

Leider gestattete der Mangel an Material keine eingehenderen Untersuchungen. Es wäre wohl nicht unlohnend, dieselben in grösserem Umfange gelegentlich wieder aufzunehmen.

An dieser Stelle sage ich nochmals Hrn. Prof. Dr. Harries meinen aufrichtigsten Dank für die freundliche Unterstützung, die er der in seinem Auftrage ausgeführten Arbeit angedeihen liess.

257. E. Wedekind: Zur Kenntniss der einfachsten Chloräther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. April 1903.)

Da die fetten Monochloräther in letzter Zeit sowohl technisch¹⁾, als auch wissenschaftlich — durch die Arbeiten Gomberg's über das Triphenylmethyl²⁾ — wieder hervorgetreten sind, so habe ich in den nachfolgenden Zeilen einige neue Beobachtungen über diese Aether zusammengestellt, die schon vor einiger Zeit gemacht wurden.

Was zunächst die Darstellung der Monochlormethyläther betrifft, so ist bekanntlich die alte, unbequeme Methode — Einwirkung von Chlorgas auf die betreffenden Aether im diffusen Tageslicht — schon seit einiger Zeit durch eine synthetische — Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäuregas auf die betreffenden Alkohole — ersetzt worden³⁾. Da bei diesem Process vor Eintritt der eigentlichen Reaction das Wasser der verwandten Formalinlösung vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt werden muss, so ist dieses Verfahren — namentlich mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums — zeitraubend und durch den grossen Verbrauch von Salzsäuregas recht unbequem.

Für die Gewinnung grösserer Quantitäten der einfachsten Chlormethyläther, deren ich für andere Zwecke bedurfte, habe ich nun ein neues Verfahren⁴⁾ gefunden, welches das lästige Wasser in dem Ausgangsmaterial von vornherein ausschliesst und dadurch einen glatten und schnellen Reactionsverlauf ermöglicht.

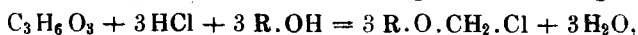
¹⁾ Vergl. das Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. »Darstellung der Salicylsäurealkoxy-methylester $C_6H_4(OH)(CO.O.CH_2.O.R)$ aus Chlormethylalkyläthern und Salicylaten« (No. 137585).

²⁾ Diese Berichte 36, 377 [1903].

³⁾ Vergl. diese Berichte 27, Ref. 670 [1894]; Favre, Bull. soc. chim. [3], 11, 881 [1894], Gaspari, Gaz. chim. ital. 27, II, 297.

⁴⁾ Deutsches Reichspatent No. 135310; vergl. auch Pharmaceut. Ztg. 1902, No. 85.

Trioxymethylen reagirt nämlich bei mässiger Wärme mit molekularen Mengen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Fettalkohole (Methyl- und Aethyl-Alkohol) im Sinne folgender Gleichung:



in welcher $\text{R} = \text{CH}_3$ oder C_2H_5 ist.

Die Bindung des bei diesem Process gleichzeitig entstehenden Wassers erfolgt durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffgas oder nöthigenfalls durch Chlorzink.

Besonders bequem gestaltet sich die Darstellung des Monochlor-dimethyläthers¹⁾, $\text{Cl.CH}_2.\text{O.CH}_3$, da derselbe wegen seines niedrigen Sdp. (60°) direct aus dem Reaktionsgemisch herausdestillirt werden kann.

320 g Holzgeist werden beispielsweise unter guter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und darauf in einer grossen Reibschale mit 300 g Trioxymethylen portionsweise so lange kräftig verrieben, bis alle Klumpen verschwunden sind. Das schwach gelb gefärbte Gemenge wird dann schnell in einen geräumigen Kolben gespült und bei Zimmertemperatur einige Zeit sich selbst überlassen. Darauf wird auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler sehr langsam und gelinde erwärmt, bis das noch vorhandene Trioxymethylen verschwunden ist, worauf die Temperatur bis zum Sieden des Reactionsproductes gesteigert wird. Das stark rauchende Destillat wird unter Abschluss von Luft und Feuchtigkeit aufgefangen; mitgerissene Salzsäure wird abgehoben und der hinterbleibende Chloräther nochmals rectificirt. Die Ausbeute beträgt 50–60 pCt. der Theorie.

