

vom Typus: Ar_3SnCl , Ar_2SnCl_2 und ArSnCl_3 , im letzteren Falle auch zu den entsprechenden Stannonsäuren. Die Reaktion ist in der aromatischen Reihe allgemein anwendbar. Bei dieser Arbeitsmethode habe ich auch in der Fett- und Cyclohexyl-Reihe die analogen Übergänge beobachtet. Untersuchungen in allen diesen Richtungen sind im Gange.

153. Hans Meerwein, Theodor Bersin und Willy Burneleit: Über Diazo-methan-Methylierungen in Gegenwart von Katalysatoren (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 26. Februar 1929.)

Vor kurzem haben wir mitgeteilt¹⁾, daß Ketone, welche, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht mit Diazo-methan reagieren, durch Zusatz geeigneter Katalysatoren zu einer glatten Umsetzung mit Diazo-methan unter Bildung von Äthylen-oxyden und homologen Ketonen gebracht werden können. Eine Bemerkung in einer soeben erschienenen Arbeit von F. Arndt²⁾ hat uns veranlaßt, das Verhalten des Diazo-methans gegenüber Aceton in Abwesenheit von Katalysatoren nochmals zu prüfen³⁾. In Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen fanden wir, daß weder unverdünntes Aceton, noch eine Lösung desselben in Äther, Toluol, Heptan, Acetonitril, Chloroform und Essigsäure-anhydrid bei 0° in irgendwie nennenswertem Umfange mit Diazo-methan reagiert. Hierbei haben wir uns nicht darauf beschränkt, die Geschwindigkeit der Stickstoff-Abspaltung zu verfolgen, sondern wir haben gleichzeitig die Abnahme des Diazo-methan-Gehalts der Lösung in bekannter Weise durch Titration mit ätherischer Benzoesäure bestimmt. Wie die im Versuchs-Teil wiedergegebenen Zahlen zeigen, ist die Abnahme des Diazo-methan-Gehaltes in allen Fällen nur eine äußerst geringe und dürfte auf den spontanen Zerfall des Diazo-methans zurückzuführen sein. Die Bildung einer Anlagerungsverbindung von Diazo-methan an Aceton haben wir im Gegensatz zu F. Arndt nicht beobachtet. Daß die Anlagerungsverbindungen von Diazo-methan an Carbonylverbindungen durch ätherische Benzoesäure nicht zerlegt werden, man also neben ihnen den Gehalt an freiem Diazo-methan bestimmen kann, davon haben wir uns an dem zuerst von Schlotterbeck⁴⁾ beobachteten Additionsprodukt von Diazo-methan an Chloral überzeugt.

Allerdings ist die Reaktion zwischen Diazo-methan und Ketonen gegenüber Katalysatoren recht empfindlich, und nur bei sorgfältigem Arbeiten werden so geringe Zerfallsgeschwindigkeiten der Diazo-methan-Lösungen erhalten, wie wir sie im Versuchs-Teil angeben. Wie wir bereits mitteilten, wirken als Katalysatoren einmal Elektrolyte, d. h. ausgesprochen heteropolare Substanzen wie die Säuren und Salze, ferner Verbindungen von starkem Dipol-Charakter, wie das Wasser und die Alkohole.

¹⁾ I. Mitteilung, B. **61**, 1840 [1928].

²⁾ F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, B. **62**, 48, Anm. 8 [1929].

³⁾ Diese Versuche wurden von Hrn. cand. chem. Paul Pöhls ausgeführt.

⁴⁾ B. **42**, 2561 [1909].

Die letzte Klasse von Katalysatoren können wir noch durch einen weiteren Repräsentanten vermehren, nämlich durch das Formamid, dessen ausgesprochene Dipol-Natur aus seiner hohen Dielektrizitätskonstante hervorgeht. Die Wirksamkeit des Formamids erreicht nicht ganz diejenige des Wassers, so daß seine praktische Verwendung kaum in Frage kommt. Immerhin reagiert das Aceton, wenn man es mit 70% seines Gewichtes Formamid versetzt, ziemlich lebhaft mit Diazo-methan. Die Reaktionsprodukte sind dieselben wie bei den früheren Versuchen. Wiederum bildet das *asymm.*

Dimethyl-äthylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$, das Hauptprodukt der Reaktion; daneben ließ sich das Methyl-äthyl-keton in Form seines Semi-carbazons mit Sicherheit identifizieren. Die Bildung der höhermolekularen Ketone konnte nur wahrscheinlich gemacht werden. Eine Methylierung des Formamids tritt höchstens spurenweise ein.

