

von 81° auf 100°, zuletzt bis 180°, so zersetzt es sich, ohne völlig zu schmelzen und ohne einen beträchtlichen Rückstand zu hinterlassen. In der ersten, nicht gekühlten Vorlage scheidet sich wenig Flüssigkeit ab: ein Gemisch von Diäthyllessigsäure-anhydrid und wahrscheinlich Polymeren des Diäthylketens. In der zweiten, mit Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlage kondensiert sich das Diäthylketen, das durch Destillation in eine dritte Vorlage rein erhalten wurde.

Das bisher unbekannte Diäthylketen ist etwas dunkler gelb als das Dimethylketen gefärbt. In flüssiger Luft erstarrt es zu einer schwach gelben Krystallmasse; es siedet völlig unzersetzt bei 91—92° (749 mm). Die Analyse wurde wie die des Dimethylketens durch Übertreiben von Diäthylketen-Dampf mittels Stickstoff in ein glühendes Verbrennungsrohr ausgeführt. Das U-Rohr mit Diäthylketen wurde zu diesem Zweck auf 50—60° erwärmt.

0.2761 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.3055 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₆H₁₀O. Ber. C : H = 12 : 1.666. Gef. C : H = 12 : 1.715, 12 : 1.676.

Ferner wurde das Diäthylketen zur Charakterisierung in Diäthyllessigsäure-anilid (Schmp. 128° aus Alkohol) übergeführt. Es ist bedeutend beständiger als das Dimethylketen, noch nach einem Monat ist ca. die Hälfte nicht polymerisiert, wie durch Überführung des unveränderten Ketens in Anilid nachgewiesen wurde. Mit Sauerstoff reagiert es wie das Dimethylketen. Die weitere Untersuchung des Diäthylketens ist im Gang.

378. H. Staudinger: Umwandlung der Carbonsäuren in ihre Aldehyde.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

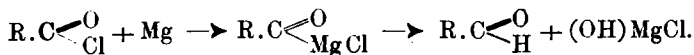
(Eingegangen am 15. Juni 1905.)

Der von G. Merling zu diesem Thema angekündigte Vortrag¹⁾ veranlaßt mich, kurz einige noch in den Anfängen stehende Versuche zu skizzieren, die ich in dieser Richtung unternommen habe und mit deren Ausarbeitung ich beschäftigt bin. Bekanntlich gelingt die Überführung der Carboxylgruppe in die Aldehydgruppe nur in einzelnen Fällen²⁾. Ließen sich Säurechloride (-bromide) in die entsprechenden Grignardschen Verbindungen überführen, so hätte man eine all-

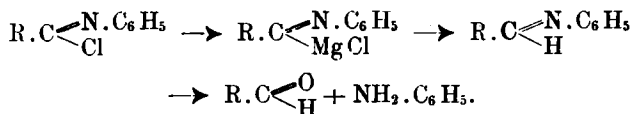
¹⁾ Vgl. S. 2064 dieses Heftes. Red.

²⁾ F. Henle, diese Berichte **35**, 3089 [1902]

gemeine Methode zur Reduktion der COOH- in die COH-Gruppe, da die Grignardschen Verbindungen mit Wasser in Aldehyde gespalten werden müßten:



Bei den Säurechloriden ist dieser Prozeß nicht durchführbar; wohl aber gelingt eine ähnliche Reaktion bei den Imidchloriden, da hier das Chloratom mit Magnesium reagiert. Durch Zersetzung der Magnesiumverbindungen mit Wasser erhält man Schiffsche Basen, die sich leicht in Aldehyde spalten lassen; mit Säuren kann man aus ihnen direkt Aldehyde erhalten:



Die Reaktion ist wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen Schiffschen Basen nur von beschränkter Bedeutung. Durchgeführt wurde die Reaktion bis jetzt nur bei dem Benzanilid-imidchlorid.

