

Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Von

Arthur Kötz.

(Dritte Abhandlung.)¹⁾

Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren.

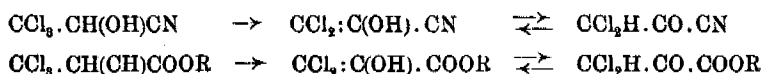
Von

A. Kötz und H. Rathert.

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Nach den Bildungsweisen für die Ketene sind Halogenketene (CHhlg:CO , $\text{Chlg}_2\text{:CO}$) oder solche Abkömmlinge, die durch Addition an das Carbonyl entstanden gedacht werden können, bisher nicht erhalten worden.

Beobachtungen über die Bildung des Dichlorbrenztraubensäurenitrils bzw. des Dichlorbrenztraubensäureesters aus Trichlormilchsäurenitril bzw. -ester



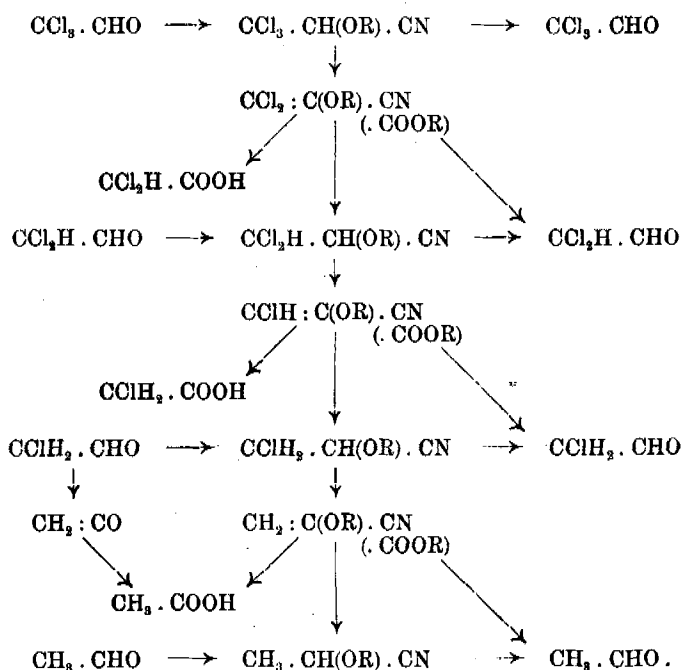
lassen beim Ausgehen von Äthern oder Estern der angeführten Carbinole infolge der fehlenden Erscheinungen der Tautomerie das Auftreten halogenhaltiger Ketenabkömmlinge $\text{CCl}_2\cdot\text{C(OR)\cdot CN}$ bzw. $\text{CCl}_2\cdot\text{C(OR)\cdot COOR}$ erwarten, deren Beziehungen zu den ihnen zugrunde liegenden Ketenen unter anderem untersucht werden sollte.

Das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens $\text{CCl}_2\cdot\text{C(O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{)\cdot CN}$ (I) und der β -Dichlor- α -oxäthylacrylsäureester (II) $\text{CCl}_2\cdot\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)\cdot COOC}_2\text{H}_5$ wurden dargestellt und damit der

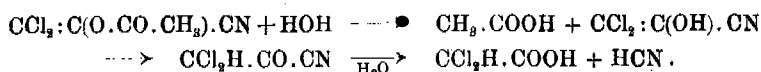
¹⁾ Erste Abhandlung: Dies. Journ. [2] 88, 531 (1913). Zweite Abhandlung: Dies. Journ. [2] 90, 297 (1914).

Weg zur Gewinnung der entsprechenden monohalogen- und halogenfreien Verbindungen erschlossen.

