Gleichzeitige Reduktion und Oxydation;

von

Arthur Kötz.

(Zweite Abhandlung.)¹⁾

Die Spaltungserscheinungen bei Trichlormethyl- R-carbinolen;

von

A. Kötz und C. Diebel.

Für Verbindungen des Typus $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{R}$, wie z. B.
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Trichlormethyl-phenyl-carbinol;
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$, Trichlormethyl-cyan-carbinol (Chloral-
 cyanhydrin);
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, Trichlormethyl-carbiminoxalkyl-car-
 binol (Trichlormilchsäureiminoäther);
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, Trichlormethyl-carboxalkyl-carbinol
 (Trichlormilchsäureester);
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$, Trichlormethyl-amino-carbinol (Chloral-
 ammoniak);
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OH}$, Trichlormethyl-oxy-carbinol (Chloral-
 hydrat); usf.

kommen als gleichzeitige Reduktions- und Oxydations-
 vorgänge sowohl

unter dem Einfluß von Wärme bei verschiedenen Drucken
 wie bei der Einwirkung von tertiären Aminen
 drei Zerfallerscheinungen in Betracht:

A. die Chloralabspaltung,

als reversibler Vorgang des Aufbaues von Trichlormethyl-
 R-carbinolen aus Chloral + Hydroverbindungen, wie z. B.

¹⁾ Erste Abhandlung: dies. Journ. [2] 88, 531 (1913).

B. die Chloroformabspaltung,

als Umkehr der Bildung von Trichlormethyl-R-carbinolen, z. B. aus Chloroform + Aldehyden,

C. die Chlorwasserstoffabspaltung,

wie z. B. die Bildung von Dichloracetophenon aus Trichlormethylphenylcarbinol,

Beim Hinzutreten des Wassers als dritten Wirkungsmittels ist — infolge des Vorhandenseins einer geringeren oder größeren Anzahl von Hydroxylionen — mit der Nebenerscheinung

D. der C/Cl-Hydrolyse,

zu rechnen, einem Reaktionsverlaufe, der bei der Einwirkung von Laugen auf Trichlormethyl-R-carbinole ganz in den Vordergrund treten kann:

Unsere Versuche bezweckten 1. den Einfluß der verschiedenen Gruppen R (z. B. $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, $-\text{NH}_2$) auf die Richtung und Geschwindigkeit des Verlaufes im Sinne der unter A—D aufgeführten Gesichtspunkte festzustellen und 2. in dem „Chlorwasserstoffabspaltungs“-vorgang einen Weg zur Gewinnung einheitlicher Dichlormethylketonverbindungen (bzw. monohalogenisierter und halogenfreier) auszubauen und ihn für die Bildung von bisher unbekannter Iminoäther der α -Ketocarbonsäuren gangbar zu machen:

Theoretische Überlegungen lassen erkennen, daß ein Seitenweg von den Äthern bzw. Estern der Carbinole ausgehend zu halogenhaltigen oder -freien Ketenderivaten führen kann:

Die Hereinziehung der Äther und Ester sollte auch Aufschluß über die Frage geben, ob das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe oder das an das Kohlenstoffatom direkt gebundene für die Bildung des Chlorwasserstoffs in Betracht kommt:

Trichlormethyl-phenyl-carbinol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Trichlormethylphenylcarbinol bleibt beim Erhitzen in der Bombe auf 120° — 125° unverändert, geht im Vakuum unzersetzt über und zeigt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck die „Chlorwasserstoffabspaltung“ $\rightarrow \text{ClH} + \text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ unter Bildung von Dichloracetophenon.

Triäthylamin führte zur „Chloroformabspaltung“ $\rightarrow \text{CCl}_3\text{H} + \text{OHC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und Bildung von Benzaldehyd.

Zehnprozentige Kalilauge gibt nach Jocić¹⁾ sowohl die „Chloroformabspaltung“ wie die „C/Cl-Hydrolyse“, die zu Mandelsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, führt.

Trichlormethyl-cyan-carbinol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CN}$.

Bei dem Chloralcyanhydrin ist die Beantwortung der interessierenden Fragen in der ersten Abhandlung gegeben:

Bei der Destillation im Vakuum geht es unzersetzt über, unter gewöhnlichem Druck tritt die „Chloralabspaltung“, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{HCN}$, auf; tertiäre Amine bewirken die „Chlorwasserstoffabspaltung“, $\text{ClH} + \text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$, wäßrige

¹⁾ Chem. Centr. 1897, I, S. 1014.

Basenlösungen zeigen dieselbe Erscheinung (die hier allerdings bis zur Bildung von Dichloressigsäure und Blausäure weiter führt: $\text{CCl}_2\text{H.CO.CN} + \text{HOH} \rightarrow \text{CCl}_2\text{H.COOH} + \text{HCN}$), und nebenher in geringem Maße die Chloralabspaltung, die das Auftreten von Chloroform und Ameisensäure zur Folge hat.

Trichlormethyl-cyan-[acetyl]carbinol,
 $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{O.CO.CH}_3).\text{CN}$.