In ätherischer Lösung reagiert dieses nicht mit Magnesium, in reiner Essigesterlösung nach Zusatz von Jod dagegen äußerst heftig; man setzt daher zweckmäßig Essigester der Benzol- resp. Äther-Lösung zu und kocht einige Zeit. Nach dem Schütteln mit Wasser und Abdampfen entzieht man dem Rückstand mit Petroläther das Benzyliden-anilin, das durch Umkrystallisieren gereinigt wird, Schmp. 50°; oder man versetzt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und treibt den gebildeten Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Ausbeute ca. 40—45%¹⁾.

Ebenso reagierten Oxanil-idimidchlorid und Isobuttersäurephenylimidchlorid²⁾ mit Magnesium, doch ohne daß die betreffenden Aldehyde darzustellen waren. Diphenylessigsäurephenylimidchlorid³⁾ reagiert sehr schwer und nur mit aktiviertem Magnesium

¹⁾ Der zum Einleiten der Reaktion notwendige Zusatz von Essigester verringert wohl die Ausbeute.

²⁾ Isobuttersäurephenylimidchlorid (dargestellt aus Anilid und Phosphor-pentachlorid) ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 101—103° bei 13 mm Druck. Es zersetzt sich bei Aufbewahren unter Abscheiden von Krystallen.

³⁾ Das Diphenylessigsäurephenylimidchlorid wurde aus dem Anilid und Phosphor-pentachlorid dargestellt. Kompakte Krystalle vom Schmp. 94—95° aus Petroläther.

oder nach Zusatz von Jodmethyl; die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Ferner sollen noch Versuche unternommen werden, aus der Triphenylessigsäure mit dieser Methode den noch unbekanntem Triphenylacetaldehyd darzustellen.

379. L. Tschugaeff und L. Spiro: Über die isomeren-Modifikationen des *p*-Tolil-dioxims und über ihr Verhalten gegenüber Komplexbildung.

[XIII. Mitteilung über Komplexverbindungen aus dem Chemischen Laboratorium der Kais. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 16. Juni 1908.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gezeigt¹⁾, daß von den drei möglichen isomeren Modifikationen eines Dioxims

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \text{-----} \text{C}-\text{R} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{N.OH} \quad \quad \text{N.OH} \end{array}$$

nur die *syn*-Form zur Bildung charakteristischer Komplexverbindungen (Dioximine) befähigt ist. Obschon diese Regelmäßigkeit an einem ziemlich umfangreichen Tatsachenmaterial geprüft und bestätigt worden ist, war doch vorläufig nur ein einziger Fall bekannt, in welchem die sämtlichen drei Modifikationen bekannt sind und auf ihr Verhalten gegenüber Ni-, Fe-, Co-Salzen usw. geprüft werden konnten. Es ist dieses der Fall der stereoisomeren Benzil-dioxime, deren Konfiguration auf Grund der Beckmannschen Umlagerung bestimmt worden ist. Wir haben uns vorgenommen, auch beim *p*-Tolil-dioxim die sämtlichen isomeren Formen zu erhalten, um ihr Verhalten in Bezug auf die Fähigkeit, Komplexverbindungen einzugehen, feststellen zu können.

Von Stierlin²⁾ sind zwei isomere Tolildioxime beschrieben worden. Auf Grund ihrer Analogie mit den isomeren Benzildioximen nimmt dieser Forscher für das bei 217° schmelzende Isomere die Konfiguration *syn*, für das bei 225° schmelzende die Konfiguration *anti* an. Der dritten noch unbekanntem Modifikation sollte demnach die Konfiguration *amphi* zukommen, was auch tatsächlich bestätigt werden konnte.

Die Darstellung dieser Modifikation gelang uns durch Reduktion des Tolildioxim-superoxydes³⁾, also mit Hülfe einer Reaktion, welche

¹⁾ L. Tschugaeff, *Ztschr. f. anorg. Chem.* **46**, 144. Diese Berichte **41**, 1678 [1908]. Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 67 u. ff.

²⁾ Diese Berichte **22**, 382 [1889].

³⁾ Angeli, diese Berichte **25**, 1960 [1892].