Uns scheint diese beschleunigende Wirkung des Formamids deshalb von theoretischem Interesse zu sein, weil wir darin eine Stütze unserer Anschauung erblicken, daß der polare Charakter dieser Substanzen von ausschlaggebender Bedeutung für ihre katalytische Wirksamkeit bei der Reaktion zwischen Ketonen und Diazo-methan ist. Nach unserer Ansicht beruht die Wirkung dieser Katalysatoren auf der Bildung von Komplexen mit größerem Dipol-Moment, welche infolge der stärkeren, von ihnen ausgehenden, elektrostatischen Kräfte eine gesteigerte Additionsfähigkeit gegenüber Diazo-methan besitzen. Auch andere Beobachtungen scheinen diese Annahme zu bestätigen. So dürfte die größere Reaktionsfähigkeit der α -Dicarbonylverbindungen und der halogenierten Ketone gegenüber Diazo-methan auf eine durch intramolekulare Induktion hervorgerufene Vergrößerung des Dipol-Moments der Carbonylgruppe zurückzuführen sein, wofür auch die Farbe dieser Verbindungen und ihre Fähigkeit zur Hydrat-Bildung spricht. Der Umstand, daß das Thio-benzophenon nach Beobachtungen von Staudinger⁵⁾, im Gegensatz zum Benzophenon, auch bei Abwesenheit von Katalysatoren mit aliphatischen Diazoverbindungen reagiert, kann in der Weise gedeutet werden, daß die Thio-carbonylverbindungen, ebenso wie die übrigen Schwefelverbindungen weit leichter polarisierbar sind, als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Schließlich scheint durch eine Reihe von neueren, mit physikalischen Methoden durchgeführten Untersuchungen über die Dipol-Momente von Ketonen die Richtigkeit der gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt zu werden. So konnte H. A. Stuart⁶⁾ bei der Bestimmung des Dipol-Momentes des Acetons im Dampfzustand eine Vergrößerung des Moments bei Zusatz von Wasserdampf feststellen. Auch die Banden-Verschiebungen der Ultraviolett-Absorption der Ketone durch Wasser und Alkohole, die L. Wolf⁷⁾ gemessen hat, und die auf eine Beeinflussung der Carbonylgruppe durch die Lösungsmittel zurückzuführen sind, liegen vollständig in dem gleichen Sinne. Auch hier wirkt Wasser am stärksten, und die Wirkung der Alkohole nimmt in dem gleichen Sinne ab, wie wir es für die Diazo-methan-Methylierung der Ketone beobachtet haben.

⁵⁾ Staudinger, Helv. chim. Acta **3**, 833 [1920].

⁶⁾ Ztschr. Physik **51**, 490 [1928]. ⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B **2**, 30 [1929].

Von einer Reihe von Forschern, so u. a. auch von P. Pfeiffer⁸⁾, werden die Hydrate und Alkoholate der Aldehyde nicht als normale Valenzverbindungen, sondern als Komplexverbindungen im Sinne folgender Formeln $R.CHO...HO.H$ und $R.CHO...HO.R'$ aufgefaßt. Für eine derartige Auffassung des Chloral-Hydrats schien ganz besonders ein Versuch von F. Arndt und B. Eistert⁹⁾ über die Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Hydrat in ätherischer Lösung zu sprechen, wobei als weit überwiegendes Hauptprodukt das 3.3.3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2), d. h. das Methylierungsprodukt des freien Chlorals, entstand. Hierbei reagiert das Chloral-Hydrat unter sofortiger lebhafter Stickstoff-Entwicklung mit Diazo-methan, während das freie Chloral, wie schon Schlotterbeck¹⁰⁾ gefunden hatte, zunächst eine Additionsverbindung mit dem Diazo-methan bildet, die erst beim Wegdampfen des Äthers unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung zerfällt. Aus diesem Versuch schien hervorzugehen, 1. daß das Chloral-Hydrat eine Molekülverbindung ist und keine normale Valenzverbindung und 2. daß die Carbonylgruppe des Chlorals durch die Komplexbildung mit dem Wasser eine bedeutende Steigerung ihrer Reaktionsfähigkeit erfährt.

Zur Klärung dieser auffallenden und für unsere Betrachtungen wichtigen Beobachtung, haben wir die Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Hydrat und eine Reihe von Chloral-Alkoholaten, letztere in den entsprechenden Alkoholen gelöst, genauer untersucht.

Bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Hydrat in ätherischer Lösung erhielten wir neben dem als Hauptprodukt entstehenden 3.3.3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2) Chloral-Dimethylacetal, Methylalkohol und Dimethyläther; außerdem bildet sich ein hochsiedendes stickstoff-haltiges Produkt (Sdp.₃ 98–103⁰), das wir jedoch nicht näher untersuchten.

Die Bildung des Chloral-Dimethylacetals ist nur zu erklären, wenn man dem Chloral-Hydrat die Formel eines normalen Anlagerungsproduktes, entsprechend der allgemein üblichen Formulierung, zuerteilt¹¹⁾. Seine Methylierbarkeit durch Diazo-methan, welche im Gegensatz steht zu der Indifferenz alkoholischer Hydroxylgruppen gegenüber Diazo-methan, beruht auf dem sauren Charakter des Chloral-Hydrats¹²⁾.

Auffallend erscheint es zunächst, daß das Trichlor-propylenoxyd, d. h. das Methylierungsprodukt des freien Chlorals, bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, obwohl nach den vorliegenden Molekulargewichts-Bestimmungen¹³⁾ das Chloral-Hydrat in Lösungen bei 0⁰ nur zu einem sehr geringen Bruchteil in seine Komponenten zerfallen ist. Man muß daraus schließen, daß das freie Chloral, wenigstens in ätherischer Lösung, außerordentlich viel schneller mit Diazo-methan reagiert, als das Chloral-Hydrat. Es dürfte dies darauf beruhen, daß die an sich schon rasch verlaufende Umsetzung des Chlorals mit Diazo-methan entweder durch das Wasser, wahrscheinlicher aber durch das Chloral-Hydrat selbst, infolge seines sauren Charakters außerordentlich beschleunigt wird. Auf die Säure-

⁸⁾ Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 303.

