

zu betrachten ist. Mit Ammoniak und Ätzalkalien bezw. Alkalisalzen erhält man schön gelb gefärbte Salze, aus deren Lösungen die Sulfonsäure mit dunkelkirschroter Farbe wieder gefällt wird. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkt diese Hydrazinsulfonsäure reduzierend, doch gelingt die Silberspiegelbildung nicht, oder wenigstens nicht so leicht wie bei den oben erwähnten Sulfonsäuren. Wird die Sulfonsäure in einer Alkohol-Schwefelsäure-Mischung mit aromatischen Aldehyden erhitzt, so treten dieselben schönen blavioioletten Färbungen auf, wie man sie bei den oben erwähnten Sulfonsäuren beobachtet. Die weitere Untersuchung dieser sowie analoger Sulfonsäuren setzen wir fort, und wir bitten die verehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen. Analoge Versuche mit Aminoazoxylolen, Aminoazonaphthalinen sind schon seit einiger Zeit in Angriff genommen und haben beim Aminoazoxylol auch zu einer blutroten Sulfonsäure geführt; doch sind bei der Darstellung dieser Verbindungen scheinbar vielerlei Dinge zu berücksichtigen, die wir vorläufig noch nicht ganz übersehen, so daß wir uns jetzt mit dieser kurzen Mitteilung begnügen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß solche Hydrazinsulfonsäuren, wenn sie in Eisessig oder Alkohol-Schwefelsäure-Suspension mit aromatischen Ketonen bei Wasserbadwärme kondensiert werden, sehr schön gefärbte Kondensationsprodukte liefern, in denen Schwefelsäure-Verbindungen von Hydrazonen vorliegen. Aus diesen salzartigen Verbindungen macht Ammoniak die Hydrazone frei, die vorzüglich kristallisierende Produkte darstellen und über deren Darstellung und Eigenschaften demnächst weitere Mitteilungen erscheinen werden.

Braunschweig, Technische Hochschule, Dezember 1906.

30. A. Wohl und H. Roth: Über α, α -Dichlor-isopropylalkohol und die Darstellung des Dichlor-aldehyds.

[Mitteilung aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingeg. am 24. Dezemb. 1906.; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Ehrlich.)

Der α, α -Dichlorisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl}_2$, der zum Milchsäurealdehyd in derselben Beziehung steht, wie das Äthylidenchlorid zum Acetaldehyd, sollte durch Reduktion des jetzt leicht zugänglichen Trichlorisopropylalkohols (Isopral der Elberfelder Farbfabriken) erhältlich sein. Der Versuch zeigte jedoch, daß es sehr schwierig ist, die Reduktion auf der ersten Stufe festzuhalten, und daß vor allem dabei auf dieser Stufe Wasser abgespalten wird, so daß statt des gesuchten Alkohols der Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl}_2$

Erfahrung gemacht, daß die größere Beweglichkeit des Chlors in dieser Verbindung die Verwendung des Magnesiummethyljodids ausschließt, weil sich durch Austausch der Halogene jodhaltige Produkte bildeten. Diese Schwierigkeit war leicht durch Verwendung von Magnesiummethylbromid zu beseitigen. Dann aber mußte für den wasserfreien Dichloraldehyd erst ein geeignetes Darstellungsverfahren ausgearbeitet werden, da sich die in der Literatur angegebenen Wege nicht gangbar bzw. zu unergiebig erwiesen.

Die Darstellung des Dichloraldehyds ist vor zwei Jahren eingehend von Oddo und Mameli¹⁾ bearbeitet worden. Diese Forscher zeigten, daß die von Paterno²⁾ bzw. Grimaux und Adam³⁾ angegebenen Bildungsweisen für präparative Zwecke überhaupt nicht in Frage kommen. Die besten Ergebnisse erhielten Oddo und Mameli durch Zerlegung des Trichloräthers mit konzentrierter Schwefelsäure, aber auch hierbei werden nur etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute erzielt. In einer Anmerkung stellen sie zwar Mitteilungen über eine Verbesserung dieser Methode in Aussicht, die bis zu 58 pCt. der Theorie aus Trichloräther bzw. 38 pCt. aus Dichloracetal führen soll. Diese Mitteilung ist aber bisher nicht erfolgt.