Das Acetylchloralcyanhydrin, das bei der Destillation im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck unzersetzt übergeht, interessierte in bezug auf sein Verhalten zu Triäthylamin, da aus seinem Verhalten ein Schluß gezogen werden konnte, ob bei dem Übergang des Chloralcyanhydrins in Dichloracetylcyanid, $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CN} \rightarrow \text{ClH} + \text{CCl}_2\text{H.CO.CN}$, das Wasserstoff am $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ oder das des Hydroxyls zur Bildung des Chlorwasserstoffes diene.

Tertiäre Amine führten zur „Chlorwasserstoffabspaltung“, $\text{ClH} + \text{CCl}_2.\text{C}(\text{O.CO.CH}_3).\text{CN}$. Hieraus dürfte hervorgehen, daß für die Chlorwasserstoffbildung aus Chloralcyanhydrin das durch die reaktivierende Cyangruppe induzierte Wasserstoffatom am $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ in Betracht kommt.

Das entstehende Acetyldichlor-1-1-oxy-2-cyan-2-äthylen ist als Abkömmling des Cyanhydrins vom Dichlorketen von Interesse und wird zurzeit von Herrn stud. Herm. Rathert näher untersucht.

Trichlormethyl-carbiminoxalkyl-carbinol,
 $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{:NH}).(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Bei dem aus dem Chloralcyanhydrin über den salzsauren Trichlormilchsäureiminoäther gewonnenen Iminoäther interessierte vor allem die Frage, ob die Carbimgruppe, —C:NH , hier die Rolle einer reaktivierenden Gruppe spielt. Die „Chlorwasserstoffabspaltung“, $\text{ClH} + \text{CCl}_2\text{H.CO.C}(\text{NH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, würde zu einer neuen Klasse von Körpern, den Iminoäthern der α -Ketosauren führen; ihre Bildung aus deren Cyaniden mittels Chlorwasserstoff und Alkohol ist wegen der Ausweich-

reaktion, die zu Estern und Blausäure im Sinne der Formelbilder

führt, nicht möglich.

Die Verwandtschaft der Iminoäther zu Chlorwasserstoff ließ im Sinne folgender Gleichungen:

eine intramolekulare Umlagerung von β -Trichlor- α -oxysäureiminoäther in salzsaure β -Dichlor- α -ketosäureiminoäther erwarten, die möglicherweise noch bis zur Bildung von Chloräthyl und β -Dichlor- α -ketosäureamid führen konnte:

Der freie Iminoäther der Trichlormilchsäure erfüllte diese Voraussetzungen nicht. Bei der Einwirkung von Wärme verharzte er und zeigte den Geruch nach Cyanwasserstoff und Alkohol. Da der Rückstand die Isonitrilreaktion mit Alkali und Anilin zeigte, dürfte die Erscheinung der „Chloralabspaltung“ vorgelegen haben:

Die Versuche, mittels Triäthylamin aus dem Trichlormilchsäureiminoäther Chlorwasserstoff abzuspalten, gelangen nicht. Er zeigte sich beständig. Der Schluß, daß hier der Carbingruppe — im Gegensatz zur Cyangruppe — nicht mehr die hinreichende reaktivierende Kraft innewohnt, dürfte demnach gerechtfertigt sein.

Aus dem salzsauren Trichlormilchsäureiminoäther erhielten wir durch Erwärmen mit Wasser Trichlormilchsäureester:

Da dieser nach Untersuchungen von Pinner¹⁾ beim Behandeln mit zehnprozent. Natronlauge durch die C/Cl-

¹⁾ Ber. 18, 753 (1885).

Hydrolyse in Tartronsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, übergeht, ist die Frage nach der Einwirkung von Hydroxylionen enthaltenden Lösungen auf Trichlormilchsäureiminoäther gelöst.

Trichlormethyl-carboxyl-carbinol,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Im Anschluß an die Beobachtungen¹⁾ über das Verhalten von Trichlormilchsäure und ihren Derivaten sei erwähnt, daß die Trichlormilchsäure und in erhöhtem Maße ihr Natriumsalz bei der Destillation die „Chlorwasserabspaltung“ zeigen:

(Darstellungsweise für Dichloracetaldehyd).

Die Acetyltrichlormilchsäure gab mit Triäthylamin die „Chlorwasserstoffabspaltung“:

Trichlormethyl-carboxäthyl-carbinol,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der Trichlormilchsäureester zeigte bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zum Teil Abspaltung von Chlorwasserstoff, doch konnte Dichlorbrenztraubensäureester — der bei der Einwirkung von Triäthylamin¹⁾ bequem zu erhalten war — nicht isoliert werden.

Trichlormethyl-carboxäthyl-[äthyl]carbinol,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Nach Versuchen von Herrn stud. Rathert gibt der Äthylätherester der Trichlormilchsäure bei der Einwirkung von Triäthylamin die „Chlorwasserstoffabspaltung“ unter Bildung eines Dichlorketenabkömmlinges:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 538 (1913).