⁹⁾ B. **61**, 1121 [1928], **62**, 48, Anm. 8 [1929]. ¹⁰⁾ B. **42**, 2561 [1909].

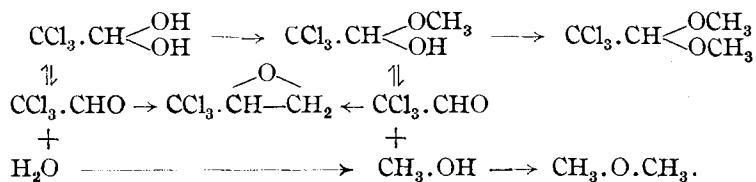
¹¹⁾ Hierfür spricht auch, daß das Chloral-Hydrat, im Gegensatz zum Chloral, nicht die Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion gibt (Caro und V. Meyer, B. **13**, 2343 Anm. [1880]).

¹²⁾ H. Euler, B. **39**, 347 [1906]. ¹³⁾ Bruner, C. **1902**, I 978.

Eigenschaft des Chloral-Hydrats führen wir es auch zurück, daß das primäre Additionsprodukt von Chloral und Diazo-methan in Gegenwart von Chloral-Hydrat unter sofortiger Stickstoff-Entwicklung zerfällt, während es bei Abwesenheit von Chloral-Hydrat ziemlich beständig ist. Ein nachträglicher Wasser-Zusatz zur fertigen Additionsverbindung kann demnach keinen nennenswerten Effekt auslösen. Dies entspricht völlig den von F. Arndt gemachten Beobachtungen¹⁴⁾.

Die Bildung des Methylalkohols und Dimethyläthers bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Hydrat ist gleichfalls leicht verständlich, wenn man die sauren Eigenschaften des Chloral-Hydrats berücksichtigt. Sie entstehen durch Methylierung des Wassers und Methylalkohols unter der katalytischen Mitwirkung des Chloral-Hydrats; der Methylalkohol z. T. wohl auch durch Spaltung des durch halbseitige Methylierung des Chloral-Hydrats entstehenden Chloral-Methylalkoholats.

Die Einwirkung des Diazo-methans auf Chloral-Hydrat kann demnach durch das folgende Schema wiedergegeben werden:



Die Einwirkung von Diazo-methan auf die Chloral-Alkoholate in den Lösungen der entsprechenden Alkohole verläuft ganz analog. Auch hier bilden sich nebeneinander das 3.3.3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2), d. h. das Methylierungsprodukt des freien Chlorals, und die unsymmetrischen Chloral-Methyl-alkyl-acetale $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{R})(\text{O} \cdot \text{CH}_3)$. Gleichzeitig wird ein mehr oder weniger reichlicher Anteil der angewandten Alkohole unter der katalytischen Mitwirkung der sauren Chloral-Alkoholate in die entsprechenden Methyläther übergeführt; nur bei der Verwendung des tertiären Butylalkohols wurde kein Methyläther erhalten.

Die Entstehung der Chloral-Methyl-alkyl-acetale beweist, daß auch die Chloral-Alkoholate, ebenso wie das Chloral-Hydrat, normale Valenzverbindungen und keine Molekülverbindungen sind. Aus der Bildung des 3.3.3-Trichlor-propylenoxyds muß man schließen, daß die Chloral-Alkoholate, selbst in alkoholischer Lösung bei 0°, teilweise in ihre Komponenten zerfallen sind.

Das Mengenverhältnis zwischen dem 3.3.3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2) und den Chloral-Acetalen schwankt wie die folgende Tabelle zeigt, stark mit der Natur des angewandten Alkohols.

¹⁴⁾ Überraschend ist es, daß sich das Additionsprodukt von Diazo-methan an Chloral, wie Hr. cand. chem. P. Pöhls fand, nur in ätherischer Lösung, nicht aber in Heptan-Lösung bildet. Es mag dies vielleicht darauf beruhen, daß das Chloral-Hydrat, dessen Gegenwart im Chloral sich kaum ganz vermeiden läßt, durch Äther inaktiviert wird, nicht aber durch Heptan (vergl. S. 1006, Anm. 22). Das Chloral-Hydrat bewirkt dann in Heptan-Lösung katalytisch die Zersetzung des primären Anlagerungsproduktes.

Alkohol	Äthyl-	n-Propyl-	i-Propyl-	n-Butyl-	tert. Butyl-
Proz. 3,3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2)	10.9	9.6	23.4	16.6	88.8

Wie man sieht, nimmt der Gehalt an Trichlor-propylenoxyd von den primären über die sekundären zu den tertiären Alkoholen zu. Es ist dies die gleiche Reihenfolge, welche Wilcox und Brunel¹⁵⁾ in bezug auf die Dissoziation der Chloral-Alkoholate in Benzol-Lösungen gefunden haben¹⁶⁾.