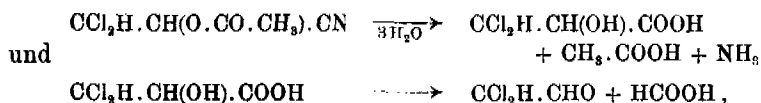
Für die Ausgangsstoffe dazu, die Ester bzw. Äther der Carbinole: Dichlor- und Monochlormilchsäurenitril bzw. deren Ester, wurde eine neue Bildungsweise in der Reduktion der beiden ungesättigten Stoffe I und II zu Dichlormethyl-cyanacetylcarbinol, $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$, und Dichlormethyl-carboxäthyl-äthylcarbinol, $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, gefunden, von denen aus durch Chlorwasserstoffabspaltung und Wasserstoffaddition mittels Abbau und Aufbau der Weg bis zu halogenfreien Keten- und α -Ketoncarbonsäurederivaten führt:



Der Verlauf der Untersuchungen zeigte, daß die Acetylcyanhydrine der Ketene sich über α -Keton säurenitrile in Säuren und Cyanwasserstoff überführen lassen:

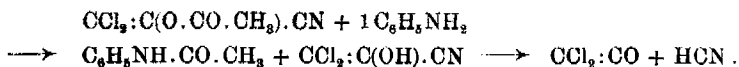


Da die Acetylcyanhydrine der Aldehyde, wie bereits bekannt ist, sich über die α -Oxycarbonsäuren in Aldehyde und Ameisensäure zerlegen lassen:

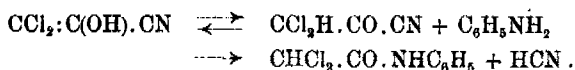


ist es möglich, von höher halogenierten Aldehyden durch Ab- und Aufbau zu niedriger halogenierten Aldehyden bzw. halogenfreien Aldehyden und zu den diesen entsprechenden Säuren bzw. ihren Derivaten zu gelangen.

Freie Ketone wurden bei den Umsetzungen der Acetylcyanhydrine nicht erhalten. Ihre Bildung wurde erwartet — da nach Staudinger Additionen an das Carbonyl der Ketene nicht beobachtet sind —, als z. B. das Acetylcyanhydrin des Dichlorketens mit 1 Mol. einer Base wie Anilin in Reaktion gebracht wurde:

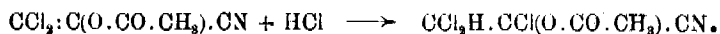


Es bildete sich neben dem Acetanilid und Cyanwasserstoff das Dichloracetanilid, das entweder aus Dichlorketen + Anilin durch Addition oder aus dem Dichlorketencyanhydrin bzw. seinen Tautomeren, dem Dichlorbrenztraubensäurenitril unter Entwicklung von Cyanwasserstoff entsteht:



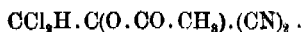
Außer mit Wasser, Alkohol, Anilin, d. h. Stoffen, die sowohl die Acetylgruppe abspalten, wie sich an die doppelte Bindung anlagern, bzw. mit dem Dichlorbrenztraubensäurenitril umsetzen können, wurden Stoffe, wie Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff, die nur auf die doppelte Bindung einwirken können, auf ihr Verhalten dem Acetylcyanhydrin des Dichlorketens gegenüber herangezogen.

Die Chlorwasserstoffaddition führte nicht zu dem Acetyltrichloracetaldehydecyanhydrin, sondern zu dem isomeren Chlor-acetylcyanhydrin des Dichloracetaldehyds:

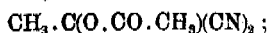
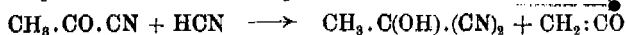
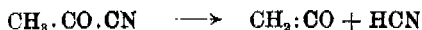
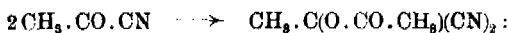


230 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

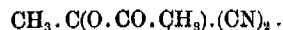
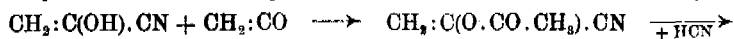
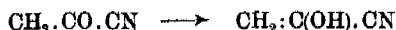
Der Verlauf der Chlorwasserstoffanlagerung ließ erwarten, daß sich Cyanwasserstoff in demselben Sinne anlagern, und dadurch Dichlormethyl-acetyl-tartronsäurenitril gebildet würde:



Eine Umsetzung genannter Art wäre eine experimentelle Stütze für die Annahme des Verlaufs der Polymerisation der Säurecyanide der Fettreihe zu Tartronsäurenitrilen:



oder:



Die bisher von uns angestellten Versuche zur Addition von Cyanwasserstoff an $\text{CCl}_2 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ führten nicht zu seiner Aufnahme; damit steht die Beobachtung Staudingers, daß Diphenylketen keinen Cyanwasserstoff addiert, im Einklang.

