

0.1718 g Subst.: 0.4458 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.77, » 5.61.

Zimtsäure-methylester.

Die Herstellung dieses Esters erfolgte analog der soeben angegebenen Darstellung. Auch hier wurden nur etwa 10% des erwarteten Produkts rein erhalten, während in der Mutterlauge noch ein Rest unveränderter Säure sich vorfand. Das gewonnene Produkt zeigte den für Zimtsäuremethylester angegebenen Schmelzpunkt von 36°, den charakteristischen Geruch und ergab, mit der Probe eines Esters gemischt, der aus Zimtsäure, Methylalkohol, Salzsäure hergestellt war, keine Schmelzpunktsdepression.

Das Verhalten des Diphenylharnstoffchlorids und Chlorkohlensäureesters auf Phenolcarbonsäuren in *o*-, *m*- und *p*-Stellung soll noch näher untersucht werden. Ferner soll die Darstellung einiger komplizierterer Säureester versucht werden.

376. Fritz Schlotterbeck:

Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni 1909.)

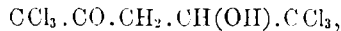
In einer früheren Mitteilung habe ich dargelegt, daß durch Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde Ketone entstehen und habe als Beispiel dafür die Bildung von Methylhexylketon aus Önanthol, von Acetophenon aus Benzaldehyd und von Methylisobutylketon aus Isovaleraldehyd angeführt. Ich habe nunmehr die Reaktion auf eine Reihe negativ-substituierter Aldehyde ausgedehnt und sie als eine sehr gute Darstellungsmethode speziell für solche chlorierte Ketone kennen gelernt, welche auf anderem Wege nicht oder schwer zugänglich sind.

So erhielt ich aus Chloral und Diazomethan α -Trichloraceton-(1.1.1) und konnte durch den Vergleich der Eigenschaften mit dem früher¹⁾ aus Aceton gewonnenen Produkt die Ansicht von Cloëz bestätigen, daß das bisher in der Literatur als 1.1.1-Trichloraceton bezeichnete Keton²⁾ im wesentlichen aus 1.3.3-Trichloraceton besteht.

Durch eine Variation der Versuchsbedingungen bei der Kondensation von Chloral mit Diazomethan gelangte ich zu einem auf

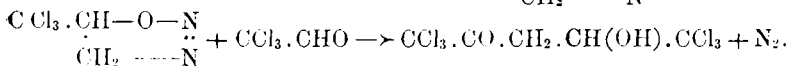
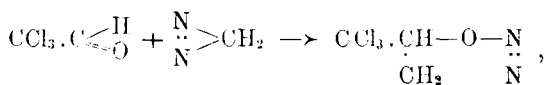
¹⁾ Diese Berichte 8, 1338 [1875]. ²⁾ Beilstein, Bd. I, 987.

anderem Wege ebenfalls nicht zugänglichen, krystallinischen Körper, den ich als symmetrisches Trichlor-chloralacetone,



einen Repräsentanten der interessanten Gruppe der Ketole, anspreche.

Diese Bildung des Trichlor-chloralacetons birgt in sich einen Beweis für die Richtigkeit der früher von mir geäußerten Hypothese, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyd sich intermediär hydrierte Furodiazole bilden. Jener Körper wird nämlich unter heftiger Reaktion dann erhalten, wenn man auf ein sorgfältig hergestelltes Gemisch von 1 Mol. Chloral und 1 Mol. Diazomethan noch direkt ein weiteres Molekül Chloral einwirken läßt. Da man nun den gleichen Körper aus Chloral und fertigem Trichloracetone nicht erhält, so ist es unumgänglich, die Bildung eines intermediären Produkts bei der Einwirkung von gleichen Molekülen Chloral und Diazomethan anzunehmen, das mit Chloral zu reagieren imstande ist. Es scheint mir eine andere Formulierung als die folgende nicht in Frage zu kommen:



Weiter habe ich das bisher unbekannte Methyl-1.2-dichlor-äthylketone,



sowie das Methyl-1.2-dibrom-äthylketone,



aus 1.2-Dichlorpropionaldehyd und 1.2-Dibrompropionaldehyd dargestellt, und es besteht kein Zweifel, daß man die Reaktion auch auf andere α, β -substituierte Aldehyde ausdehnen kann.

