

Bestimmung der Drehung im 1-dm-Rohr:

$$\text{In Essigsäure-anhydrid } [\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{18} = + \frac{100 \times 1.856}{1.412} = + 131.4^{\circ}.$$

$$\text{In Pyridin } [\alpha]_{\text{Hg gelb}}^{18} = + \frac{100 \times 1.728}{1.300} = + 132.9^{\circ}.$$

Bestimmung des Molekulargewichts: Die kryoskopische Methode mit Bromoform oder Äthylendibromid als Lösungsmittel sowie die Methode von Rast¹⁸⁾ mit Campher versagten hier vollständig. Dagegen erwies sich Phenol (E = 7200) als ein geeignetes Lösungsmittel.

1. $p = 0.3922$ g, $P = 9.4752$ g, $d = 0.331$, $M = 900$. — 2. $p = 0.1423$ g, $P = 4.6836$ g, $d = 0.249$, $M = 878.5$. — M ber. = 864.

249. Karl Fuchs und Ernst Katscher: Über den Reaktionsverlauf zwischen α -Trioxymethylen und Sulfurylchlorid.

[Aus d. I. Chem. Universitätslaborat. Wien.]

(Eingegangen am 7. Juni 1924.)

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α -Trioxymethylen bei 170° erhielten wir in guter Ausbeute Monochlor-essigsäure. Eine Erklärung für diese Reaktion scheint uns auf folgende Weise möglich zu sein: Aus 2 Mol. Formaldehyd entsteht 1 Mol. Ameisensäure-methylester, der durch dasselbe Kondensationsmittel unter gleichzeitiger Chlorierung in Monochlor-essigsäure verwandelt wird. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß Dunlop¹⁾ Paraformaldehyd durch konz. Schwefelsäure oder wasserfreies Zinkchlorid bereits in Ameisensäure-methylester umlagern konnte. Hier bestünde allerdings immer noch die Möglichkeit, daß dieser Vorgang als einfache Cannizzarische Reaktion gedeutet werden kann, indem aus $[(\text{CH}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}]$ Methylalkohol und Ameisensäure gebildet werden, die sich durch Wasseraustritt zu Methylformiat vereinigen, ein Reaktionsverlauf, den Dunlop ebenfalls als möglich bezeichnet hat. Um zwischen diesen beiden Annahmen eine Entscheidung zu treffen, versuchten wir, α -Trioxymethylen durch Zinkchlorid, Verbindungen, welche beide wasserfrei sind, zu Methylformiat umzulagern. Dieser positive Versuch spricht ebenfalls für eine direkte Kondensation von 2 Mol. Formaldehyd zu 1 Mol. Methylformiat. Einen weiteren Anhaltspunkt für den von uns angenommenen Reaktionsverlauf sehen wir darin, daß Trioxymethylen durch einen Zusatz von 2% Sulfurylchlorid bei gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls Methylformiat in geringer Menge liefert.

Aus wasserfreier Ameisensäure und absol. Methylalkohol konnte auf gleichem Wege keine Monochlor-essigsäure erhalten werden, was ebenfalls unsere Annahme bestätigt, daß die Reaktion nur über den Ameisensäure-methylester verläuft.

Es gelang uns nicht, diese merkwürdige Reaktion auf die Ameisensäure-ester der übrigen Fettalkohole auszudehnen und auf diesem Wege die α -halogenierten Fettsäuren darzustellen. Bei einer ähnlichen Behandlung von Äthylformiat erhielten wir Chloralhydrat, wobei das hierzu notwendige Wasser wahrscheinlich durch Zersetzung des Esters in Alkohol, Kohlenoxyd und Wasser geliefert wird. Diese Annahme findet sich auch bereits in der Arbeit von Dunlop. Desgleichen gelang es uns bisher nicht,

¹⁸⁾ B. 55, 1051 [1922].