Übersicht.

A. $\text{CCl}_3\text{-CHO}$ - Abspaltung	B. CCl_3H - Abspaltung	C. ClH - Abspaltung	D. C/Cl -Hydrolyse
--	---	---------------------------------	-----------------------------

1. beim Erhitzen von:

Chloralecyan- hydrin, Trichlormilch- säureimino- äther.	Trichlormethyl- phenylcarbinol, Trichlormilchsäure, Trichlormilchsäu- rem Natrium.
---	--

2. bei Einwirkung von Triäthylamin auf:

Trichlormethyl- phenylcarbinol.	Chloralecyanhydrin, Acetylchloralecyan- hydrin, Trichlormilchsäure, Trichlormilchsäure- ester, Acetyltrichlor- milchsäure Äthylätherester der Trichlormilch- säure.
------------------------------------	---

3. bei Einwirkung von Laugen auf:

Chloralecyan- hydrin, Trichlormilch- säure.	Trichlormethyl- phenylcarbinol.	Chloralecyanhydrin, Trichlormilchsäure.	Trichlormethyl- phenylcarbinol, Trichlormilchsäure- iminoäther, Trichlormilchsäure- ester.
--	------------------------------------	--	---

Experimenteller Teil.

Erhitzen von Trichlormethylphenylcarbinol
im CO_2 -Strom.

a) 4,7 g Carbinol wurden im CO_2 -Strom erhitzt. Es wurde ein Kolben mit hochangesetztem Kühlrohr gewählt, und die Temperatur eine Stunde lang bei 75° gehalten. Es ging Chlorwasserstoff über; in der vorgelegten Silbernitratlösung wurde beinahe die für 1 Mol. HCl berechnete Menge Silberchlorid konstatiert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab eine Fraktion von 135° — 136° bei 16 mm, die nach zweimaliger Rektifikation analysiert wurde. Durch die Analyse wurde nur die Anwesenheit von Ausgangsmaterial festgestellt.

304 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

0,2750 g gaben 0,4271 g CO_2 und 0,0748 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}_3$:	Gef.:	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{OCl}_2$:
C 42,59	42,36	50,80 %
H 3,14	3,04	3,21 „

b) Es wurden dreimal nacheinander je 10 g Carbinol in CO_2 -Atmosphäre unter Vorlage von salpetersaurem Silbernitrat erhitzt; das erste Mal 2 Stunden lang, die beiden anderen Male je eine Stunde lang. Im vorgelegten Silbernitrat hatten sich die für 1 Mol. HCl zu erwartenden Mengen Silberchlorid abgeschieden. Es konnte also Dichloracetophenon vorliegen, dessen Siedepunkt nach Beilsteins Handbuch¹⁾ bei $143^\circ/25$ mm und bei 247° – 248° (u. Zers.) bei Atmosphärendruck liegt. Die Fraktionen der Vakuumdestillation (132° – 138° , 13–14 mm) der Kolbenrückstände wurden vereinigt und mit Semicarbazid angesetzt; es schied sich jedoch kein Semicarbazon aus.

c) Es wurden 10 g Carbinol im CO_2 -Strom der Einwirkung von Wärme bei gewöhnlichem Druck unterworfen; die Temperatur wurde während einer halben Stunde allmählich bis auf 75° – 80° gesteigert. Der Kolbeninhalt wurde alsdann gleich im Vakuum destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten:

1. eine von 130° – 136° bei 14–15 mm in einer Menge von ca. 1,5 g.
2. eine von 140° – 160° bei 14 mm.

Die 1. Fraktion wurde mit je gleicher Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, die in möglichst wenig Wasser gelöst waren, unter Zugabe von wenig Methylalkohol durchgeschüttelt. Doch bildete sich zunächst kein Semicarbazon. Nach einigen Wochen jedoch hatte sich ein Niederschlag abgeschieden. Nachdem dieser mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen war, erwies er sich als halogenfrei und zeigte den Schmelzpunkt 243° – 244° unter Zersetzung. Diese Substanz wurde infolgedessen für Hydrazodicarbonamid gehalten. Die Analyse bewies aber, daß das Disemicarbazon des dem Dichloracetophenon entsprechenden Aldoketons vorlag.

0,1224 g gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0568 g H_2O .

0,1300 g gaben 36,9 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6$:	Gefunden:
C 48,32	48,08 %
H 4,88	5,12 „
N 33,92	33,63 „

Trichlormethylphenylcarbinol + Triäthylamin ohne Verdünnungsmittel.

a) 11 g Carbinol wurden mit 1 Mol. Triäthylamin (5,1 g) im Bombenrohr eingeschlossen; das Carbinol löste sich in Triäthylamin. Nach einigen Tagen hatte sich die Lösung nur gebräunt. Die Bombe wurde deshalb allmählich auf 90° – 95° erhitzt und auf dieser Temperatur zwei

¹⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Bd. III, S. 120.