Die gleichen Erscheinungen wie beim Chloral und Chloral-Hydrat beobachtete F. Arndt¹⁷⁾ beim Oxo-malonester und dessen Hydrat, dem Dioxy-malonester oder Mesoxalsäure-ester. Beide Ester liefern mit Diazo-methan den gleichen *asymm.* Äthylenoxyd-dicarbon säure-ester, d. h. das Methylierungsprodukt des wasser-freien Oxo-malonesters, wobei wiederum das Hydrat sofort unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung reagiert, während der Oxo-malonester zunächst ohne Stickstoff-Entwicklung ein Anlagerungsprodukt liefert. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß diese Erscheinungen auf die gleiche Ursache wie beim Chloral-Hydrat zurückzuführen sind, nämlich auf die saure Natur des Dioxy-malonesters, die bereits Willstätter und Hottenroth¹⁸⁾ hervorgehoben haben. Auch beim Dimethyl-alloxan und dessen Anhydrid liegen die Verhältnisse, wie Biltz und Paetzold¹⁹⁾ gefunden haben, ganz analog. Das saure²⁰⁾ Alloxan reagiert momentan mit Diazo-methan, das Anhydrid dagegen äußerst träge.

Die katalytische Wirkung des Chloral-Hydrats und der Chloral-Alkoholate bei der Diazo-methan-Methylierung hat uns veranlaßt, den ähnlich gebauten, gleichfalls schwach sauren β, β, β -Trichlor-äthylalkohol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, auf seine katalytische Wirksamkeit zu prüfen. In der Tat reagiert Aceton in Gegenwart von 25 Gew.-% Trichlor-äthylalkohol außerordentlich lebhaft mit Diazo-methan, so daß das Diazo-methan anfänglich fast sofort unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung entfärbt wird. Hierbei wird fast nur das Aceton methyliert unter Bildung von *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyd und Methyl-äthyl-keton. Nur ein Teil des Trichlor-äthylalkohols wird, entsprechend seinem sauren Charakter, in den Methyläther verwandelt. Wie wir in unserer ersten Abhandlung gezeigt haben, gelingt es im allgemeinen nicht, Aceton in Gegenwart organischer Säuren, wie Benzoesäure oder Oxalsäure, in nennenswertem Umfange mit Diazo-methan umzusetzen, da die Säuren sofort und quantitativ unter Ester-Bildung mit dem Diazo-methan reagieren und damit ihre katalytische Wirksamkeit erlischt. Es ist daher einigermaßen überraschend, daß der Trichlor-äthylalkohol im wesentlichen katalytisch wirkt, ohne selbst in nennenswertem Umfange methyliert zu werden. Es scheint, daß nicht nur die Stärke der Säure, sondern auch die Natur des Anions für die Leichtigkeit, mit

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2533 [1917].

¹⁶⁾ Durch diese Parallelität dürfte wohl einwandfrei nachgewiesen sein, daß das Trichlor-propylenoxyd durch Umsetzung des Diazo-methans mit freiem, durch Dissoziation gebildetem Chloral entstanden ist, und daß die Auffassung, welche F. Arndt (B. **61**, 1121 [1928]) über den Reaktions-Mechanismus der Umsetzung von Chloral-Hydrat mit Diazo-methan entwickelt hat, unhaltbar ist.

¹⁷⁾ F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, B. **62**, 45 [1929].

¹⁸⁾ B. **37**, 1783 [1904]. ¹⁹⁾ A. **433**, 72 [1923].

²⁰⁾ vergl. Biilmann und Bentzon, B. **51**, 531 [1918].

der eine Säure durch Diazo-methan methyliert wird, ausschlaggebend ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Einwirkung von Diazo-essig-ester auf wäßrige Säure-Lösungen gemacht²¹⁾.

Die Untersuchungen über Diazo-methan-Methylierungen in Gegenwart von Katalysatoren werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

An der Durchführung der Versuche betätigte sich, außer den in der Überschrift genannten Herren, Herr cand. chem. Paul Pöhls. Ihr jeweiliger Anteil ist durch die in Klammern beigefügten Anfangsbuchstaben gekennzeichnet.

Das Diazo-methan wurde, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, aus Nitroso-methyl-urethan und Natrium-glykolat-Lösung entwickelt und unter Zwischenschaltung einer leeren, gekühlten Waschflasche zum Abfangen der Alkohol-Dämpfe, in die betreffende Lösung eingeleitet.

Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in Abwesenheit von Katalysatoren (P.).

Beim Einleiten von Diazo-methan in Aceton und seine Lösungen tritt meist im Anfang eine geringe Stickstoff-Entwicklung auf, die auf unvermeidbare, katalytisch wirkende Verunreinigungen zurückzuführen ist. Dieselbe läßt rasch nach und erreicht nach 2—3 Stdn. einen nahezu konstanten Wert. Die folgenden Versuche wurden sämtlich bei 0° ausgeführt, die Lösungen enthielten 10% Aceton; das Diazo-methan wurde in üblicher Weise mit ätherischer Benzoesäure titriert.

