

die Darstellung ist die Anwendung reiner Ausgangsstoffe wichtig, ebenso rechtzeitige Unterbrechung des Erhitzens, da man andernfalls nur amorphe Substanz erhält. Infolge überwiegender Bildung solcher war die Ausbeute meist geringfügig. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

0.1300 g Sbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 11 ccm N (16°, 753 mm).

C₂₀H₁₄O₃N₂. Ber. C 72.70, H 4.27, N 8.49. Gef. C 72.59, H 5.00, N 8.89.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.2076 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Depression 49°.

Ber. Mol.-Gew. 330. Gef. Mol.-Gew. 328.

41. Oscar Routala und Werner Neovius: Über Dichlor-acetaldoxim¹). (Mitgeteilt von R. Scholl.)

(Eingegangen am 28. November 1923.)

Glyoxal-monoxim ist als einfachster Isonitroso-aldehyd und angenommenes Zwischenglied beim Übergange des Äthylalkohols in Knallsäure²) wohl schon wiederholt das erstrebte, aber bisher nicht erreichte Ziel chemischer Forschung gewesen. Auch wir haben mehrere erfolglose Anläufe gemacht, ihm näher zu kommen. Nachdem unsere Versuche, es aus äquimolekularen Mengen von Glyoxal oder dessen Bisulfitverbindung und Hydroxylamin zu gewinnen, ergebnislos gewesen waren, unter den verschiedensten Bedingungen vielmehr nur Glyoxim erhalten worden war, haben wir uns bemüht, es aus dem bis dahin gleichfalls unbekanntem Dichlor-acetaldoxim darzustellen. Die dahin zielenden Versuche haben uns zwar diese Verbindung in reinem Zustande bereiten gelehrt, die Darstellung des Glyoxal-monoxims ist uns aber auch auf diesem Wege nicht geglückt.

Dichlor-acetaldoxim, CHCl₂.CH:N.OH.

Den erforderlichen Dichlor-acetaldehyd bereiteten wir nach Risse³) aus Trichlor-milchsäure, da uns diese in größerer Menge zur Verfügung stand. Für unseren Zweck brauchte der Aldehyd nicht in reiner Form isoliert zu werden, er wurde vielmehr in der durch Erhitzen des trichlor-milchsauren Natriums erhaltenen wäßrigen Lösung mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht.

Eine mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisierte Lösung von 62 g Trichlor-milchsäure in 130 g Wasser wurde am Rückflußkühler auf etwa 70° erwärmt, bis die Kohlendioxid-Entwicklung beendet war (nach etwa 15 Min.), die sauer gewordene Flüssigkeit in der Kälte nachneutralisiert, von neuem bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt und dieser Vorgang noch 2-mal wiederholt. Die erkaltete Lösung wurde nun mit 40 g salzsaurem Hydroxylamin, 2 ccm konz. Salzsäure und, um das gebildete Dichlor-acetaldoxim in Lösung zu halten, mit 40 g Wasser versetzt, 4 Stdn. turbiniert und über Nacht stehen gelassen. Man versetzt die, nötigenfalls filtrierte⁴), Lösung unter Wasserkühlung mit 50 g wasser-

¹) vergl. Routala, Ann. acad. scient. fennicae A III 3 (Helsingfors 1911).

²) H. Wieland, B. 40, 421 [1907]; Monographie über die Knallsäure, S. 49; B. 43, 3363 [1910]; L. Wöhler, B. 43, 755 [1910]. ³) A. 257, 331 [1890].