Stunden lang belassen. Der Inhalt der Bombe wurde mit trockenem Äther versetzt, und durch Abfiltrieren wurden ca. 3 g Triäthylaminchlorhydrat gewonnen. Daraus, daß nur 3 g Triäthylaminchlorhydrat an Stelle der zu erwartenden 7 g erhalten wurden, ließ sich schließen, daß nur eine Umsetzung von 40–50% stattgefunden hatte. Von dem Filtrat wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert; gleichzeitig gingen Chloroform — das durch Geruch und Isonitrilreaktion nachgewiesen wurde — und Triäthylamin über; der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Es wurde nur ein kleiner Vorlauf bis 100° erzielt, der mit Semicarbazid sofort ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 220° (schnell erhitzt) bildete, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde und sich als Benzalsemicarbazon erwies. Das Destillat zwischen 142°–145° bei 12–13 mm wurde mit einem Carbinolkrystall geimpft, worauf es vollständig erstarrte. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei 36°–37° und waren demnach Ausgangsmaterial.

b) Diesmal wurden nur 4 g Carbinol mit 2 g Triäthylamin angesetzt und die Temperatur des Bombenofens gegen Schluß auf 120° bis 125° gehalten. Es wurden mit Hilfe von trockenem Äther 2,2 g Triäthylaminchlorhydrat abgeschieden, so daß mit fast quantitativem Verlauf zu rechnen war. Durch Destillation im Vakuum wurden aus der zurückbleibenden Flüssigkeit zwei Fraktionen erhalten: die erste Fraktion bei 50°–60°/14 mm war Benzaldehyd, der nach 2 Tagen in Benzoesäure vom Schmp. 120°–121° überging. Die zweite Fraktion war noch eine ganz geringe Menge unveränderten Ausgangsmaterials.

c) 11 g Carbinol wurden nun mit doppelt molekularer Menge Triäthylamin (10,2 g) in einer Bombe 4 Stunden lang so erhitzt, daß während der letzten 2 Stunden die Temperatur auf 120°–124° gesteigert war. Als die Bombe aus dem Ofen genommen wurde, wurden große Mengen von Chlorhydrat an den für diese Substanz charakteristischen Nadeln erkannt. Es sollte diesmal zunächst der Zusatz von Äther vermieden und der flüssige Inhalt gleich zu destillieren versucht werden, um Chloroform mit alkoholischem Kali und Anilin durch Auftreten von Isonitril nachzuweisen. Da schon das Carbinol mit Kali u. a. Chloroform abspaltet und so mit Anilin Isonitril gibt, so mußte jede Möglichkeit der Anwesenheit von Carbinol ausgeschaltet werden, auch von solchem, das etwa Äther beim Abdestillieren mitgerissen haben konnte. Deshalb wurde nach dem Öffnen der Bombe der flüssige Inhalt (sehr wenig) gleich in einen Destillationskolben abgegossen und der Vakuumdestillation unterworfen. Ohne daß der Kolben erwärmt zu werden brauchte, sammelte sich nach eingetretenem Vakuum in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage ein Destillat, das äußerst starke Isonitrilreaktion gab. Hierdurch war also Chloroform einwandfrei nachgewiesen. Dann erst wurde der übrige Bombeninhalte mit trockenem Äther versetzt. Es blieb Triäthylaminchlorhydrat ungelöst, das auch nach wiederholtem Waschen mit trockenem Äther nicht vollständig weiß zu erhalten war. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Äther befreit, und dieser Rückstand mit dem der obigen Vakuumdestillation vereint und im Vakuum fraktio-

306 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

niert. Bei 13–14 mm und 60°–70° ging Benzaldehyd über, der in Form des Semicarbazons nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol (Schmp. 215°–216° unter Zers.) identifiziert wurde (Benzalsemicarbazon 214°). Weiterhin ging bis 190° fast nichts über; es blieb ein verharzter Rückstand.

Stickstoffbestimmung vom Benzalsemicarbazon:

0,113 g gaben 24,9 ccm N₂ bei 12° und 749 mm, 747 mm (korr.).

Berechnet für C₈H₉N₃O:

N 25,77

Gefunden:

25,94 %.

**Trichlormethylecyanacetylcarbinol → Acetylcyanhydrin
des Dichlorketens,**

(Bearbeitet von stud. chem. Rathert.)

25 g trockenes Acetyltrichlorcyanhydrin wurden in 50 g absolut trockenem Äther gelöst und aus einem Tropftrichter langsam zu einer Lösung von 11,7 g Triäthylamin in 117 g trockenem Äther unter beständigem Umschütteln zutropfen lassen. Sofort entstand ein mit jedem zufließenden Tropfen sich vermehrender weißer Niederschlag. Nach Zusatz der ganzen Menge des Acetyltrichlorcyanhydrins wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang vorsichtig erwärmt, um die Abspaltung der Salzsäure möglichst quantitativ durchzuführen. Nach dem Erkalten wurde der weiße Niederschlag abfiltriert (15,2 g, ber. 15,9 g) und auf Ton getrocknet.