Die Erfolge der Bildung von Dichlorketenabkömmlingen durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Chloralcyanhydrin und Trichlormilchsäure und ihren Derivaten, Verbindungen, bei denen das für die Halogenwasserstoffbildung in Frage kommende Wasserstoffatom unter dem Einfluß einer reaktivierenden Gruppe steht, ermutigte zur Wiederholung von Versuchen, die Halogenwasserstoffabspaltung an Stoffen vorzunehmen, in denen das Wasserstoffatom nicht durch Gruppen genannter Art beeinflußt ist.

Kötz und Otto¹⁾ versuchten, aus Chloral mit schwachen und starken Basen unter den verschiedensten Bedingungen Chlorwasserstoff abzuspalten, jedoch ohne Erfolg. Das gleiche Resultat erzielte Staudinger bei Versuchen mit Bromal. Da Halogen am Kohlenstoff reaktionsfähiger ist in Gesellschaft von Wasserstoff anstatt anderer Halogenatome, und bromierte Stoffe sich leichter als chlorierte umsetzen, wählten

¹⁾ Diss. Göttingen 1912, S. 6.

wir für unsere Versuche den Monobromacetaldehyd und erschlossen durch Isolierung des Diketocyclobutans $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array}$, des Dimeren des Ketens $\text{CH}_2=\text{CO}$, einen neuen Weg für die Bildung der Ketene.

Experimenteller Teil.

Dichlorketenacetylcyanhydrin \rightarrow β -Dichlor- α -acetyloxyacrylsäureamid,



Die Darstellung geschah in einer von Pinner und Fuchs¹⁾ für die Bildung des Acetyltrichlormilchsäureamids angegebenen Weise:

2 g des frisch destillierten Dichlorketenacetylcyanhydrins²⁾ wurden in 3 g Eisessig gelöst und langsam mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Erhebliche Wärmeentwicklung bedingte Kühlung. Nach dreitägigem Stehen hatte sich die Masse in ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl verwandelt. Das Öl wurde mit Wasser versetzt, in dem es sich leicht löste, und die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat schieden sich bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels nadelartige Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 122–123° schmolzen.

0,1954 g gaben 0,2165 g CO_2 und 0,04086 g H_2O .

0,2174 g „ 0,3186 g AgCl .

0,2821 g „ 17,1 ccm N_2 bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}_2$:

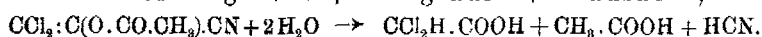
C	80,30
H	2,55
Cl	35,82
N	7,07

Gefunden:

30,21 %
2,34 „
35,68 „
7,14 „

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Wasser \rightarrow

Dichloressigsäure + Essigsäure + Blausäure,



5 g wurden mit 10 ccm Wasser in einem Rundkolben versetzt. Da der Stoff in der Kälte als ölige Flüssigkeit am

¹⁾ Ber. 10, 1060 (1877).

²⁾ Kötz, dies. Journ. [2] 90, 306 (1914).

232 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Boden blieb und nur ein schwacher Geruch von Blausäure auftrat, wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Öl ging in Lösung unter schwacher Gelbfärbung; lebhaftes Blausäureentwickeln trat auf. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nach zweimaligem Destillieren konnte eine Fraktion bei 116—118°, eine zweite bei 186—188° aufgefangen werden. Die erste erwies sich als Essigsäure, die Analyse der zweiten ergab Werte für Dichloressigsäure.

0,1843 g gaben 0,1271 g CO₂ und 0,0259 g H₂O.

0,2023 g „ 0,4529 g AgCl.

Berechnet für C₂H₂O₂Cl₂:

C 18,89

H 1,57

Cl 55,25

Gefunden:

18,80 %

1,75 „

55,38 „ .

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Alkohol →

Dichloressigester + Essigester + Blausäure,

CCl₂:C(O.CO.CH₃).CN + 2 C₂H₅OH

→ CCl₂H.COOC₂H₅ + CH₃.COOC₂H₅ + HCN.