Das bequemste Ausgangsmaterial für den Dichloraldehyd ist das Dichloracetal, das nach einer sehr guten Vorschrift von Fritsch⁴⁾ durch Chlorieren von Alkohol unter 30° entsteht. Wenn auch die hier angegebenen Ausbeuten (850—900 g auf 1 L Alkohol) sich auf ein Rohprodukt vom Sdp. 178—185° beziehen, das für die Darstellung des Aldehyds weiterer Fraktionierung bedarf, so ist doch die Verbindung auf dem angegebenen Wege in jeder Menge zugänglich. Wir haben auf 1 L Alkohol 500—600 g vom Sdp. 181—184° und daraus etwa die Hälfte ganz reines Dichloracetal vom Sdp. 183—184⁰⁵) erhalten.

Die Schwierigkeit in der Reindarstellung des Dichloraldehyds liegt in seiner sehr viel größeren Zersetzlichkeit gegenüber dem Chloral und in der festen Bindung von Wasser und Alkohol. Bei der Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure⁶⁾ z. B. wird ein alkoholhaltiges Hydrat erhalten, dem durch konzentrierte Schwefelsäure nicht wie beim Chloral das Wasser entzogen werden kann, ohne daß Salzsäureabspaltung den Beginn einer Zersetzung anzeigt. Die Zerlegung des

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. **33**, II, 388 ff. [1904].

²⁾ Bull. soc. chim. II, 316 [1869].

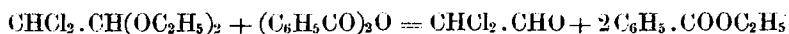
³⁾ Bull. soc. chim. **34**, 29.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **279**, 300.

⁵⁾ Pinner, Ann. d. Chem. **179**, 34.

⁶⁾ Von Natterer zur Darstellung von Monochloraldehyd verwendet. Wien. Monatsh. **3**, 446.

Acetals mußte also von vornherein in einem wasserfreien Medium und zugleich so erfolgen, daß der Alkohol vollständig gebunden wird. Dies gelingt durch Einwirkung organischer Säureanhydride bei Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure, im vorliegenden Falle erscheint auf Grund des hohen Siedepunktes des Benzoesäureesters das Benzoesäureanhydrid am geeignetsten. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



und liefert bei Anwendung von reinem Dichloracetal vom Sdp. 183—184° rund 70 pCt. der Theorie an reinem, wasserfreiem Dichloraldehyd vom Sdp. 88—90°; weniger reines Dichloracetal vom Sdp. 181—184° gibt gegen 60 pCt. Ausbeute.

Reduktion des Trichlor-isopropylalkohols.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Isopral stellten uns die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, freundlichst zur Verfügung, denen auch an dieser Stelle unser Dank zum Ausdruck gebracht sei. Zur Reduktion wurden 32.6 g Isopral ($\frac{1}{3}$ Mol) in 30 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung 14 g Zinkstaub langsam eingetragen, dann wurde mit Wasser gefällt, das unten angesammelte Öl abgelassen, getrocknet und destilliert. Die Fraktion 70—80° ging bei nochmaliger Destillation bei 78° über und erwies sich als Dichlorpropylen.

Die zweite Hauptfraktion von 140—165° bestand in der Hauptmenge aus unverändertem Isopral, das beim Anreiben auskristallisierte. Die Reduktion ist also, da $\frac{1}{3}$ Mol Zink verbraucht und Wasserstoff nicht entwickelt worden ist, zum Teil wohl bis zum Isopropylalkohol gegangen. Ein Versuch, an das Dichlorpropylen mittels konzentrierter Schwefelsäure wieder Wasser anzulagern, führte nicht zum Ziele, da bei der zur Lösung erforderlichen Konzentration der Schwefelsäure bereits in der Kälte Salzsäure entwickelt wurde.