Lösungsmittel	Stdn. nach dem Einleiten des Diazo-methans	N ₂ -Entwicklung in ccm in 10 Min.	5 ccm der Lösung enthalten g Diazo-methan
Reines Aceton	5	0.3	0.141
	15	0.26	0.124
	23	0.5	0.112
Äther.....	3	0.30	0.071
	6	0.41	0.078
	20	0.45	0.075
Heptan	2 ¹ / ₂	0.23	0.046
	6	0.2	0.049
	24	—	0.051
Toluol	0	0.4	0.058
	2	0.3	0.050
	24	—	0.050
Chloroform.....	0	0.5	0.042
	3	0.45	0.047
Acetonitril	1	—	0.062
	3	—	0.061

Um festzustellen, ob die zunächst auftretenden Additionsprodukte von Diazo-methan an Aldehyde und Ketone auf ätherische Benzoesäure einwirken, oder ob es möglich ist, das freie Diazo-methan neben diesen

²¹⁾ W. Fränkel, Ztschr. physikal. Chem. 40, 218 [1907]; Bredig und Ripley, B. 40, 4025 [1907].

Anlagerungsverbindungen zu titrieren, haben wir die Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral in ätherischer Lösung quantitativ verfolgt, da Chloral nach Schlotterbeck (l. c.) eine ziemlich beständige, gelb gefärbte Anlagerungsverbindung bildet.

Zu einer Auflösung von 0.261 g Diazo-methan in 25 ccm Äther ließen wir bei 0° in Portionen von 5 ccm eine Lösung von 0.826 g Chloral (ber. 0.917 g) in 20 ccm Äther einfließen. Das Diazo-methan ist also in geringem Überschuß vorhanden. Die Stickstoff-Entwicklung ist gering und beträgt 27 ccm in 3 Stdn., was einem Diazo-methan-Zerfall von 0.051 g entspricht. Nach dieser Zeit war mit Hilfe von ätherischer Benzoesäure kein Diazo-methan mehr titrierbar. Die Lösung war intensiv gelb gefärbt und entfärbte sich auch nach Zusatz der Benzoesäure nicht. Das Anlagerungsprodukt von Diazo-methan an Chloral reagiert also nicht mit Benzoesäure, so daß die Bestimmung des Diazo-methans auch in Gegenwart dieses Additionsproduktes möglich ist.

Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in Gegenwart von Formamid (Bu.).

In ein Gemisch von 10 g Aceton und 7 g reinem, destilliertem Formamid (Erstarr.-Pkt. 0°, 5 g enthielten 0.005 g freie Ameisensäure) wurden insgesamt 10.5 g Diazo-methan (ber. 7.2 g) eingeleitet. Die Umsetzung erfolgt ziemlich langsam; 1 g Diazo-methan wird anfangs in ca. 8 Stdn. entfärbt. Nach dem Einleiten von 10 g bleibt das Reaktionsgemisch nach dem Stehen über Nacht gelb gefärbt. Das Reaktionsprodukt besaß den typischen Geruch des unreinen Acetamids. Bei der Destillation, die zunächst unter gewöhnlichem Druck vorgenommen wurde, gingen bei 50–60° 8 g über (Fraktion I). Die Bad-Temperatur war auf 160° gestiegen und eine teilweise Zersetzung des Formamids an dem Auftreten des Ammoniak-Geruchs zu bemerken. Da das Ammoniak energisch mit dem entstandenen Äthylenoxyd reagiert, ging auf diese Weise ein Teil desselben für die Ausbeute-Bestimmung verloren. Nunmehr wurde im Vakuum weiter destilliert: Fraktion II: Sdp.₆₅ 25–30° = 2.7 g; Fraktion III: Sdp.₁₃ 100–106° = 6.1 g.

Fraktion I wurde zur Überführung des *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyds in das *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol mit $n/2$ -Schwefelsäure geschüttelt. Hierbei tritt unter lebhafter Erwärmung sofortige Lösung des sonst mit Wasser nicht mischbaren Öls ein. Ein Teil des Dimethyl-äthylenoxyds geht infolge dieser Erwärmung in Iso-butyraldehyd über. Nach dem Neutralisieren mit Barytwasser und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumsulfats wird destilliert und die leicht flüchtigen, mit den Wasserdämpfen übergelenden Bestandteile werden aus dem Wasser mit Pottasche ausgesalzen. Erhalten: Frakt. Ia: 60–100° ... 2 g; Frakt. Ib: *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol, Sdp.₁₃ 80–90° ... 2 g = 12.9% d. Th. Die Ausbeute an Dimethyl-äthylenoxyd dürfte in Wirklichkeit wesentlich höher sein, da, wie schon erwähnt, ein Teil durch das bei der Destillation abgegebene Ammoniak, ein anderer Teil infolge Verwendung zu starker Schwefelsäure durch die Umwandlung in Iso-butyraldehyd verloren ging.

Die Fraktionen II und Ia wurden gemeinsam nochmals destilliert und 1.2 g vom Sdp. 70–75° abgetrennt. Das aus dieser Fraktion erhaltene Semicarbazon erwies sich als Methyl-äthyl-keton-Semicarbazon: kleine Prismen aus Ligroin, Schmp. 138–139°, Schmp. des reinen Methyl-äthyl-keton-Semicarbazons 139°, Misch-Schmp. 138–139°.