¹⁾ Dunlop, Soc. 105, 1155.

aus Ameisensäure-phenylester durch Umlagerung desselben zu Benzoesäure zu gelangen.

Nach Beendigung dieser Untersuchungen wurde uns eine Arbeit von Hammick und Boeree²⁾ zugänglich. Den Verfassern gelang es, in dem von Dunlop bisher nicht aufgeklärten Rückstand der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Paraformaldehyd Glykolsäure nachzuweisen. Nach dieser Arbeit wäre es allerdings auch möglich, die Bildung von Monochlor-essigsäure bei den von uns beschriebenen Reaktionen auf die primäre Bildung von Glykolsäure zurückzuführen. In diesem Falle würde aber die Bildung von Monochlor-essigsäure aus Methylformiat und Sulfurylchlorid unerklärt bleiben.

Beschreibung der Versuche.

6 ccm Sulfurylchlorid werden mit 4.4 g α -Trioxymethylen und ca. 0.5 g wasserfreiem Zinkchlorid im Rohr 12 Stdn. auf 150°, 1 Stde. auf 170° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich eine große Menge Schwefeldioxyd, in dem kein Formaldehyd nachgewiesen wurde. Der zum kleinen Teil verkohlte Inhalt des Rohres wurde mit Äther ausgezogen, dieser getrocknet und im Wasserbade verdampft. Es blieb ein hellgelbes Öl zurück, welches bei 11 mm Druck zwischen 85—86° siedete. Im Fraktionierkolben blieb immer eine geringe Menge eines von uns nicht untersuchten Öles zurück. Das Destillat erstarrte sofort zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 56°. Der Misch-Schmelzpunkt mit der α -Modifikation der Monochlor-essigsäure, welche bei 63° schmilzt, zeigte keine Depression, da die bei obiger Reaktion entstehende β -Modifikation bei Berührung in die α -Modifikation übergegangen war. Ausbeute: 3.4 g.

0.1243 g Sbst.: 0.1150 g CO₂, 0.0349 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.2228 g AgCl.

C₂H₃O₂Cl. Ber. C 25.41, H 3.20, Cl 37.54. Gef. C 25.23, H 3.13, Cl 37.70.

Ein mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel angestellter Versuch ergab dieselbe Ausbeute an Monochlor-essigsäure. 6 ccm Sulfurylchlorid wurden mit 4.4 g Trioxymethylen ohne Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid auf dieselbe Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Ausbeute an Monochlor-essigsäure betrug ca. 3.3 g. Die Substanz schmilzt ebenfalls bei 56°. Der Misch-Schmelzpunkt mit einer Monochlor-essigsäure vom Schmp. 63° lag ebenfalls bei 63°.

1.6 ccm Methylformiat vom Sdp. 33° (korr.) wurden mit 2.1 ccm Sulfurylchlorid im Rohr 10 Stdn. auf 165—170° erhitzt und die geöffnete, durch Evakuieren von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd befreite Bombe mit absol. Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein helles Öl zurück, das bei 11 mm zwischen 85° und 86° destillierte. In der Vorlage erstarrte es zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 56°. Der Misch-Schmelzpunkt mit einer Monochlor-essigsäure, die bei 63° schmolz, lag ebenfalls bei 63°. Ausbeute: 0.50 g.

5 g α -Trioxymethylen wurden mit 3 g wasserfreiem Zinkchlorid im Rohr 3 Tage auf 125° erhitzt. Der flüssige Rohrinhalt gab beim Destillieren 2 g Methylformiat vom Sdp. 33° (korr.).

0.1231 g Sbst.: 0.1815 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

C₂H₄O₂. Ber. C 40.00, H 6.73. Gef. C 40.21, H 6.65.

5 g α -Trioxymethylen wurden mit 0.2 ccm Sulfurylchlorid im Rohr 12 Stdn. auf 170° erhitzt. Der flüssige Rohrinhalt gab bei der Destillation 0.5 g Methylformiat vom Sdp. 33°

²⁾ Hammick und Boeree, Soc. 123, 2881.