Umsetzung des Trichlor-isopropylalkohols mit Natriumäthylat.

7 g ($\frac{3}{10}$ Mol) Natrium wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die heiße Lösung durch den Rückflußkühler hindurch allmählich in kleinen Anteilen 16.3 g Isopral ($\frac{1}{10}$ Mol) eingetragen. Unter jedesmaligem stürmischem Aufsieden trübte sich die Lösung von ausgeschiedenem Kochsalz. Wenige Minuten nach Eintragen des letzten Anteils war, wie durch Titration des freien Alkalis kontrolliert wurde, die Reaktion beendet. Die Lösung wurde vom Chlornatrium abgesaugt, der Alkohol verdampft und der Rückstand destilliert. Der-

selbe ging fast völlig konstant bei 154—155° (770 mm) über (Sdp. 73° bei 42 mm) und erwies sich als Äthylester der Äthylmilchsäure. Spez. Gew. gef. 0.9413 bei 21°; angegeben¹⁾ sind der Sdp. 155° und das spez. Gew. 0.9326 bei 19°. Die geringe Abweichung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die hier erhaltene Substanz nicht völlig halogenfrei ist, ihre Natur wird aber durch die Verseifung außer Zweifel gestellt.

0.1611 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.1316 g H₂O. — 0.2552 g Sbst.: 0.5383 g CO₂, 0.2110 g H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57.53, H 9.59.
Gef. » 57.07, 57.53, » 9.07, 9.27.

6 g des Esters wurden mit 6 ccm Kalilauge (7¹/₂-fach norm.) und Alkohol bis zur Lösung versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt. Das charakteristische Silbersalz²⁾ wurde einmal aus heißem Wasser unkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

0.3313 g Sbst.: 0.1590 g Ag.

CH₃.CH(OC₂H₅).COOAg. Ber. Ag 48.0. Gef. Ag 46.0.

Versuche mit Dichlor-aceton.

30 g Zinkäthyl in 50 ccm Äther wurden in einer Kohlensäureatmosphäre unter Kühlung mit 61.96 g Dichloraceton zusammengebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt allmählich Gelb- bis Rotfärbung und Gasentwicklung ein. Nach Beendigung derselben wurde die Lösung in 100 ccm Äther gegossen. Die gefällte schmierige Masse wurde mit verdünnter Säure zuletzt unter schwachem Erwärmen zersetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Bei der Destillation des Rückstandes der Ätherlösung bei 19 mm wurden nur wenige Gramme vom Sdp. 35—50° und 50—57° erhalten, die sich an der Luft rasch dunkel färbten und zersetzten und durch Chlorbestimmungen als Gemenge erwiesen wurden. Eine Wiederholung des Versuches bei Eiswasserkühlung und langsamem Verlauf (2 Tage) führte zu denselben Ergebnissen.

Die Auflösung von Magnesium in der ätherischen Lösung des Tertiärbutylbromids ist ohne wesentliche Entwicklung von Butylen nur erreichbar, wenn man den Vorgang sehr langsam (24 Stunden) unter zeitweiligem Einstellen in Eiswasser verlaufen läßt; zuletzt wurde ein wenig erwärmt, so daß noch keine Gasentwicklung eintrat. Zu der noch etwas ungelöstes Magnesium enthaltenden Masse aus

¹⁾ Schreiner, Ann. d. Chem. **197**, 21.

²⁾ Markownikoff, Ann. d. Chem. **208**, 340.

25 ccm Tertiärbutylbromid und 4.8 g Magnesium wurden 20 ccm Dichloraceton unter Kühlung langsam zutropft. Das stürmisch entwickelte Gas wurde von Brom vollständig absorbiert (Isobutylen). Aus der in der üblichen Art mit Säure zersetzten Reaktionsmasse wurde hauptsächlich nur unverändertes Dichloraceton zurückgewonnen.

Darstellung des Dichlor-aldehyds.