5 g wurden mit der doppelt molekularen Menge (2,6 g) Äthylalkohol, der vorher über Ätzkalk destilliert war, im Bombenrohr eingeschlossen. Beim Schütteln vermischten sich die beiden Schichten ohne äußerlich erkennbare Reaktion und ohne Wärmeentwicklung. Die Bombe wurde allmählich auf 150° erwärmt und 1½ Stunden lang auf dieser Temperatur gelassen. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck und Blausäuregeruch. Zur Entfernung der Blausäure wurde die schwach braun gefärbte Flüssigkeit auf 35° erwärmt. Die Destillate von 77—78° und 156—158° erwiesen sich als Essigester und Dichloressigester.

0,1842 g gaben 0,2068 g CO₂ und 0,0627 g H₂O.

Berechnet für C₄H₅O₂CCl₂:

C 30,57

H 3,78

Gefunden:

30,62 %

3,81 „ .

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 1 Mol. Anilin →
Dichloracetanilid + Acetanilid + Dichloressigsäure
+ Blausäure.

Zu 3 g wurde unter Kühlung mit Leitungswasser langsam und unter dauerndem Umschütteln die äquimolekulare Menge

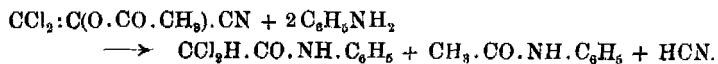
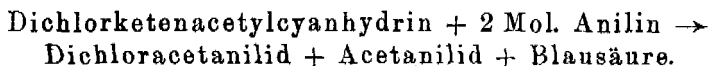
(1,53 g) frisch destillierten Anilins zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich, färbte sich allmählich gelb, zum Schlusse rot, und nach 20 Minuten war der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, weißgelben Krystallmasse erstarrt. Gleichzeitig trat Blausäuregeruch auf. Nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde wurden 20 ccm Wasser zugegeben und kurz zum Sieden erhitzt, wobei alles bis auf eine geringe Menge gelblichen Öles unter Auftreten von Blausäuregeruch in Lösung ging. Auß der heiß filtrierten wäßrigen Lösung schieden sich beim Abkühlen weiße Krystallblättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 111° schmolzen und reines Acetanilid darstellten.

0,0728 g gaben 0,1901 g CO_2 und 0,0433 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$:		Gefunden:
C	71,11	71,22 %
H	6,72	6,66 „

In der wäßrigen Lösung wurde Dichloressigsäure als Natriumsalz und Silbersalz nachgewiesen.

Das oben erwähnte gelbliche Öl krystallisierte nach dem Erkalten. Die Krystalle lösten sich in Natronlauge und konnten daraus mittels Schwefelsäure wieder ausgefällt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Stoff durch seinen Schmp. $116\text{--}117^{\circ}$ als Dichloracetanilid erkannt.



Unter gleichen Versuchsbedingungen wurden zu 3 g die doppelt molekulare Menge frisch destillierten Anilins zuffießen gelassen. Die Reaktion verlief zuerst genau wie im vorhergehenden Versuch, jedoch später mit viel größerer Wärme- und stürmischer Blausäureentwicklung. Nach wenigen Minuten war das Ganze zu einer gelben Masse erstarrt, an deren Oberfläche sich warzenartige, rote Krystallgebilde zeigten, die sich beim Stehen an der Luft tiefer rot färbten.

Nach 6 Stunden wurde die Krystallmasse mit Wasser kurz zum Sieden erhitzt, um das Acetanilid in Lösung zu bringen,

und nach dem Auskrystallisieren durch den Schmp. 112° zu charakterisieren.

Beim Aufkochen mit Wasser blieben ein wenig Öl und Krystalle ungelöst. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag um 100° herum und ließ das Vorliegen eines Gemisches von Dichloracetanilid und Monochloracetanilid vermuten, das Pinner¹⁾ glaubte bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Chloralacetylanilid erhalten zu haben.

Fraktionierte Krystallisation führte zu Dichloracetanilid vom Schmp. 117° .

0,1953 g gaben 0,3881 g CO_2 und 0,0585 g H_2O .

0,2031 g „ 0,2838 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$:

C 47,07

H 3,46

Cl 34,77

Gefunden:

47,21 %

3,34 „

34,58 „ .

Der Schmelzpunkt des zweiten Stoffes schwankte zwischen 80 — 87° ; aus dem nächsten Versuch geht hervor, daß es sich um unreines Acetanilid handelt.