Der Schmelzpunkt lag bei 252°, die Krystalle erwiesen sich somit als reines Triäthylaminchlorhydrat.

Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade eingengt; um aber einer Verharzung vorzubeugen, wurde ein weiterer Teil des Äthers durch Durchsaugen eines trockenen und von CO₂ befreiten Luftstromes verjagt. Das unzersetzt zurückbleibende gelbe Öl, in wenig Äther gelöst, wurde im absoluten Vakuum fraktioniert. Bei 6 mm Druck und 78° destillierte eine farblose, leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die bei der Analyse für das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens stimmende Werte ergab:

0,0825 g gaben 0,1016 g CO_2 und 0,0142 g H_2O .

0,153 g gaben 0,2448 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$:		Gefunden:
C	33,33	33,56 %
H	1,71	1,92 „
Cl	39,44	39,58 „

Darstellung des salzsauren Trichlormilchsäureimidoäthers,

10 g Chloraldehydanhydrid wurden in molekularer Menge vollständig wasserfreien Alkohols (3 g), der über Ätzkalk destilliert war, in einem Bombenrohr gelöst. In diese Lösung wurde bei -10° bis -12° trockenes HCl -Gas eingeleitet, bis oben aus dem Bombenrohr das HCl -Gas entwich; schließlich wurde unter Rühren mit dem Einleitungsrohr noch kurze Zeit HCl -Gas eingeleitet. Gegen Schluß der HCl -Einleitung war die Masse fest, wurde aber nachher wieder flüssig. Bis zum nächsten Tage war sie so hart geworden, daß man nur durch Absprengen des unteren Teils des Rohres zu dem Imidoätherchlorhydrat gelangen konnte. Die Rohausbeute betrug 13 g. Das Imidoätherchlorhydrat wurde über Ätzkali getrocknet und dann mit absolutem Alkohol und Äther durchgeknetet.

0,1864 g gaben 0,1596 g CO_2 und 0,0631 g H_2O .

0,1615 g gaben 0,3625 g AgCl .

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0,1594 g gaben 8,23 mg N_2

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_4$:		Gefunden:
C	23,35	23,35 %
H	3,54	3,79 „
Cl	55,20	55,50 „
N	5,46	5,17 „

Bemerkung: Chlor- und N-Bestimmung waren mit Substanz ausgeführt, die nicht mit Alkohol und Äther gereinigt war. — Der salzsaure Imidoäther zersetzte sich im Schmelzpunktsapparat bei 122° — 123° unter Gasentwicklung.

Salzsaurer Trichlormilchsäureimidoäther + H_2O .

1 g salzsaurer Imidoäther wurde mit 12 ccm Wasser versetzt und ein paar Minuten lang Wasserbadwärme zur Lösung

308 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

des Imidoäthers angewandt. Es schied sich ein Öl ab, das fest wurde. Es wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum verblieb der Trichlormilchsäureester vom Schmp. 66°.

0,1301 g gaben 0,1290 g CO₂ und 0,0377 g H₂O.

Berechnet für C₅H₇O₃Cl₃:

C	27,10
H	3,19

Gefunden:

27,36 %
3,24 „

Darstellung des freien Trichlormilchsäureimidoäthers aus salzsaurem Imidoäther mit festem gepulverten KOH.

Es wurden 1,3 g fein zerriebener salzsaurer Imidoäther allmählich mit 0,3 g gepulvertem KOH vermengt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung vorgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit trockenem Äther im Soxhletapparat extrahiert. Nach beendeter Soxhletextraktion betrug der Rückstand auf dem Soxhletfilter 0,6 g, die, in H₂O gelöst, mit HNO₃ und mit Silbernitrat versetzt, die theoretisch zu erwartende Menge von 0,7 g Silberchlorid gaben. — In der Extraktionsflüssigkeit hatte sich während des Ausätherns etwas ausgeschieden, das abfiltriert wurde; die übrige ätherische Lösung wurde im Vakuum eingeeengt: so kam man zu einer Substanz, die sich durch ihren eigenartigen Geruch (auch schon im Äther) bemerkbar machte und die in Wasser, selbst bei Wasserbadtemperatur, unlöslich war.

0,1417 g gaben 0,1440 g CO₂ und 0,0508 g H₂O.

0,1280 g gaben 7,1 ccm N₂ bei 17° und 751 mm, korr. 749 mm.

Berechnet für C₅H₅O₂NCl₃:

C	27,21
H	3,67
N	6,37

Gefunden:

27,72 %
4,01 „
6,43 „

Der Analyse nach war die Substanz der freie Trichlormilchsäureimidäther. Er zersetzte sich bei einem Versuch, seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, derartig, daß die Bestimmung des Schmelzpunktes als ein Kriterium für seine Erkennung ausschalten mußte.

Freier Imidoäther beim Erwärmen.

Als man den unbeständigen freien Imidoäther der Trichlormilchsäure für sich selbst erhitzte, trat sofort Bräunung ein. Der Geruch nach Blausäure und Alkohol war festzustellen. Beim Versetzen des verharzten Reaktionsproduktes mit Kalilauge und Anilin trat der Geruch von Isonitril auf.