1,2ccm absol. Methylalkohol, 1ccm wasserfreie Ameisensäure und 3,4ccm Sulfurylchlorid wurden im Rohr auf 165° erhitzt. Das zähflüssige gelbe Reaktionsprodukt zeigte keine Spur von Verkohlung und war in Äther leicht löslich. Der Versuch, diese Substanz im Vakuum zu destillieren, blieb bis zu einer Außentemperatur von 150° erfolglos; oberhalb dieser Temperatur begann sich die Substanz zu zersetzen. Analoge Versuche mit wasserfreiem Zinkchlorid und Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel hatten dasselbe Ergebnis.

3ccm Äthylformiat wurden mit 3ccm Sulfurylchlorid im Rohr ca. 10 Stdn. auf 170° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde bei Atmosphärendruck fraktioniert. Es destillierte hierbei zwischen 50—90° ein Öl über, welches im Exsiccator nach 1 Tage zu schönen, leicht sublimierbaren Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 45—51°, der Misch-Schmelzpunkt mit Chloralhydrat zeigte keine Depression.

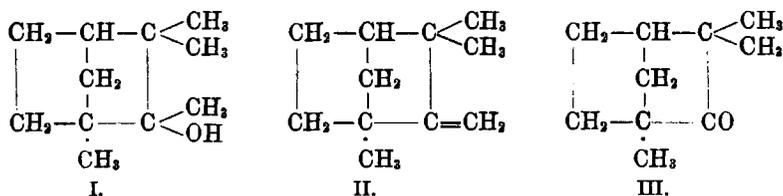
0,0593g Sbst.: 0,1337g AgCl. — $C_9H_9O_2Cl_3$. Ber. 64,32. Gef. Cl 64,12.

250. S. Nametkin und Lydia Brüssoff: Über das Methyl-cyclen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Juni 1924.)

Bauveault und Blanc¹⁾, sowie auch Moycho und Zienkowsky²⁾ zeigten, daß die Abspaltung von Wasser von dem *tert.* Methyl-camphenilol von L. Tschugaeff³⁾ normal verläuft und zur Bildung des Camphens führt. Der Analogie nach war zu vermuten, daß die Dehydratation des nächsten Homologen des genannten Alkohols — des Methyl-fenchylalkohols (I) — ebenso normal verlaufen und demgemäß das Produkt dieser Reaktion, der von N. Zelinsky⁴⁾ zuerst erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$, nichts anderes als ein α -Methyl-camphen (II) vorstellen würde. In voller Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die Bildung des Fenchons (III), welche wir bei der Oxydation des erwähnten Kohlenwasserstoffs beobachtet haben.



Etwas anders stellt sich diese Reaktion J. Bredt vor. Da bei der Dehydratation des *tert.* Methyl-fenchylalkohols derselbe Kohlenwasserstoff wie bei der Dehydratation des *tert.* Methyl-borneols (IV)⁵⁾, erhalten wird, so ist Bredts Vorstellungen gemäß, dieses gemeinsame Produkt der Wasserabspaltung aus den beiden verschiedenen gebauten tertiären Alkoholen ein tricyclischer Kohlenwasserstoff, das Methyl-cyclen, oder, nach Bredts Nomenklatur, das α -*pericyclo*-Homocamphen (V, VI). L. Ruzička

1) C. r. 140, 93 [1905]. 2) B. 38, 2461 [1905]; A. 330, 58 [1905].

3) B. 37, 1036 [1904]. 4) B. 34, 3256 [1901].

5) L. Ruzička, Helv. 1, 110 [1918]; J. Bredt, J. pr. [2] 98, 96 [1918]; S. Nametkin, A. Chuchrikoff, M. Schlesinger, M. 50, 254 [1918]; 51, 144 [1919]; A. 432, 216, 223 [1923].