Dichlorketenacetylcyanhydrin + 3 Mol. Anilin \rightarrow
Dichloracetanilid + Acetanilid + Blausäure.

In gleicher Versuchsanordnung wurden zu 3 g die dreifach molekularen Mengen Anilin gegeben. Die Reaktion nahm zuletzt unter starker Blausäureentwicklung explosionsartigen Verlauf.

In wenigen Minuten war die ganze dunkelrote Flüssigkeit zu einem rotgelben Krystallkuchen erstarrt, dessen Oberfläche mit den dunkelroten warzenähnlichen Gebilden besetzt war. Durch Kochen mit Wasser wurde Acetanilid herausgelöst; durch Lösen mit Natronlauge und Wiederausfällen mit Schwefelsäure gelang es das Dichloracetanilid rein zu erhalten.

Der in Natronlauge schwer lösliche Rückstand wollte nach häufigem Umkrystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt annehmen. Es zeigte sich, daß die Krystalle sich an der Luft dunkler färbten, eine Eigenschaft, die etwa noch vor-

¹⁾ Ber. 10, 1063 (1877).

handenem verharzten Anilin zugeschrieben wurde. Die Krystallmasse wurde der Dampfdestillation unterworfen, bis im Destillat kein Anilin mehr nachzuweisen war.

Die Krystalle hatten sich gelöst, und beim Erkalten der Lösung schieden sich blättrige Krystalle neben derben monoklinen Prismen ab. Die ersteren waren in heißem Wasser leicht löslich und schmolzen bei 111° (Acetanilid), die letzteren in heißem Wasser schwer, in wäßrigem Alkohol leicht löslich und schmolzen bei 117° (Dichloracetanilid).

0,1743 g gaben 0,4538 g CO_2 und 0,1040 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}$:

C 71,11
H 6,72

Gefunden:

71,00 %
6,67 „ .

0,1769 g gaben 0,3066 g CO_2 und 0,0534 g H_2O .

0,2114 g „ 0,2960 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$:

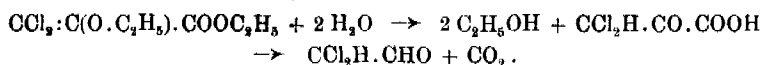
C 47,07
H 3,46
Cl 34,77

Gefunden:

47,27 %
3,38 „
34,64 „ .

β -Dichlor- α -oxäthylacrylsäureester + Wasser \rightarrow

Dichloracetaldehyd + Alkohol + Kohlendioxyd.



6 g Ester wurden mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der Ester ging unter langsamer Gasentwicklung in Lösung, nach $1\frac{1}{4}$ Stunden war die Verseifung beendet. Kohlendioxyd wurde nachgewiesen und aus dem Geruch und dem Silberspiegel auf die Anwesenheit von Aldehyd geschlossen. Zu dessen näherer Charakterisierung wurde nach Pinner¹⁾ der Aldehyd mittels Hydroxylamin in das Glyoxim vom Schmp. $177-178^{\circ}$ übergeführt.

0,1279 g gaben 0,1268 g CO_2 und 0,0536 g H_2O .

0,1346 g „ 38,2 ccm feuchten N bei 19° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$:

C 27,27
H 4,55
N 31,82

Gefunden:

27,04 %
4,69 „
32,02 „

¹⁾ Ber. 17, 2000 (1884).

236 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

Dichlorketenacetylcyanhydrin \rightarrow Dichloracetaldehydacetylcyanhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol),
 $\text{CCl}_2:\text{C}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3).\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{H}.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}.$

1. 5 g frisch bereitetes Dichlorketenacetylcyanhydrin wurden in 10 ccm Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 0,05 g kolloidalem Palladium der Reduktion unterworfen. Nach 16 Stunden waren 30 ccm Wasserstoff (ber. 622) aufgenommen. Der Versuch wurde abgebrochen; bei der Destillation im Hochvakuum wurden Spuren von Essigester und Alkohol verjagt, im übrigen unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

2. 5 g wurden in 10 ccm trockenem Äther gelöst und mit Platinmohr der Reduktion unterworfen. Nach anfangs schneller Absorption wurden in 9 Tagen 624,3 ccm (ber. 622) aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde filtriert und nach Vertreiben des Äthers im Hochvakuum fraktioniert. Nach zweimaligem Rektifizieren konnte eine farblose, leicht bewegliche, etwas stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 42–43° bei 6 mm Druck aufgefangen werden (Dichlormethylcyanacetylcarbinol).

