktion Bromierung des Acetals ein, während in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels die Acetale infolge der größeren Br- und HBr-Konzentration gespalten werden und bromierte freie Aldehyde entstehen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Dibromacetaldehyddiäthylacetal, $\text{CHBr}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Zu einer Lösung von 80 g Brom in 300 ccm Chloroform, welche sich in einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler versehenen $\frac{3}{4}$ -l.-Kolben (Schliff) befindet, werden rasch 52 ccm Äther zufließen gelassen. Das Chloroform wird sofort bei Normaldruck am Wasserbad abdestilliert, wobei nur in der allerersten Zeit geringe Mengen Brom mit übergehen.

Das Rohprodukt wird sorgfältigst im Fraktionierkolben mit Widmer-Spirale im Vak. fraktioniert, wobei nach einem geringen Vorlauf von Bromal die Hauptmenge zwischen 95 bis 110°/11 mm destilliert. Nach einer zweiten Fraktionierung geht das Dibromacetaldehyddiäthylacetal bei 98 bis 105° über. Ausbeute: 38 g = 55% d. Th. unter der Annahme des Reaktionsweges II.

Das abdestillierte Chloroform wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Schicht auf *Acetaldehyd* untersucht.

Die Chloroformschicht wurde nach der üblichen Methode durch Schütteln mit Wasser, konz. H_2SO_4 , Wasser, konz. NH_3 , Wasser, verd. H_2SO_4 und Na_2CO_3 -Lösung gereinigt und nach Trocknung mit K_2CO_3 über P_2O_5 fraktioniert.

Bromierung des aufgearbeiteten Chloroforms mit 20 g Brom ohne neuerlichen Ätherzusatz. Es wurden erhalten 6,3 g eines Gemisches von Bromacetal und Bromal und 0,5 g DBAA.

Bei den Versuchen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde stets alkohol-, aldehyd- und peroxydfreier p. a. Äther verwendet; das angewandte Chloroform wurde nach *Bernhauer*¹⁶ von Alkohol befreit. Auch der bei einigen Versuchen benützte Tetrachlorkohlenstoff wurde nach *Bernhauer* gereinigt.

Bei der Bromierung des Äthers mit vollkommen trockenen Reagenzien (Äther über Na destilliert, Chloroform über P_2O_5 destilliert, Brom mit H_2SO_4 geschüttelt) zeigten sich gegenüber den mit normalen, nicht extra getrockneten Reagenzien erhaltenen Verhältnissen keine Unterschiede.

Bromierung bei 10°. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde das Chloroform im Vak. bei Zimmertemp. abdestilliert. Bei der Vakuumdestillation des Rohproduktes gingen 16,3 g bei 30°/14 mm über, die in der gekühlten Vorlage erstarrten und bei zirka 18° schmolzen (Ätherbromid). 23,3 g destillierten zwischen 95 und 105° (DBAA). Ausbeute an Acetal: 35,5%.

Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff ergab keine Unterschiede gegenüber der Bromierung in Chloroform.

Bromierung ohne Lösungsmittel. 52 ccm Äther und 80 g Brom wurden gemischt und unter Normaldruck fraktioniert. Dabei konnten aus der Fraktion von 31 bis 70° 22 g Äthylbromid gewonnen werden. Zwischen 70 und 90° destillierten geringe Mengen Alkohol über; bei 58 bis 59,5°/11 mm wurden 27 g Bromal = 30% d. Th. erhalten.

Bromierung von Alkohol. 300 ccm Chloroform, 29 ccm Alkohol (entsprechend 52 ccm Äther), 80 g Brom wurden unter gleichen Arbeitsbedingun-

¹⁶ K. Bernhauer, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik, 3. und 4. Aufl., S. 49. Wien: Springer-Verlag. 1944.

gen wie bei der Ätherbromierung behandelt. Es wurden keine Produkte der Ätherbromierung erhalten, auch dann nicht, wenn der Alkohol langsam zutropft wurde.

Bromierung von Acetaldehyddiäthylacetal ohne Chloroform. 20 g Acetal, 54 g Brom. Erhalten wurden 11,8 g Dibromaldehyd = 33% d. Th. und 13,1 g DBAA = 28% d. Th. 20 g Acetal und 80 g Brom ergaben 26 g Bromal = 56% d. Th.

Bromierung von Acetaldehyddiäthylacetal mit Chloroform. 300 g Chloroform, 80 g Brom und 20 g Acetal. Es wurden ein Gemisch von Di- und Tribromacetaldehyddiäthylacetal und keine nennenswerten Mengen freier Aldehyde erhalten.

Nachweise.

Acetaldehyd. a) Als Acetaldehyddimedonanhydrid: Die HBr-saure Lösung wurde mit einer wäßr. Lösung von Dimedon versetzt und über Nacht stehen gelassen. Schmp. 139°.

b) Als Acetaldehyddimedon: Die saure Lösung wurde zuerst genau neutralisiert und dann mit Dimedonlösung versetzt. Schmp. 174°.

Dibromacetaldehyd. a) Einige Tropfen wurden mit 50 ccm Dimedonlösung 1 Std. gekocht. Schmp. 234°.

b) Als Hydrat, das sich beim Stehen an feuchter Luft bildet.

Bromal. a) Als Hydrat durch Stehen an feuchter Luft.

b) Als Toluolderivat⁷.

c) Als Urethanderivat: Geschmolzenes Bromalhydrat wurde mit etwa äquival. Menge Urethan vermischt und mit konz. HCl versetzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt. Schmp. 131°.

DBAA. Aldehydkomponente durch Kochen mit Dimedonlösung, Alkoxyd nach K. Kratzl und K. Osterberger¹⁰ oder durch Verseifen mit verd. H₂SO₄ und Nachweis des Alkohols als Benzoesäureester.

Äthylalkohol. Mit Benzoylchlorid als Benzoesäureester. Sdp. 212°.

Äthylbromid. Als Äthylthiuroniumpikrat¹² durch 1stünd. Kochen mit Thioharnstoff in Alkohol und Versetzen der heißen Lösung mit Pikrinsäure. Schmp. 186°.

Zusammenfassung.

Da Äther bei Bromierungen häufig Verwendung findet, wurde die Reaktion dieses Lösungsmittels mit Brom in Anwesenheit und Abwesenheit von Verdünnungsmitteln untersucht.

In einem Gemisch Äther : Chloroform = 1 : 6 wird der Äther bei 40° zu etwa 55% in Dibromacetaldehyddiäthylacetal (DBAA) umgewandelt.

Diese Methode ist damit die beste und einfachste präparative Darstellung dieses Körpers, da z. B. aus 37 g Äther dieselbe Menge an DBAA erhalten wird. Ohne Verdünnungsmittel tritt aber hauptsächlich Spaltung in bromierte Acetaldehyde (Di- und Tribromacetaldehyd) ein, bei Bedingungen, unter welchen eine solche nach den bisherigen Erfahrungen kaum anzunehmen war.

Ein möglicher Reaktionsverlauf wird diskutiert.

Auf Grund dieser Versuche ist Äther als Lösungsmittel für Bromierungen nur in besonderen Ausnahmefällen (molare Mengen der Reaktionspartner, kristallisierte und schwerlösliche Bromierungsprodukte, besondere Reaktionsfähigkeit der zu bromierenden Stoffe) zu empfehlen.