Diese α, β -Dihalogenketone sind dazu geeignet, als Ausgangsmaterial für eine Reihe sonst wenig zugänglicher Substanzen zu dienen; so kann man, wie ich mich durch einen Vorversuch überzeugte, durch Herausnahme des Halogens aus den eben genannten Verbindungen zum Methyl-vinylketone, dem ersten Gliede der erst seit kurzem durch Blaise und Maire¹⁾ erschlossenen α, β -ungesättigten Ketone gelangen. Andererseits wird es zweifellos gelingen, durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl das Methyl-1.2-dioxy-äthylketone zu gewinnen.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 9, 176.

gewiesen, daß die durch Chlorieren des Acetons erhaltenen Trichloracetone niemals aus reinem α -Produkt bestanden haben, und hat es wahrscheinlich gemacht, daß sie im wesentlichen 1.3.3-Trichloraceton ($\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2$) gewesen sind. Dafür spricht auch die Angabe des Siedepunktes zu $170\text{--}172^\circ$, während Cloëz den Siedepunkt des 1.3.3-Trichloracetons zu 172° fand. Ebenso wenig ist anzunehmen, daß das von Morawsky¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium erhaltene Produkt, oder das von Combes²⁾ aus Hexachloracetylaceton abgespaltene reines α -Trichloraceton waren.

Sym. Trichlor-Chloralaceton, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3$. (?)

Gelegentlich einer Darstellung von Trichloraceton aus Chloral und Diazomethan beobachtete ich ein paar Tropfen eines gelben Öles, das als Nachlauf bei ungefähr 280° übergang und im Rohr des Fraktionskolbens krystallinisch erstarrte, während der Rückstand im Kolben sich schwärzte. War es auch wahrscheinlich, daß es sich hier um ein Zersetzungs- resp. Oxydationsprodukt handle, so legten mir andererseits einige Reaktionsversuche die Vermutung nahe, daß ich es mit einem Kondensationsprodukt zu tun habe. Dies um so mehr, als ich einen kleinen Überschuß von Chloral verwandt hatte in der Hoffnung, das Reaktionsgemisch von Chloral und Diazomethan rascher zur Entfärbung zu bringen. In der Annahme, daß dieses Kondensationsprodukt durch Einwirkung von Chloral auf frisch gebildetes Trichloraceton entstanden sei, ließ ich ätherische Lösungen von 1 Mol. Diazomethan und 2 Mol. Chloral auf einander einwirken. Das Ergebnis war nicht das erwartete, ich erhielt außer Chloral nur Trichloraceton.

Versuche, Monochloraceton mit Chloral zu kondensieren, schlugen ebenfalls fehl. Erst meine Hypothese einer intermediären Furodiazolbildung brachte mich auf den richtigen Weg. Nach ihr war es wahrscheinlich, daß der in der Ätherlösung befindliche Furodiazolkörper sekundär durch weiteres Chloral unter Bildung des krystallisierten Stoffes zersetzt werde. Ich wählte deshalb folgende Versuchsanordnung:

3 g Chloral in absolut ätherischer Lösung, werden vorsichtig mit 0.8 g Diazomethan in Äther unter guter Kühlung versetzt und zu diesem Gemenge weitere 3 g Chloral tropfenweise hinzugegeben. Jeder Tropfen fuhr zischend ein und verursachte lebhaftes Stickstoffentwicklung, deren Beendigung abgewartet wurde, bevor man den nächsten Tropfen zugab. Am Schluß der Operation blieb eine schwache Gelbfärbung bestehen, die sich auch nach zweitägigem Stehen nicht änderte. Bei der fraktionierten Destillation ging bis

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] **12**, 239.

²⁾ Kolbes Journ. f. prakt. Chem. **12**, 384.

155° im wesentlichen Trichloracetone über, dann stieg das Thermometer rasch auf 280° und es ging ein dickflüssiges Öl über, während sich der Rückstand im Kolben durch etwas abgeschiedene Kohle schwärzte. Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit zu weißen, kernigen Krystallen, die mit etwas gelbem Öl untermischt waren. Sie wurden deshalb auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute betrug 2.2 g, der Schmp. 80°.

Dieses Rohprodukt gab bei der Analyse nicht genau die erwarteten Zahlen. Durch Umkrystallisieren wurde hierin keine Änderung erzielt. Dagegen konnte die Substanz durch Befeuchten mit Äther und Abreiben auf Filtrierpapier gereinigt werden.

0.1846 g Subst.: 0.5147 g AgCl. — 0.1630 g Subst.: 0.4541 g AgCl.