0,1147 g gaben 0,1396 g CO_2 und 0,0303 g H_2O .

0,1629 g „ 0,2549 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$:

C	32,92
H	2,77
Cl	33,96

Gefunden:

33,19 %
2,95 „
33,71 „

Dichlorketenacetylcyanhydrin + Chlorwasserstoff \rightarrow
 Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin
 (Dichlormethyl-chlor-cyan-acetylcarbinol),

$\text{CCl}_2:\text{C}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3).\text{CN} + \text{HCl} \rightarrow \text{CCl}_2\text{H}.\text{CCl}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CN}.$

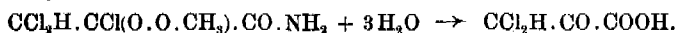
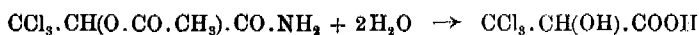
In ein Gefäß mit 5 g Dichlorketenacetylcyanhydrin wurde nach dem Verdrängen der Luft mittels trockenem Kohlendioxyd trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Kühlung war nötig, da die Absorption sehr heftig und unter erheblicher Wärmeentwicklung verlief. Es bildete sich eine dickflüssige Masse, die nicht zum Erstarren zu bringen war, auch nicht nach dem Impfen mit Chloralacetylcyanhydrin. Bei der Destillation färbte sich der Kolbeninhalt bei Temperaturen über

105° allmählich schwachrot, über 150° dunkelrot. Bei 163° begann die Destillation, und dann stieg das Thermometer sehr schnell auf 202°, wobei die Flüssigkeit bis auf kleine Mengen harziger Schmiere überging. Krystallisation konnte nicht erzielt werden.

0,1547 g gaben 0,1583 g CO₂ und 0,0282 g H₂O.
0,2203 g „ 0,4392 g AgCl.

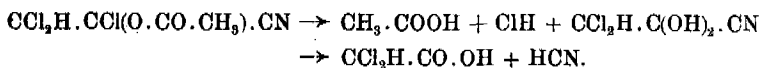
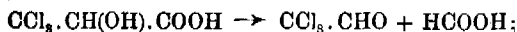
Berechnet für C ₆ H ₄ O ₂ NC ₂ H ₃ :	Gefunden:
C 27,78	27,91 %
H 1,86	2,04 „
Cl 49,17	49,82 „

Ob Chloralacetylcyanhydrin (Schmp. 31°) oder das unbekannte Dichloracetaldehydchloracetylcyanhydrin vorliegt, sollte durch Herstellung der entsprechenden Säureamide und durch das Studium deren Hydrolyse ermittelt werden:



Trichlormilchsäure bzw. Dichlorbenztraubensäure müßten entstehen.

Einfacher erscheint aber die Behandlung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure, da dabei neben Essigsäure entweder Trichlormilchsäure und deren Abbauprodukte Trichloracetaldehyd und Ameisensäure oder Chlorwasserstoffsäure, Blausäure oder Dichloressigsäure auftreten.



Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt wurde als

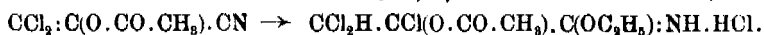
Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin erkannt.

5 g wurden mit 10 ccm halogenfreier 33 prozent. Schwefelsäure eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Verjagen der Blausäure im offenen Kolben wurde die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert. Die Fraktion bei 118°

238 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

wurde als Essigsäure, die von 188—192° als Dichlor-essigsäure angesprochen. Zum Nachweis der Salzsäure neben der Blausäure wurde die wäßrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag, der Chlor- und Cyansilber nebeneinander enthalten konnte, wurde gut ausgewaschen und mit einem Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure gekocht. Ein Teil ging in Lösung, das Ungelöste wurde nach Dekantieren der darüberstehenden Flüssigkeit abermals mit obengenannter Mischung gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann mit der zehnfachen Menge reiner Ammoniumcarbonatlösung geschüttelt. Alsdann wurde filtriert und dem Filtrat reines Bromkalium zugesetzt, das eine milchige Trübung verursachte, die bald Flocken von Bromsilber absetzte.