Salzsaurer Trichlormilchsäureimidoäther.

1. a) + 36 prozent. Pottaschelösung (gut 1 Mol.) und
b) nachfolgende Einwirkung von 1 Mol. Triäthylamin.
2. + 2 Mol. Triäthylamin.

1. a) Über eine von außen durch Eis gekühlte 33 prozent. Pottaschelösung (3 g) wurden einige Kubikzentimeter Äther geschichtet. Allmählich wurden 1,5 g salzsaurer Imidoäther unter Schütteln eingetragen. Es war nötig, nach Zugabe von mehr Äther und 33 prozent. Pottaschelösung das Reaktionsgemisch ein paar Tage lang stehen zu lassen. Infolge der Schwerlöslichkeit des freien Imidoäthers wurde öfters mit frischem Äther ausgezogen. [Als von diesen Auszügen eine Probe eingedampft wurde, verblieb ein relativ großer Rückstand, der mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab (freier Imidoäther)]. Nach erfolgter Ätherung wurde die wäßrige Schicht im Scheidetrichter abgelassen, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt: es bildeten sich ca. 0,7 g Silberchlorid, während 0,8 g zu erwarten waren. Die gesamten Ätherxtrakte wurden einige Tage lang über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach der gefundenen Menge von Silberchlorid war man zu der Annahme berechtigt, daß freier Imidoäther in dem Äther vorhanden war.

1. b) Der Ätherauszug wurde, nachdem ein großer Teil des Äthers entfernt war, mit 1 Mol. Triäthylamin versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fand man auf dem Boden des Kolbens innerhalb der ätherischen Flüssigkeit eine krystalline Schicht, die sich nicht in Wasser, aber auf Zusatz von verdünnter HNO_3 löste. Die krystalline Schicht wurde abgesogen und durch Waschen mit Äther gereinigt: 0,5 g. Das ätherische Filtrat wurde teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Druck eingengt und das Ausgeschiedene abfiltriert: so wurde eine neue Menge gewonnen, die sich in ihren Eigenschaften mit der krystallinen Schicht identisch erwies. Die Analyse ergab Werte für den freien Imidoäther.

0,1214 g gaben 0,2333 g AgCl.

0,1197 g gaben 6,7 ccm N_2 bei 14° und 744 mm, korr. 742 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_3$:

Cl	48,27
N	6,37

Gefunden:

48,53 %
6,50 „

310 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

2. 2 g feinzerriebener, salzsaurer Imidoäther wurden mit 1,6 g Triäthylamin versetzt in einem Kölbchen, das durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Als das Triäthylamin hinzukam, fand zunächst eine lebhaftere Reaktion statt unter merkbarer Wärmeentwicklung, die durch Kühlen mit Wasser hintangehalten wurde. Nach Zusatz von Äther wurde die Reaktionsmischung am Rückflußkühler einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand, mit trockenem Äther gut ausgewaschen, betrug nach dem Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium 1,9 g. Um aus dem ätherischen Filtrat ungebundenes Triäthylamin zu entfernen, wurde dies im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert; es gelang nicht vollständig. Der Rest hatte noch den Geruch nach Triäthylamin, außerdem war er braun und verharzt. Die 1,9 g Rückstand — bei dem nach der Schmelzpunktbestimmung auf die Anwesenheit von Triäthylaminchlorhydrat zu schließen war, und der außerdem auch den in Äther schwer löslichen freien Imidoäther enthielt — wurden im Soxhletapparat während 5 Stunden ausgeäthert. Es verblieb auf dem Soxhletfilter ein relativ großer Rückstand (ca. 1 g). Der Ätherauszug hinterließ eine weiß und einheitlich aussehende Masse, die in Wasser unlöslich war. Nur die Analyse konnte entscheiden, was vorlag; sie ergab auf den freien Imidoäther stimmende Werte.

0,0842 g gaben 0,1735 g AgCl.

0,1145 g gaben 0,2224 g AgCl.

0,1068 g gaben 6,1 ccm N₂ bei 13° und 732 mm korr.

Berechnet für C₆H₈O₂NC₃:

Cl	48,27
N	6,37

Gefunden:

48,01	48,03 %
6,53	%.

Trichlormilchsäureamid aus salzsaurem Trichlormilchsäureimidoäther.

a) 5 g salzsaurer Imidoäther wurden im Destillationskolben mäßig erwärmt; es entwich ein Gas, das, in einer Kältemischung aufgefangen, sich als organische flüchtige Halogenverbindung, als Chloräthyl vom Siedepunkt 12° erwies. Der Rückstand im Kolben wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert; jedoch ergaben die C- und H-Bestimmungen zu hohe Werte für das Amid (theoretische Werte für C = 18,71% und H = 2,10%; gefundene Werte C = 20,90% und H = 2,95%).