Man fügt zu einem Gemenge von 50 g Dichloracetal und 65 g Benzoesäureanhydrid (berechnete Menge) unter gutem Umschütteln 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und erhitzt im Ölbad unter rascher Steigerung der Temperatur auf 170—180°, zuletzt bis gegen 200°. Das übergelende Destillat wird mit einer Dreikugel-Kolonne fraktioniert. Aus 50 g Dichloracetal vom Sdp. 183—184° wurden nach 3—4-maligem Ausfraktionieren des Vorlaufs 21.4 g Dichloraldehyd vom Sdp. 88—90° erhalten was einer Ausbeute von 70.8 pCt. der Theorie entspricht.

Dichlor-isopropylalkohol.

Unter Anwendung einer mit Kältemischung umgebenen Rückflußkühlschlange werden 7.2 g Magnesiumband ($\frac{3}{10}$ Mol) mit einem Überschuß von Methylbromid, ca. 25 ccm, in 90 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht. Unter Kühlung mit Kältemischung läßt man bei Abschluß der Luftfeuchtigkeit eine Lösung von 33.9 g Dichloraldehyd in 90 ccm absoluten Äther allmählich zutropfen. Wegen der Heftigkeit der Reaktion ist die Lösung im Kolben durch häufiges Umschütteln stets kühl zu halten. Die Magnesiumverbindung scheidet sich meist krystallinisch aus. Nach 10—12-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt durch Einwerfen von Eisstückchen und Zusatz der berechneten Menge verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurden bei 12 mm Druck 3 Fraktionen erhalten:

1. Vorlauf bis 49°	2.08 g.
2. » von 49—51°	18.28 ».
3. » » 51—55°	8.38 ».

Fraktion 2 und 3 enthalten in der Hauptsache Dichlorisopropylalkohol.

Durch Destillieren unter 765 mm wurden 22.2 g vom Sdp. 146—148° erhalten; Ausbeute 57.37 pCt. der Theorie.

0.1992 g Sbst.: 0.2041 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

CH₂.CH(OH).CHCl₂. Ber. C 27.91, H 4.65.

Gef. » 27.94, » 4.55.

0.2558 g Sbst.: 0.5703 g AgCl.

Ber. Cl 55.01. Gef. Cl 55.13.

Spez. Gewicht des Alkohols: 1.3334 bei 22°.

Wir beabsichtigen, den Dichlorisopropylalkohol und ebenso den nun leicht zugänglich gewordenen Dichloraldehyd auf ihre Verwendbarkeit für einige Synthesen zu prüfen, und bitten die Fachgenossen, uns die weitere Bearbeitung dieser Verbindungen für kurze Zeit überlassen zu wollen; auch soll versucht werden, andere Acetale nach der hier beschriebenen Methode zu spalten.

31. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.

IV. Über die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf die Ester der Zimtsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1906.)

Während die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf freie Zimtsäure in einfacher und übersichtlicher Weise so verläuft, daß zunächst ohne wesentliche Nebenreaktion ein Molekül Hydroxylamin an die Äthylenbindung addiert wird, bot die Deutung der erhaltenen Resultate bedeutend größere Schwierigkeiten, als an Stelle der freien Zimtsäure deren Ester auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht wurden. Schon in der ersten vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich kurz erwähnt, daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimtsäureester — und zwar gleichgültig, ob Äthylester oder Methyl-ester — schon in der Kälte eine wohlcharakterisierte Verbindung entsteht, die leicht in β -Phenyl- β -aminopropionsäure übergeht, für deren unerwartet hohen Stickstoffgehalt aber damals keine befriedigende Deutung gefunden werden konnte. Die große Anzahl der schon damals gemachten Analysen stimmte am annäherndsten auf eine Formel $C_7H_{12}N_2O_3$. Diese Formel war aber unmöglich, weil der glatte Übergang der Substanz in Phenylaminopropionsäure zeigte, daß der C₉-Komplex der Zimtsäure noch vorhanden sein mußte, während andererseits für ein Vielfaches dieser Formel keine glaubhafte Deutung gefunden werden konnte. Es blieb also nur die Annahme übrig, daß die Substanz trotz häufigeren Umkrystallisierens und trotz des kon-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4305 [1903].