

Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Äther resultierte in einer Ausbeute von 75% d. Th. das bei 87° schmelzende Anethol-dirhodanid²¹⁾.

Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-disulfid.

a) 1.2 g Antipyrin und 2 g Natriumrhodanid lösten wir in 30 ccm Essigsäure und tropften unter guter Kühlung 0.5 ccm Brom in 50 ccm Essigsäure ein. Das mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Reaktionsgemisch versetzte man mit Natronlauge (15-proz.) bis zur schwach alkalischen Reaktion. Die gelbe Lösung schied nach einigen Minuten Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung den Schmp. 256° des Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-disulfids²²⁾ zeigten. Ausbeute 1.3 g.

b) In eine Lösung von 1.8 g Antipyrin und 5 g Natriumrhodanid in 32 ccm Essigsäure leiteten wir so lange Chlor ein, bis die durch den Zusatz von wenig Eisenchlorid hervorgerufene Rotfärbung verschwand. Die schwach getrübbte Lösung wurde in der unter a beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute des aus Alkohol (50-proz.) umkrystallisierten Disulfids betrug 70% d. Th.

30. N. Prileschajew:

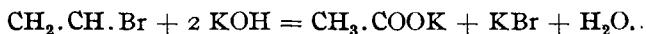
Über organische Halogenoxyde: Die Oxydation des Chlor-1-heptens-1 und Chlor-2-octens-2 mit Benzopersäure.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Bielorussisch. Universität in Minsk.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

Halogenierte Oxyde, bei denen das Halogen sich außerhalb des Oxydringes befindet, sind in einer Reihe von Vertretern dargestellt und untersucht worden. Sie haben sich als recht beständige Verbindungen erwiesen.

Dagegen waren die halogenierten Oxyde, bei denen das Halogen sich im Oxydring befindet, bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, auch diese Verbindungen darzustellen. So hat sich Wurtz¹⁾ bemüht, das Oxyd des Brom-äthylens durch Bromieren des Äthylenoxyds zu gewinnen. Er gibt an, daß das nicht ganz reine Brom-äthylenoxyd (Frakt. vom Sdp. 120—150°) unter der Einwirkung von Alkali Essigsäure liefert:



.O—

Bei der Nachprüfung des Wurtzschen Versuches fand Demol²⁾ jedoch, daß das von Wurtz als Brom-äthylenoxyd aufgefaßte Produkt eine komplizierte Mischung verschiedener Verbindungen darstellte, die kein Äthylenoxyd enthielt. Demol versuchte dann, das Brom-äthylenoxyd durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Brom-äthylen darzustellen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß er den gewünschten Körper in Händen hatte, als er nachträglich das Produkt der obigen Reaktion mit Alkali behandelte. Es entstand eine Verbindung, die den Sdp. 89—92° besaß, gegen Alkali beständig war, Fehlingsche Lösung reduzierte, und deren analytischen Werte der Formel

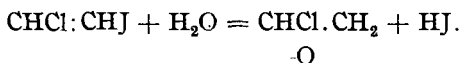
²¹⁾ H. P. Kaufmann und J. Liepe, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 [1923].

²²⁾ H. P. Kaufmann und J. Liepe, B. **56**, 2514 [1923].

¹⁾ A. ch. [3] **69**, 325. ²⁾ B. **9**, 97 [1876].

C_2H_3OBr entsprachen. Die weitere Untersuchung ist aber wegen der schlechten Ausbeute nicht ausgeführt worden.

Weiter behauptet Sabanejeff³⁾, das Chlor-äthylenoxyd durch Erhitzen von Chlor-jod-äthylen, C_2H_2ClJ , mit Wasser auf $200-220^{\circ}$ erhalten zu haben. Die Reaktion soll folgendermaßen verlaufen:



Das Produkt ist in Wasser unlöslich, und eine ammoniakalische Silberoxyd-Lösung wird davon nicht reduziert. Sabanejeff erbringt aber keine weiteren Beweise für die Richtigkeit seiner Behauptung. Besson⁴⁾ ließ Ozon auf Tetrachlor-äthylen einwirken und erhielt eine in der Luft stark explosive Verbindung, die nicht weiter untersucht wurde. Er schreibt ihr die Formel $CCl_2.CCl_2$ nur auf Grund der Übereinstimmung mit dem gefundenen



Kohlenstoff-Wert zu.