$C_5H_4O_2Cl_6$. Ber. Cl 68.93. Gef. Cl 68.96, 68.90.

Das reine Produkt schmilzt bei 88°. Es ist in Alkohol und Äther leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht, in Ligroin schwer löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser ölig gefällt. Auch die Ätherlösung hinterläßt beim Verdunsten ein Öl, das erst allmählich zu einer voluminösen Masse erstarrt.

Einen direkten Beweis für die oben angenommene Formel des Körpers konnte ich bisher nicht erbringen, weil er, wie auch die im Folgenden beschriebenen Halogenketone, mit Hydrazinen nicht in einfacher Weise reagiert.

Methyl-1.2-dibromäthyl-ke-ton, $CH_2Br.CHBr.CO.CH_3$.

Der 1.2-Dibrompropionaldehyd wurde nach der Methode von Aronstein¹⁾ aus Acrolein und Brom dargestellt. Die Schwierigkeit besteht nur darin, reinen Aldehyd zu erhalten, da schon geringe Spuren von Bromwasserstoff genügen, um Polymerisation des Aldehyds und, falls die ätherische Diazomethanlösung gleich nach der fraktionierten Destillation hinzugefügt wird, Verschmieren zu bewirken. Selbst ein unter 11 mm Druck genau bei 79° übergegangener Dibrompropionaldehyd ergab kein Resultat.

Es wurde deshalb das aus ganz trockenem Acrolein erhaltene Dibromid der fraktionierten Destillation unter 0.3 mm Druck unterworfen. Dabei geht es bei 45° über; es stellt eine nur schwach gelbliche Flüssigkeit dar. In diesem Zustand der Reinheit läßt sich der Bromaldehyd vor Licht geschützt mehrere Wochen unpolymersiert aufbewahren.

5.6 g dieses Dibromids wurden mit 1.1 g Diazomethan unter guter Kühlung zusammengegeben. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur schien die Umsetzung beendet, die Flüssigkeit war beinahe farblos geworden. Da sich das Reaktionsprodukt bei einem Versuch der Destillation unter 11 mm

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. Bd. III, 190.

Druck vollständig zersetzt, wurde es unter 0.2 mm fraktioniert. Das Keton ging bei 53° farblos über. Das Destillat ist ein ziemlich dickflüssiges Öl; es färbt sich auch bei Abschluß von Licht nach und nach gelb und wird nach Verlauf von Wochen braun. Es hat einen nicht unangenehmen leise stechenden Geruch.

0.2710 g Sbst.: 0.4482 g AgBr.

$C_4H_6OBr_2$. Ber. Br 70.0. Gef. Br 70.3.

Methyl-1.2-dichloräthylketon, $CH_2Cl.CHCl.COCH_3$.

Über den 1.2-Dichlorpropionaldehyd, von dem aus man zum Methyl-1.2-dichloräthylketon gelangt, ist bisher noch wenig bekannt. Aronstein¹⁾ beschreibt ihn als eine weiße, dicke Flüssigkeit, die erst grün dann schwarz und immer dickflüssiger wird. Eine Destillation gelang ihm mit den damaligen Hilfsmitteln nicht, da sofort starke Zersetzung eintrat.

Leitet man scharf getrocknetes Chlor in frisch bereitetes ganz trocknes Acrolein unter guter Kühlung bis zur Sättigung ein, so resultiert eine farblose Flüssigkeit etwa von der Konsistenz des Benzaldehyds, in der einige weiße Flocken herumschwimmen, die wohl aus polymerem Acrolein bestehen.

Unterwirft man dann dieses Öl sofort der fraktionierten Destillation unter einen Druck von 0.2 mm und fängt den genau bei 25° übergehenden Teil für sich auf, so erhält man den reinen Aldehyd als wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Er besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch und greift die Schleimhäute in empfindlicher Weise an. In ganz reinem Zustande bleibt er wochenlang farblos und polymerisiert sich nicht, selbst wenn er der Einwirkung des Lichts ausgesetzt bleibt.

2 g des reinen Aldehyds wurden mit 0.7 g Diazomethan in Reaktion gebracht. Bei der Destillation ging das Keton unter 0.2 mm Druck aus einem Wasserbad von 30—40° als eine farblose, klare, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem, aber nachträglich etwas stechendem Geruch über.

0.149 g Sbst.: 0.3032 g AgCl.

$C_4H_6OCl_2$. Ber. Cl 50.3. Gef. Cl 50.2.