Dichlorketenacetylcyanhydrin \rightarrow salzsaurer Imino-äther der α -Chlor-acetyl- β - β -Chlormilchsäure,



5 g wurden mit der molekularen Menge Äthylalkohol (1,3 g), der über Ätzkalk destilliert war, versetzt und unter starker Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Erhebliche Wärmeentwicklung zeigte sich; nach 35 Minuten wurde das noch ölige Reaktionsprodukt, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, im Eisschrank sich selbst überlassen. Innerhalb zweier Tage war die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Nach Verdunsten des Chlorwasserstoffes wurden die Krystalle mit trockenem Äther gewaschen und auf Ton gepreßt.

Beim Versuch, den Schmelzpunkt zu bestimmen, trat bei 93—94° Aufblähen unter Gasentwicklung ein. Das Gas war Chloräthyl.

0,1332 g gaben 0,1872 g CO_2 und 0,0440 g H_2O .

0,1378 g „ 0,2651 g AgCl .

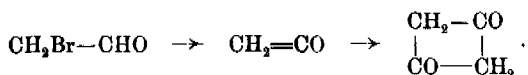
Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_4$:

C	28,19
H	3,40
Cl	47,44

Gefunden:

28,33 %
3,69 „
47,57 „

Monobromacetaldehyd \rightarrow Keten \rightarrow
Diketocyclobutan,



5 g Bromacetaldehyd wurden mit der $1\frac{1}{2}$ molekularen Menge (6,2 g) Triäthylamin im Bombenrohr eingeschmolzen. Die Base wurde in einem besonderen Röhrchen zugegeben, so daß ein Mischen der beiden Flüssigkeiten bei entsprechender Stellung des Bombenofens in der Kälte vermieden wurde. Die Bombe wurde allmählich auf $130-135^\circ$ erhitzt und 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten zeigte sich eine sehr erhebliche Abscheidung brauner Krystalle und über derselben eine wasserhelle Flüssigkeit. Das Öffnen der Bombe erfolgte trotz vorheriger Abkühlung explosionsartig, und die Flüssigkeit verpuffte unter Verbreitung eines unangenehmen, Kopfschmerzen erregenden stechenden Geruches, was auf das Vorliegen von verflüssigtem Keten schließen ließ.

Die Untersuchung des ätherischen Auszuges des Bombeninhaltes ergab keine Aufklärung.

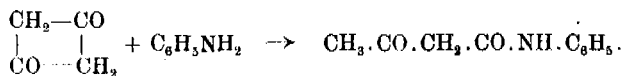
Aus der braunen Krystallmasse konnten durch Wasser 6,4 g (ber. 7,37) Triäthylaminbromhydrat herausgelöst werden.

Bei einem anderen Versuche wurden 5 g Aldehyd mit nur etwas mehr als der molekularen Menge Triäthylamin eingeschmolzen und in der gleichen Weise behandelt. Es hatte sich weniger klare Flüssigkeit über den Krystallen gebildet. Beim Öffnen der Bombe wurde das Gas über Wasser aufgefangen, von dem es sehr schnell absorbiert wurde. Die wäßrige Lösung zeigte deutlich saure Reaktion.

Die im Bombenrohr verbliebene Flüssigkeit hatte braune Farbe angenommen. Der ganze Bombeninhalt wurde mit Äther versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Der gelbbraune Auszug wurde auf dem Wasserbade stark eingengt und dann destilliert. Nach zweimaligem Rektifizieren wurden 1,5 g klare Flüssigkeit vom Sdp. $125-126^\circ$ des Diketocyclobutans erhalten. Mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt, bildeten sich wohl-

240 Kötzt: Gleichzeitige Reduktion und Oxydation.

ausgebildete Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 84—85° des Acetessigsäureanilids zeigten.



0,1264 g gaben 0,8148 g CO₂ und 0,0713 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₁O₂N:

Gefunden:

C 67,76

67,93 %

H 6,26

6,31 „

Aus der Krystallmasse konnten 6,5 (ber. 7,37) g Triäthylaminbromhydrat gewonnen werden.

Göttingen, September 1921.