⁴) Die Lösung scheidet, namentlich wenn man bei der Darstellung des Dichlor-acetaldehyds ohne nachzuneutralisieren zu lange erhitzt, Krystalle aus, die als Chloralid erkannt wurden, offenbar entstanden nach der Wallachschen Reaktion (A. 193. 1) infolge teilweiser Zersetzung der Trichlor-milchsäure zu Chloral.

freiem Chlorcalcium, wodurch ein Teil des Oxims ausgeschieden wird, äthert aus und verdampft den mit Chlorcalcium getrockneten Äther aus einem nicht über 40° geheizten Wasserbade. Das in einer Ausbeute von 90% der Theorie zurückbleibende rohe Dichlor-acetaldoxim zeigte einen Stickstoffgehalt von 9.63% statt theor. 10.93%. Zur Entfernung fremder Bestandteile wurde es zunächst 2-mal mit einer seinem Volumen gleichen Wassermenge ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert, da es sich beim Destillieren bei gewöhnlichem Drucke unter Bildung von Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin zersetzt. Es siedet bei 17 mm zwischen 67° und 69°, bei 2—3 mm zwischen 40° und 44° (Badtemp. 65—70°⁶), erleidet aber auch hierbei noch, teilweise Zersetzung unter Bildung eines braunen, zähflüssigen Rückstandes, der die Ausbeute an reinem Destillate bis auf 50% hinunterdrückt⁶). Am zweckmäßigsten dürfte es daher sein, die Destillation im Kathoden-Vakuum vorzunehmen.

0.2854 g Sbst.: 0.1985 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.2540 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 763 mm). — 0.2470 g Sbst.: 0.5580 g AgCl.

C₂H₂ONCl₂ (127.96). Ber. C 18.76, H 2.36, N 10.95, Cl 55.42,
Gef. » 18.97, » 2.59, » 10.79, » 55.85.

Dichlor-acetaldoxim ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, zu Tränen reizenden Geruch, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Aus den Lösungen in Äther, Benzol und Chloroform fällt Chlorwasserstoff kein Chlorhydrat. Durch freies Hydroxylamin wird es bei Zimmertemperatur in Glyoxim verwandelt, das sich aus der wäßrigen Lösung bei Verwendung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin, 9 g Wasser und der berechneten Menge Soda auf 0.5 g Dichlor-acetaldoxim nach einigen Stunden krystallinisch ausscheidet (gef. N 31.81 statt theor. N 31.82%).

Phenylisocyanat-Verbindung: Diese Verbindung beginnt sich nach dem Vermischen molekularer Mengen von Dichlor-acetaldoxim und Phenylisocyanat in insgesamt 3 Tln. Benzol nach einigen Minuten in Krystallen auszuschcheiden. Das Benzol wurde im Vakuum verdunstet, und der Rückstand durch Lösen in wenig Aceton und Versetzen der Lösung mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung umkrystallisiert. Die Verbindung enthält Krystallbenzol⁷), bräunt sich bei etwa 155° und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

0.1038 g Sbst.: 0.0930 g AgCl.

C₉H₈O₂N₂Cl₂ + C₆H₆ (325.03). Ber. Cl 21.81. Gef. Cl 22.15.

Einwirkung von Natriumcarbonat: Eine kalt bereitete klare Lösung von Dichlor-acetaldoxim in 20 Tln. Wasser verbraucht zur Neutralisation bei langsamem Zusatz ungefähr soviel Na₂CO₃, als 74% des im Dichlor-acetaldoxim enthaltenen Chlors entspricht. Die Flüssigkeit wird vorübergehend grünlich, was an die gleichartige Erscheinung am Butyrychloral-oxim⁸) erinnert und vielleicht auf die vorübergehende Bildung eines Nitrosokörpers zurückzuführen ist, und es entsteht ein weißer käsiger Niederschlag (etwa 30% vom Gewichte des Dichlor-acetaldoxims),

⁶) Druckschwankungen in diesem Gebiete haben bekanntlich einen starken Einfluß auf den Siedepunkt.

⁶) Auffallend ist die Angabe von W. Meister, Inaug.-Dissertat., Zürich 1905, S. 62, daß Monochlor-acetaldoxim (in der Literatur nicht beschrieben) durch Vakuum-Destillation nicht gereinigt werden könne, weil es sich dabei vollständig zersetze.

⁷) vergl. H. Goldschmidt, B. 22, 3110 [1889].