b) Schließlich wurde die Destillation im Chlorwasserstoffstrom vorgenommen, wobei sich das HCl-Einleitungsrohr und das Thermometer fast auf dem Boden des Kölbchens befanden. Die Erhitzung des Kolbens fand im Paraffinbad statt, dessen Temperatur durch Rühren gleichmäßig gehalten wurde; zwischen 110° und 125° Innentemperatur stiegen Glasbläschen in großer Zahl auf. In einer der Vorlagen, die durch Kältemischung

gekühlt war, wurde ein bei gewöhnlicher Temperatur flüchtiger halogenhaltiger Körper, Chloräthyl, nachgewiesen. Als selbst nach längerem Erhitzen auf 125° keinerlei Gasblasen mehr entwichen, wurde der Versuch abgebrochen. Der im Kölbchen zurückbleibende Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 86° bzw. 90° . Aus 1 g salzsaurem Imidoäther wurden 0,7 g Trichlormilchsäureamid erhalten, das aus Benzol umkrystallisiert den Schmp. 95° — 96° hatte.

0,1388 g gaben 0,0942 g CO_2 und 0,0251 g H_2O .

0,1347 g gaben 8,6 ccm N_2 bei 16° und 755 mm, korr. 745 mm.

Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3$:

C	18,71
H	2,10
N	7,30

Gefunden:

18,51 %
2,02 „
7,39 „

Erhitzen von trichlormilchsäurem Natrium im CO_2 -Strom.

2 g trichlormilchsäures Natrium, für sich selbst in CO_2 -Atmosphäre erhitzt, zeigten um 100° eine deutliche Gasentwicklung; es wurde allmählich die Erhitzung bis ca. 120° — 130° fortgesetzt. Während dessen ging ein Destillat über, das späterhin erstarrte. Die feste Masse dürfte nach ihrem Schmelzpunkte (rein 58° , gefunden 52°) Dichloracetaldehydhydrat gewesen sein.

Es wurden 10 g Natriumsalz im CO_2 -Strom erhitzt; das CO_2 -Einleitungsrohr und das Thermometer waren ziemlich bis auf den Boden des Destillationskolbens eingeführt. Der Kolben befand sich in einem Paraffinbade. Schon bei 80° Innentemperatur begann ein Blähen mit gleichzeitiger Gasentwicklung, die zwischen 99° und 100° heftiger wurde. Die Temperatur wurde weiter gesteigert bis ca. 135° . Es ging ein klares Destillat über, das nach Dichloracetaldehyd roch und mit ammoniakalischem Silbernitrat den bekannten Silberspiegel zeigte. Nach Entfernung des Paraffinbades wurde der Destillationskolben (Thermometer vor dem Kühlrohr) mit freier Flamme erhitzt. So wurde in guter Ausbeute Dichloracetaldehyd erhalten, der in das Glyoxim und das Disemicarbazon des dem Dichloracetaldehyd entsprechenden Dialdehyds (Glyoxals) übergeführt werden konnte.

Charakterisierung des Dichloracetaldehyds durch Glyoxim. 1,4 g Destillat wurden mit 1,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und

312 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

wäßriger Sodalösung unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade angesetzt. Die Sodalösung wurde so lange hinzugefügt, bis dauernde leicht alkalische Reaktion vorhanden war. Die gelinde Erwärmung wurde während dieser Zeit fortgesetzt. Anderntags wurde ausgeäthert und der Äther verdunsten lassen: es verblieb ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 177° – 178° , Glyoxim.

0,1191 g gaben 0,1182 g CO_2 und 0,0510 g H_2O .

0,1249 g gaben 33,9 ccm N_2 bei 15° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$:

C 27,27

H 4,55

N 31,82

Gefunden:

27,07 %

4,79 „

31,71 „ .

Ferner wurde das Disemicarbazon des zugehörigen Dialdehyds darzustellen versucht, indem zu 1 g Destillat je 1,6 g Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, die in Wasser auf dem Wasserbade gelöst und gleich warm gemischt waren, unter Umschütteln hinzugefügt wurden. Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, der, nachdem er über Chlorkalcium im Exsiccator getrocknet war, bei 265° – 270° noch nicht geschmolzen war. Es lag also wohl Identität mit dem von Harries¹⁾ aus polymerem Glyoxal dargestellten Semicarbazon vor.

0,0678 g gaben 28,5 ccm N_2 bei 15° und 747 mm korr.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_6$:

N 48,89

Gefunden:

48,97 % .

Erhitzen von Trichlormilchsäure im CO_2 -Strom.

Durch einen Destillationskolben, in dem sich 10 g Trichlormilchsäure befanden, ging ein regelmäßiger, trockener CO_2 -Strom. Das Einleitungsrohr und das Thermometer waren bis fast auf den Boden des Kolbens eingeführt. Die Erhitzung wurde im Paraffinbad vorgenommen; an Stelle des Paraffinbades wurde zum Schluß ein Luftbad genommen. Es war Silbernitrat, das mit HNO_3 versetzt war, vorgelegt; erst bei 130° bis 140° bildete sich ein Chlorsilberniederschlag. Doch war keinerlei Destillat bis ca. 200° , wo die ersten Tropfen übergingen, festzustellen. Im ganzen wurde ca. 1 g Destillat erhalten, das als Dichloracetaldehyd charakterisiert wurde (wie oben).