Die Halogenoxyde dieser Reihe werden im allgemeinen als höchst unbeständige Verbindungen bezeichnet. Diese Meinung stützt sich hauptsächlich auf die Arbeit von Demol⁵⁾ über die Oxydation einiger ungesättigter Halogenkohlenwasserstoffe durch den Luft-Sauerstoff. Nach seinen Angaben führt die Reaktion immer infolge einer Umlagerung zu Acylhalogeniden. Nach Demol ist der Wasserstoff am Verlaufe der Reaktion beteiligt, und daraus folgt, daß Verbindungen vom Typus $CHlg_2:CHlg_2$ der Oxydation nicht unterliegen. Später zeigte dann Henri⁶⁾, daß die Verbindung $CCl(OCH_3):CCl_2$ außerordentlich gierig den Sauerstoff aus der Luft absorbiert und sich in die Verbindung $C(Cl_2)(OCH_3).COCl$ verwandelt, die nach ihrer Verseifung Oxalsäure liefert. Die Umlagerung gechlorter Ester und Äther mit den organischen Chlor-oxyden vergleichend, gibt er für die letztere Umlagerung folgendes Schema an:



Demnach faßt er das Halogenoxyd als ein unbeständiges Zwischenprodukt auf, welches sich leicht zum Säurehalogenid umlagert.

Dies Meinung von Henri, unterstützt durch die Untersuchungen von Besson über das Tetrachlor-äthylen, bilden die Grundlage der Ansicht, daß die durch Oxydation der Halogen-Substitutionsprodukte des Äthylens entstehenden Oxyde infolge ihrer Unbeständigkeit nur als Zwischenprodukte auftreten, die sich alsbald zu Säurehalogeniden umlagern.

Diese Ansicht hat dann A. Faworski⁷⁾ bei seiner Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf die chloresubstituierten Aldehyde und Ketone benutzt, indem er den Weg ihrer Verwandlung in Säuren der Acrylsäure-Reihe über die unbeständigen Halogen-oxyde vermutete.

Die ist alles, was bis jetzt über die organischen Halogen-oxyde veröffentlicht worden ist, und aus der gegebenen Übersicht ist zu entnehmen, daß die Bemühungen, ein organisches Halogen-oxyd darzustellen, sich auf die Oxydation der Halogenderivate des Äthylens beschränken. Außerdem hat keine der angeführten Arbeiten zu einem zweifellosen Ergebnis geführt,

³⁾ A. **216**, 268. ⁴⁾ C. r. **118**, 1347. ⁵⁾ B. **11**, 315, 1302 [1878].

⁶⁾ B. **12**, 1838 [1879]. ⁷⁾ H. **26**, 590, **27**, 8.

und endlich sind die Schlußfolgerungen über die Eigenschaften der organischen Halogen-oxyde zum großen Teil nur Vermutungen.

Die nachstehende Untersuchung ist die Fortsetzung meiner Arbeiten⁸⁾ über die Oxydation ungesättigter organischer Verbindungen mittels Benzopersäure und hat den Zweck, den Verlauf der Oxydation der halogenierten Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe genauer zu studieren und zugleich die Eigenschaften der entstehenden Produkte festzustellen.

Als erste Beispiele habe ich das Monochlor-1-önanthylen-1, $C_9H_{11}.CH:CH.Cl$, und das Monochlor-3-caprylen-2, $C_7H_{11}.CCl:CH.CH_3$, aus der Äthylen-Reihe gewählt. Wie es übrigens zu erwarten war, verläuft die Oxydation dieser Verbindungen bedeutend schwerer als die der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der negative Sauerstoff wird von dem ebenfalls negativen Halogen am Eintritt gehindert. Die Versuche zeigten dann auch, daß die Reaktionszeit in weiten Grenzen schwankt und nicht nur von der Zahl der Halogenatome, sondern auch von der Natur des Halogens abhängig ist. Bei den Brom-Substitutionsproduktion verläuft die Oxydation fast ebenso schnell, wie bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen selbst; es entsteht dabei aber ein kompliziertes Gemisch verschiedener Körper infolge des Zerfalls der unbeständigen Bromoxydverbindung.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Chlor 1-heptens-1, $C_7H_{11}.CH:CHCl$.

Das Ausgangsmaterial ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Önanthol und nachträgliche Salzsäure-Abspaltung mittels Alkalis dargestellt worden. Sdp. 149—150° bei 733 mm.