⁸) Schiff und Tarugi, G. 21, II 6 [1891].

in Äther fast vollkommen löslich und daraus durch Ligroin fällbar, von ganz unscharfem Schmelzpunkt (100–135°) und in der Zusammensetzung angenähert der Formel $C_4H_3O_2N_2Cl$ entsprechend. Eine reine Verbindung konnten wir nicht, auch nicht aus dem wäßrigen Filtrate, erhalten.

Einwirkung von Silbernitrat: Bei Zusatz von $AgNO_3$ (2.2 Mol. zu einer wäßrigen Lösung von Dichlor-acetaldoxim (1 Mol., tritt wie mit Na_2CO_3 vorübergehend eine grünliche Farbe auf. Es werden etwa 75% des Chlors als Chlorsilber gefällt. Beim Neutralisieren des Filtrats mit Ammoniak fällt ein weißes Silbersalz (etwa 8% vom Gewicht des Dichlor-acetaldoxims) mit 51.13% Ag (ber. für Glyoxal-monoxim-Silber 59.90%). Seine ammoniakalische Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. In reiner Form konnten wir es nicht gewinnen.

Einwirkung von heißem Wasser: Versetzt man eine kalt bereitete wäßrige Lösung von Dichlor-acetaldoxim mit gefällttem $CaCO_3$ im Überschuß, so macht man ähnliche Beobachtungen wie bei den Versuchen mit Na_2CO_3 und $AgNO_3$. Wird aber Dichlor-acetaldoxim mit Wasser 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt und die gelb gewordene Flüssigkeit mit $CaCO_3$ neutralisiert, dann kann man ihr mit Äther Glyoxim entziehen, das wir durch den Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisierten Verbindung identifizierten. Dichlor-acetaldoxim wird also durch heißes Wasser primär jedenfalls zum Teil unter Bildung von Hydroxylamin gespalten.

Auch beim Arbeiten mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, haben wir aus Dichlor-acetaldoxim kein Glyoxal-monoxim erhalten können.

42. W. Glud und G. Schneider: Die Beschleunigung der Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure.

[Aus d. Laborat. d. Gesellsch. für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1923.)

Um die Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure zur technischen Gewinnung von Alkohol aus dem Kokereigas nutzbar zu machen, haben wir eine Reihe von Substanzen auf ihr Vermögen, diese Reaktion zu beschleunigen, untersucht¹⁾. Die auf Grund früherer Untersuchungen empfohlenen Beschleuniger²⁾, wie Wolfram-, Molybdän-, Uran-, Vanadinsäure usw. bei Gegenwart von Quecksilber, leisteten bei unseren damit angestellten Versuchen zu wenig. Wir haben daher gegen 100 verschiedene Substanzen systematisch auf ihre diesbezügliche katalytische Wirkung hin geprüft, konnten jedoch, abgesehen von den oben namhaft gemachten Körpern, nur bei einigen wenigen eine günstige Wirkung beobachten, z. B. bei Calciumsulfat, Bleisulfat, Ferrisulfat, Cuprisulfat (wasserfrei) und besonders auch bei Ferriammoniumalaun. (Ob bei den 3 letzteren auch Nebenreaktionen eine gewisse Rolle spielen, wurde nicht näher untersucht.) Als hervorragender Beschleuniger wurde bei unseren Untersuchungen aber Silbersulfat erkannt³⁾. Dieser Katalysator ermöglicht z. B. in gleicher Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) eine bedeutend größere Äthylen-Aufnahme, als mit gewöhnlicher Schwefelsäure erst bei 80° zu erreichen ist. Wird die mit dem Katalysator vorbereitete Säure auf etwa 40° erwärmt, so wird in gleicher Zeit fast das Dreifache an Äthylen absorbiert als ohne Katalysator bei 80°.

¹⁾ vergl. Berichte d. Ges. f. Kohlentechnik, Heft 4, 210 u. f. [1923].

²⁾ Lebeau und Damiens, sowie Damiens de Loisy und Piette: C. r. 156, 557 [1913]; Bl. 13, 560 [1913]; C. 1913, I 1229.

³⁾ E. P. 152495. C. 1923, II 265 vergl. auch Brennstoffchemie 4, 73 [1923].