Erhitzen von Trichlormilchsäureester.

7,5 g Ester wurden in einem Destillationskolben mit hochangesehstem Destillationsrohr im CO_2 -Strom erhitzt. Vorgelegt war eine 7–8 g Silber-

¹⁾ Ber. 40, 171 (1907).

nitrat enthaltende Lösung. Nach mäßigem Erwärmen schied sich AgCl ab, und zwar fast die für 1 Mol. HCl berechnete Menge (5,6 g). Der Kolbenrückstand sah sehr verharzt aus, ließ aber noch krystalline Struktur erkennen. Er wurde aus Ligroin umkrystallisiert und zeigte den Schmp. $65^\circ\text{--}66^\circ$, war also Ausgangsmaterial. Da Dichlorbrenztraubensäureester nicht beobachtet werden konnte, mußte der Chlorwasserstoff aus dem völlig zersetzten Teile des Trichlormilchsäureesters herrühren.

Ein zweiter Versuch wurde mit 10 g Ester angestellt. Diesmal wurde das Ansatzrohr senkrecht gestellt. Nach längerer Erwärmung wurde das Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen, und so wurden 7–8 g Ester zurückgewonnen. Die Schmelzpunktbestimmung ergab nämlich $65^\circ\text{--}66^\circ$.

Acetyltrichlormilchsäure + 1 Mol. Triäthylamin in
ätherischer Lösung.

Die Acetyltrichlormilchsäure wurde aus Trichlormilchsäure und Essigsäureanhydrid nach Pinner und Fuchs¹⁾ dargestellt. Ca. 4,5 g aus Benzol gewonnene Acetyltrichlormilchsäure wurden mit molekularer Menge Triäthylamin (2 g) in ätherischer Verdünnung längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Die Ausbeute an Chlorhydrat (Schmp. 252°) war quantitativ. Aus dem Äther wurde ein Öl gewonnen, das nach Verköchen mit H_2O nach Dichloracetaldehyd roch und dann mit ammoniakalischem Silbernitrat den bekannten Silberspiegel zeigte.

Trichlormethylcarboxäthyläthylcarbinol $\rightarrow$ β -Dichlor-
 α -oxäthylacrylsäureester,

(Bearbeitet von stud. Rathert.)

Zu dem Trichlormilchsäureätherester gelangte ich nach einer von Anschütz und Haslam²⁾ angegebenen Methode; durch Behandeln von Trichlormilchsäure mit PCl_5 und Überführen des gewonnenen Chlorids

mit über Na destilliertem Äthylalkohol in den Ätherester.

13 g Trichlormilchsäureätherester wurden in der 5 fachen Menge trockenen Äthers gelöst und unter denselben Bedingungen, wie beim Trichlormethylcyanacetylcarbinol (S. 306) zu einer Lösung der berechneten Menge (6,17 g) Triäthylamin in der 5 fachen Menge Äther hinzufießen lassen. Die Abspal-

¹⁾ Ber. 10, 1061.

²⁾ Ann. Chem. 253, 132–134.

tung des HCl unter Bildung von $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ setzte sogleich ein, jedoch konnte an der Menge des Niederschlages erkannt werden, daß die HCl-Abspaltung nicht quantitativ verlaufen war. Der ganze Kolbeninhalt wurde deshalb 1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum lebhaften Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen der Niederschlag abfiltriert, zum Filtrat nochmals 0,5 g Triäthylamin zugegeben und nochmals erwärmt. Es schied sich von neuem $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ ab, das wiederum auf dem Filter gesammelt wurde. Nachdem dieselbe Operation 4—5 mal wiederholt war, war annähernd die theoretische Menge $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$ abgeschieden.

Das etwas dunkel gefärbte Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade stark eingeeengt und der Rest des Äthers im Vakuum entfernt. Bei 6 mm Druck und 81° — 83° ging eine farblose ätherisch aromatisch riechende Flüssigkeit über, die den Analysenresultaten nach als Dichloroxäthylacrylsäureester anzusprechen war.

0,0737 g gaben 0,1059 g CO_2 und 0,0299 g H_2O .

0,1196 g gaben 0,1606 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{10}O_3Cl_2$:

C	39,43
H	4,69
Cl	33,33

Gefunden:

39,22 %
4,54 „
33,22 „

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Göttingen, Anfang Juli 1914.

Aufbau von Terpenketonen $C_{10}H_{16}O$ aus Ketonen $C_9H_{14}O$;

von

A. Kötzt und E. Lemien.

Ketone mit einer Methylengruppe neben dem Carbonyl geben — nach Untersuchungen von Kötzt und seinen Schülern — über die Keton-2-oxalester-1 und Keton-2-carbonester-1 durch Methylierung und über die Oxymethylen-1-ketone-2 durch Reduzierung Methyl-1-ketone-2.¹⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 88, 604 (1913).