Es wurden 37 g des Chlor-heptens in Chloroform-Lösung der oxydierenden Wirkung von 4,5 g aktivem Sauerstoff in Form von Benzopersäure unterworfen. Die Reaktion war erst nach 25 Tagen vollendet. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde im Vakuum bei 50 mm fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 90—93°: 4 g; 93—95°: 13 g; 95—97°: 6 g.

Untersuchung der Fraktion 93—95°:

d_4^{16} 0.9874; $n_D^{20} = 1.4370$.

$C_7H_{13}OCl$. Ber. M.-R. 38.85. Gef. M.-R. 39.42.

0.2105 g Sbst.: 0.4359 g CO_2 , 0.1679 g H_2O . — 0.4418 g Sbst.: 0.4206 g $AgCl$. — 0.3403 g Sbst.: 0.3250 g $AgCl$.

$C_7H_{13}OCl$. Ber. C 56.47, H 8.82, Cl 23.86. Gef. C 56.39, H 8.92, Cl 23.54, 23.63.

Die Analysenwerte stimmen also mit der Formel des Chlor-heptenoxyds gut überein. Das Chlor-heptenoxyd stellt eine farblose, intensiv nach Önanthol und Geraniol riechende Flüssigkeit dar. Diese Verbindung wird von einer 1-proz. $KMnO_4$ -Lösung oxydiert, erzeugt einen Spiegel mit einer Tollens-

⁸⁾ *J.* 42, 1387, 43, 609, 44, 613; *C.* 1911, I 601, 1279, II 268, 1912, II 2090. — Seit 1914 wurden die Untersuchungen über die Wirkung der Benzopersäure auf die ungesättigten Verbindungen aus äußeren Gründen unterbrochen. Eine Anzahl unvollendeter Arbeiten über die Oxydation der ungesättigten Halogenverbindungen, der konjugierten Systeme, der aromatischen Amine und einiges andere liegt noch unveröffentlicht in meinem Schreibtisch. Es ist nunmehr meine Absicht, zunächst die Bearbeitung des genannten unvollendeten Materials vorzunehmen, die ich bei der nun wiedergegebenen Möglichkeit, meine Forschungen fortzuführen, mir vorbehalten möchte.

0.2481 g Sbst.: 0.6058 g CO₂, 0.2512 g H₂O. 0.2227 g Sbst.: 0.5437 g CO₂,
0.2231 g H₂O.

C₈H₁₆O(OH). Ber. C 66.62, H 11.19. Gef. C 66.60, 66.58, H 11.29, 11.13.

Analyse des Semicarbazons. 0.2021 g Sbst.: 36 ccm N (19°, 743 mm).

C₇H₁₀O₂N₃. Ber. N 20.93. Gef. N 20.36.

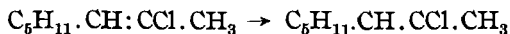
Wurde die nach dem Abdestillieren des Keton-alkohols hinterbleibende wäßrig-alkoholische Lösung angesäuert, so schied sich eine in Wasser unlösliche Säure aus. Das Ca-Salz dieser Säure krystallisiert in Nadelbüscheln. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung scheidet sich ein schweres Öl aus, das beim Erkalten wieder in Lösung geht. Die Säure gehört der Paraffin-Reihe an.

0.2016 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.1683 g H₂O, 0.0338 g CaO. — 0.2303 g Sbst.:
0.0901 g CaSO₄.

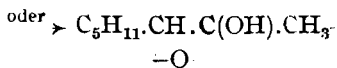
(C₈H₁₃.CO.COO)₂Ca. Ber. C 54.24, H 7.40, Ca 11.30. Gef. C 56.38, H 9.28, Ca 11.44, 11.50.

Die Analysenwerte stimmen anscheinend nicht auf die Keto-säure C₈H₁₃.CO.COOH. Die Menge der gewonnenen Säure war indessen leider so gering, daß eine eingehendere Untersuchung nicht unternommen werden konnte.

Auch an diesem Beispiel sehen wir, daß die Oxydation und Hydratation des Chlor-2-octens-2 in normaler Weise im Sinne des allgemeinen Schemas verläuft:

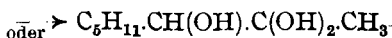


·O·



—O

↓



↑

Der Prozeß der Säurebildung soll noch näher studiert werden.

Aus dem oben Dargelegten folgt der Schluß, daß die Chlor-oxyde mit einem Chloratom im Oxydring gut beständige Körper sind, die bei der Alkali-Einwirkung hauptsächlich in normaler Weise α -Aldehyd-alkohole oder α -Keto-alkohole liefern.