0.1104 g Sbst.: 30.85 ccm N (15°, 755 mm).

C₅H₁₁ON₃. Ber. N 32.6. Gef. N 32.7.

Das wiedergewonnene Formamid (6.1 g) wurde auf einen eventuellen Gehalt an Acetamid untersucht. Erstarr.-Pkt. —2° bis —1°, Sdp.₁₃ 103—106°. Eine Stickstoff- und Ammoniak-Bestimmung ergaben etwas zu niedrige Werte, aus denen jedoch hervorgeht, daß eine nennenswerte Umwandlung von Formamid in Acetamid nicht eingetreten ist.

Einwirkung von Diazo-methan auf Aceton in Gegenwart von β, β, β -Trichlor-äthylalkohol (Be.).

In eine Lösung von 5 g Trichlor-äthylalkohol in 20 g Aceton wurden bei 0° insgesamt 13 g Diazo-methan eingeleitet. Die Stickstoff-Entwicklung bleibt bis zum 12. g annähernd gleich lebhaft (40—60 ccm in 10 Min.). Nach dem Einleiten des 13. g bleibt die Lösung über Nacht gelb.

Zur Hydrolyse des *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyds wird das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Wasser und 2 ccm 2-n. Schwefelsäure 8 Stdn. geschüttelt. Hierbei geht fast alles in Lösung bis auf eine geringe Menge eines schweren Öles (A), das abgetrennt wurde. Die wäßrige Lösung wird mit Barytwasser neutralisiert und das Wasser abdestilliert. Die mit den Wasserdämpfen übergehenden Bestandteile werden mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, mit Äther aufgenommen und mit dem Öl A vereinigt. Der nach dem Abdestillieren des Wassers verbleibende Rückstand liefert bei der Destillation 6.5 g *asymm.* Dimethyl-äthylenglykol vom Sdp.₁₁ 78 bis 79°.

Die Fraktionierung der mit den Wasserdämpfen flüchtigen Bestandteile ergab: Frakt. I, Sdp. 75—84° ... 4 g, Frakt. II, Sdp.₁₁ 34—36° ... 1.75 g, Frakt. III, Sdp.₉ 58—73° ... 2.3 g. Frakt. I liefert mit Semicarbazid das Methyl-äthyl-keton-Semicarbazon, kleine Prismen aus Ligroin vom Schmp. 137°, Schmp. des reinen Methyl-äthyl-keton-Semicarbazons 140°, Misch-Schmp. 138°. Fraktion II bildet ein schwereres, mit Wasser nicht mischbares Öl von campher-artigem Geruch und besteht aus dem β, β, β -Trichloräthyl-methyl-äther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Derselbe wurde zum Vergleich durch Einwirkung von Diazo-methan auf Trichlor-äthylalkohol in Heptan-Lösung dargestellt²²⁾. Hierbei wurde der Sdp.₁₆ 35—36° beobachtet.

0.1894 g Subst.: 0.4970 g AgCl. — $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_3$. Ber. Cl 65.10. Gef. Cl 64.92.

Fraktion III besteht aus unverändertem Trichlor-äthylalkohol, charakterisiert durch das in konz. Natronlauge unlösliche Natriumsalz. Die Hälfte des zugesetzten Trichlor-äthylalkohols ist demnach bei der Operation unverändert geblieben.

Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Hydrat in ätherischer Lösung (Be.).

In eine Lösung von 40 g Chloral-Hydrat in 100 ccm Äther werden bei 0° 19 g Diazo-methan (ber. für 2 Mol. 20 g) eingeleitet, bis die Lösung über Nacht gelb gefärbt bleibt. In der an das Reaktionsgefäß angeschlossenen.

²²⁾ Während die Methylierung des Trichlor-äthylalkohols in Heptan-Lösung außerordentlich rasch verläuft, so daß das Diazo-methan beim Einleiten fast momentan verbraucht wird, ist in ätherischer Lösung bei 0° kaum eine Einwirkung zu beobachten. Es beruht dies auf der von Hantzsch und mir (vergl. A. 453, 33 Anm. 2 [1927]) beobachteten „Denaturierung“ der Säuren durch Zusatz von Äther.

mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage hatte sich eine geringe Menge einer durch Diazo-methan gelb gefärbten Flüssigkeit kondensiert, die für sich verarbeitet wurde.

Von dem Reaktionsgemisch wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrfach im Vakuum fraktioniert. Hierbei wurden erhalten: I. 22 g 3.3.3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2) vom Sdp.₁₀ 41–42° = 47.5% d. Th. II. 5.2 g Chloral-Dimethylacetal, farbloses, leicht bewegliches Öl von campher- und menthol-artigem Geruch; Sdp.₁₀ 68–69°, $d^0 = 1.38$; erstarrt bei –16° zu eisblumen-artigen Krystallen. In der Literatur²³⁾ wird für das Chloral-Dimethylacetal der Sdp. 183.2° und das spez. Gew. $d^0 = 1.40$ angegeben.

0.6228 g Sbst.: 1.3926 g AgCl. — C₄H₇O₂Cl₃. Ber. Cl 54.99. Gef. Cl 54.79.