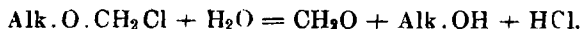
Die Siedepunkte der so gewonnenen Chlormethyläther liegen innerhalb ziemlich weiter Grenzen, vermuthlich in Folge des Gehaltes an gelöstem Chlorwasserstoff und geringer Mengen der betreffenden Methylale²⁾. Durch längeres Durchleiten eines scharf getrockneten Kohlendioxydstromes können übrigens die Aether fast völlig von gelöster Salzsäure befreit werden.

Die Chlormethyläther sind bekanntlich sehr unbeständig; durch ihre Empfindlichkeit gegen Wasser und Feuchtigkeit erinnern sie an die Säurechloride, und zwar erfolgt die Zerlegung unter Abgabe von Formaldehyd um so schneller, je kleiner das Radical des zugleich gebildeten Alkohols ist; demgemäss setzt sich der Chlordimethyläther, $\text{CH}_3.\text{O.CH}_2.\text{Cl}$ mit Wasser am lebhaftesten um. Schichtet man einen Chloräther, der als solcher sich mit Wasser nicht mischt, vorsichtig auf eine wässrige Flüssigkeit, so bleiben die beiden Schichten zunächst

¹⁾ Vergl. auch F. Litterscheid, Ann. d. Chem. 316, 157 ff.

²⁾ Im Gegensatz zu der bekannten Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf Trioxymethylen (vergl. Gazz. chim. ital. 13, 314) tritt bei dieser Reaction die Bildung der beständigen Methylate (Methylenalkyläther) zurück.

bestehen: allmählich verschwindet die obere und die Flüssigkeit stellt eine Lösung von Formaldehyd, Salzsäure und dem betreffenden Alkohol vor. Schüttelt man hingegen den Aether sofort mit Wasser kräftig durch, so erhält man ohne Weiteres unter deutlicher Wärmetönung eine klare, homogene Lösung. Dieselbe enthält monomolekularen Formaldehyd; dieser Punkt ist nicht unwichtig, da man in Handbüchern und in der Literatur¹⁾ die Angabe findet, dass der Chlordimethyläther durch Wasser in Trioxymethylen, Holzgeist und Salzsäure zerfällt. Thatsächlich ist das Auftreten von polymerem Formaldehyd nur dann zu beobachten, wenn die Hydrolyse sehr langsam und mit einer zur völligen Zerlegung unzureichenden Menge Wasser erfolgt. Setzt man z. B. den einfachsten Chloräther oder das entsprechende Acetat $C_2H_5O_2.CH_2.O.CH_3$ (Sdp. 117—118°) in einer offenen Flasche der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit aus, so findet man nach Verlauf einiger Zeit die Wandungen des Gefässes mit einem glänzenden, weissen Belag (Trioxymethylen) bedeckt, während die Flüssigkeit verschwunden ist. Mit einer genügenden Menge Wasser erhält man hingegen stets eine Lösung von monomolekularem Formaldehyd; die Umsetzung erfolgt also im Sinne der Gleichung:



Die Chlormethyläther sind auch sonst sehr reactionsfähig; so erhält man bekanntlich mit Ammoniak Hexamethylentetramin. Sie sind überhaupt vorzügliche Formaldehydüberträger, namentlich in solchen Fällen, wo die Reaction mit dem einfachen Formaldehyd langsam oder schwierig vor sich geht.