III. 5.5 g eines dickflüssigen Öles vom Sdp.₂ 98–100°, das nicht genauer untersucht wurde; es enthält Stickstoff und besaß einen Chlor-Gehalt von 64.15%.

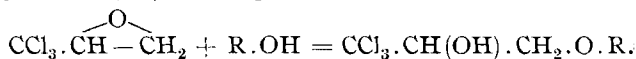
Der vom Reaktionsgemische abdestillierte Äther wird zur Bestimmung des mitübergegangenen Methylalkohols mit 10 g *p*-Nitro-benzoylchlorid und 60 g Pyridin versetzt. Erhalten wurden 4.6 g *p*-Nitro-benzoesäure-methylester vom Schmp. 96°. Diese entsprechen 0.96 g Methylalkohol.

Die in der tiefgekühlten Vorlage kondensierte Flüssigkeit verdampft größtenteils beim Erwärmen auf 30°. Das entweichende Gas wurde zur Isolierung des Dimethyläthers in konz. Schwefelsäure absorbiert; Gewichtszunahme 1.11 g. Durch Auftropfenlassen der Schwefelsäure auf Eis und Erwärmen der erhaltenen Lösung wird der Äther wieder ausgetrieben, in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage kondensiert und durch vorsichtiges Erwärmen in ein zweites, ebenfalls stark gekühltes Gefäß überdestilliert. Erhalten wurde 1 g Dimethyläther vom Sdp. –22° (Literatur-Angabe: Sdp. –23°).

Unsere Erfahrungen bei der Methylierung des β, β, β -Trichlor-äthylalkohols (vgl. S. 1006 Anm. 22) ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß in einem anderen Lösungsmittel, in dem der Säure-Charakter des Chloral-Hydrates stärker zum Ausdruck kommt als in Äther, die Ausbeute an Chloral-Acetal steigen würde. In der Tat betrug die Ausbeute an Acetal bei einer in Chloroform-Lösung ausgeführten Methylierung 19.1% (gegenüber 11.23% in Äther). Das Resultat wurde dadurch ungünstig beeinflusst, das sich die Chloroform-Lösung des Chloral-Hydrates nach einiger Zeit unter Wasser-Abscheidung entmischt²⁴⁾.

Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Alkoholate in alkoholischer Lösung (Bu.).

Wie im theoretischen Teil dargelegt, entstehen bei der Einwirkung von Diazo-methan auf die Lösungen der Chloral-Alkoholate in den betreffenden Alkoholen nebeneinander das 3.3.3-Trichlor-propylenoxyd-(1.2) und die Chloral-Methyl-alkyl-acetale, CCl₃.CH(O.CH₃)(O.R). Eine quantitative Trennung der beiden Substanzen ließ sich deshalb nicht erreichen, weil sich das Trichlor-propylenoxyd bei der Destillation mehr oder weniger vollständig mit den Alkoholen zu den Alkyläthern des 3.3.3-Trichlor-propylenglykols-(1.2) vereinigt:



²³⁾ Magnanimi, Gazz. chim. Ital. **16**, 332 [1886].

²⁴⁾ vergl. L. Bruner, C. **1902**, I 978.

Eine derartige Anlagerung von Alkoholen an Äthylenoxyde ist bereits bekannt, ebenso, daß diese Reaktion durch Zusatz von Säure katalytisch beschleunigt wird²⁵⁾. Wir haben daher, unter Verzicht auf eine Isolierung des Trichlor-propylenoxyds dasselbe durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen und etwas Säure vollständig in die Alkohol-Anlagerungsprodukte verwandelt. In den so erhaltenen Gemischen der Trichlor-propylen glykol-alkyläther und der Chloral-Acetale, welche annähernd denselben Siedepunkt besitzen und sich leicht quantitativ von den angewandten Alkoholen trennen lassen, wurde der Gehalt an Trichlor-propylen glykol-alkyläthern durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid nach Zerewitinoff bestimmt. Durch einen Kontrollversuch überzeugten wir uns von der Brauchbarkeit dieser Methode.

Daß die Alkohol-Anlagerung an das Trichlor-propylenoxyd in dem oben angegebenen Sinne erfolgt, d. h. daß die Alkoxygruppe am primären Kohlenstoffatom steht, folgt, abgesehen von der gleichartigen, bereits bekannten Anlagerung von Alkoholen an das Epichlorhydrin²⁶⁾, aus der sauren Natur der Trichlor-propylen glykol-alkyläther, welche sie mit dem Trichlor-äthylalkohol und dem Trichlor-isopropylalkohol teilen.

Einwirkung von Diazo-methan auf Chloral-Äthylalkoholat in äthylalkoholischer Lösung (Bu.).

In eine Lösung von 30 g frisch dargestelltem und über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloral²⁷⁾ in 120 g absol. Äthylalkohol wurden bei 0° 17 g Diazo-methan (ber. für 1 Mol. 8,6 g) eingeleitet. Die ersten 10 g wurden so rasch verbraucht, daß nach dem Einleiten die Lösung bereits entfärbt war. Nach dem Einleiten von 17 g blieb die Lösung gelb gefärbt.