Durch Einwirkung der Chloräther auf Salze von organischen Säuren gelangt man zuweilen zu den Alkyläthermethylestern $R.CO.O.CH_2.O.Alk$ der Letzteren; jedoch zeigen die Salze von Carbonsäuren einen sehr verschiedenen Grad von Reactionsfähigkeit: so entstehen die Essigsäureester $C_2H_5O_2.CH_2.O.CH_3$ und $C_2H_5O_2.CH_2.O.C_2H_5$ durch einfaches Uebergiessen von Kaliumacetat mit Chlordimethyläther bezw. Chlormethyläthyläther (Sdp. 80°) unter lebhafter Selbsterwärmung, während die entsprechenden Ameisensäureester durch Umsetzung mit Kalium- bezw. Calcium-Formiat — selbst beim Erwärmen — nicht erhältlich sind. Die gewünschten Ester $H.CO.O.CH_2.O.CH_3$ und $H.CO.O.CH_2.O.C_2H_5$ sind aber leicht darzustellen, wenn man reines, feingepulvertes Bleiformiat mit den berechneten Mengen Chlormethyläther schüttelt und nach eingetretener Reaction noch kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Diese Ameisensäurealkyläthermethylester sind farblose, nicht rauchende Flüssigkeiten, die etwas über 100° sieden, sich mit Wasser an sich nicht mischen, beim Umsehütteln

¹⁾ Vergl. u. a. Bull. soc. chim. 28, 171 und Ann. d. Chem. 246, 97.

aber schnell verseift werden unter Bildung von Formaldehyd, Ameisensäure und Methyl- bzw. Aethyl-Alkohol. Auch die oben erwähnten Essigsäureester werden durch Wasser ziemlich schnell in ihre Componenten zerlegt. Bei längerem Stehen an der Luft liefern alle diese Ester schneeweissen, polymeren Formaldehyd.

Schliesslich sei erwähnt, dass sowohl die Chlormethyläther, als auch die genannten Ameisensäureester ausgezeichnete Desinfectionsmittel sind, die den Formaldehyd anscheinend an Wirkung¹⁾ übertreffen.

358. E. Wedekind und O. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf einige Santoninabkömmlinge.

(Studien in] der Santoninreihe; 3. Mittheilung²⁾.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. April 1903.)

Vor längerer Zeit theilte der Eine³⁾ von uns mit, dass die der Santoninsäure isomere Santonsäure in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen kuppelt unter Bildung von »Disazosantonsäuren«; mit Benzoldiazoniumchlorid erhält man z. B. eine gelb gefärbte Säure von der empirischen Formel $C_{27}H_{28}O_4N_4$, welche also zwei Benzolazogruppen enthält⁴⁾. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung kann der gelbe Körper in einen rothen umgewandelt werden, welcher starke Verwandtschaft zur thierischen Faser zeigt und sich später als Zinndoppelsalz einer Aminoazoverbindung zu erkennen gab. Offenbar wird zunächst nur eine Azogruppe aufgespalten unter intermediärer Bildung einer Säure, welche gleichzeitig eine Aminogruppe und einen Azorest enthält, und in der die Erstere als auxochrome Gruppe fungirt.

Der niedrige Schmelzpunkt, die relativ geringe Beständigkeit der Disazosantonsäuren, sowie der Umstand, dass die Santonsäure nach France'sconi keinen aromatischen, sondern nur hydroaromatische Kerne enthält, berechtigen zu der Annahme, dass hier Verbindungen

¹⁾ Dieselbe wird wohl dem status nascens des aus den Aethern abgespaltenen Formaldehydes zu verdanken sein.

²⁾ 1. und 2. Mittheilung, vergl. E. Wedekind, diese Berichte 31, 1680 [1898] u. 32, 1411 [1899] eine Monographie über die Chemie der Santoningruppe wird demnächst in der Ahrens'schen Vortragsammlung erscheinen. W.

³⁾ E. Wedekind, diese Berichte 31, 1680 [1898].

⁴⁾ Eine Disazoverbindung ähnlicher Art ist das von Perkin (Soc. 73, 1032) dargestellte Hesperindisazobenzol.