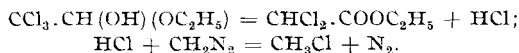
Das Reaktionsgemisch, einschließlich des geringen, in der tiefgekühlten Vorlage kondensierten Destillats, wurde der Destillation unterworfen. Der entstandene Methyl-äthyl-äther wurde, um ihn von anderen Produkten zu trennen, in konz. Schwefelsäure aufgefangen und durch Auftropfenlassen der Schwefelsäure auf Eis wieder in Freiheit gesetzt. Er wurde in einer tiefgekühlten Vorlage kondensiert und durch sein spezif. Gew. identifiziert: $d_4^{20} = 0,728$ (nach Dobriner²⁸⁾: $d_4^{20} = 0,725$). Erhalten wurden 7 g Methyl-äthyl-äther. Bei einem Parallelversuch, der insofern etwas abweichend verlief, als bis zum Bestehenbleiben der Gelbfärbung für die gleiche Chloral-Menge 26 g Diazo-methan erforderlich waren, wurden 17 g Methyl-äthyl-äther erhalten²⁹⁾.

²⁵⁾ Reboul, Ann. Chim. [3] **60**, 52 [1860]; Fourneau und Ribas, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1584 [1926]; Blanchard, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1264 [1926].

²⁶⁾ Reboul, l. c.; Fourneau und Ribas, l. c.

²⁷⁾ van Rossem, Ztschr. physikal. Chem. **62**, 681 [1908]. ²⁸⁾ A. **243**, 2 [1888].

²⁹⁾ Dieser Versuch verlief auch insofern anomal, als bei demselben reichliche Mengen Chlormethyl auftraten, dessen Bildung aus dem Chloral-Alkoholat sich unter gleichzeitiger Entstehung von Dichlor-essigester nach folgender Reaktionsgleichung erklären ließe:



Bei einer Wiederholung des Versuches vermochten wir jedoch keine Spur Chlormethyl nachzuweisen, so daß es vorläufig noch ungeklärt bleibt, worauf dieser eigentümliche Reaktionsverlauf zurückzuführen ist. Erwähnt sei noch, daß bereits F. Arndt, B. **61**, 1121 [1928], das Auftreten von Dichlor-essigester bei der Methylierung des Chlorals mit Diazo-methan für wahrscheinlich hält.

Das nach dem Abdestillieren des Methyl-äthyl-äthers verbleibende Reaktionsgemisch wurde zwecks Umwandlung des Trichlor-propylenoxyds in den Äthyläther des 3.3.3-Trichlor-propylenglykols-(1.2) nach Zusatz von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Neutralisieren mit alkohol. Kalilauge wurde zunächst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck abdestilliert. Erhalten wurden 28.3 g (= 67% d. Th.) einer Fraktion vom Sdp.₁₄ 75–105°; bei einem Parallelversuch wurden 24.3 g = 62.5% erhalten. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch des Monoäthyläthers des Trichlor-propylenglykols und des Chloral-Methyl-äthyl-acetals, welche beide die gleiche Zusammensetzung besitzen.

Eine Analyse des Gemisches ergab folgende Werte:

0.1540 g Sbst.: 0.1644 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₅H₉O₂Cl₃. Ber. C 28.99, H 4.35. Gef. C 29.12, H 4.36.

Durch Ausfrieren läßt sich der Äthyläther des Trichlor-propylenglykols größtenteils abtrennen. Derselbe kristallisiert aus Petroläther in sechseckigen Tafeln vom Schmp. 48°. Er wurde mit einem aus reinem Trichlor-propylenoxyd und Alkohol dargestellten Präparat identifiziert.

0.1416 g Sbst.: 0.2930 g AgCl. — C₅H₉O₂Cl₃. Ber. Cl 51.2. Gef. Cl 51.2.

Aus dem nach dem Abtrennen des Trichlor-propylenglykol-monoäthyl-äthers erhaltenen Öl ließ sich das Chloral-Methyl-äthyl-acetal durch fraktionierte Destillation als farbloses, charakteristisch riechendes Öl vom Sdp.₁₃ 78–80° isolieren. Erhalten 11 g. In der Literatur³⁰⁾ wird der Sdp. des Chloral-Methyl-äthyl-acetals zu 193.4° angegeben.

Da auf diesem Wege eine quantitative Trennung des Chloral-Acetals und des Trichlor-propylenglykol-monoäthyläthers nicht erreicht werden kann, haben wir in der Fraktion vom Sdp.₁₄ 75–105° den Gehalt an Glykoläther nach der Methode von Zerewitinoff ermittelt. 3.30 g Sbst.: 41.3 ccm CH₄ (15°, 750 mm). Hieraus berechnet sich der Gehalt des Gemisches an Trichlor-propylenglykol-monoäthyläther zu 10.9%.

Die Versuche mit den Chloral-Alkoholaten des *n*-Propyl-, Iso-propyl-, *n*-Butyl- und *tert.* Butylalkohols wurden in ganz analoger Weise durchgeführt, so daß, da auch die entstehenden Verbindungen kein besonderes Interesse besitzen, auf die Wiedergabe verzichtet werden kann. Das Hauptergebnis dieser Versuche, auf das es uns ankam, d. h. das Verhältnis von Trichlor-propylenoxyd zu Chloral-Acetal in den verschiedenen Alkoholen, ist bereits im theoretischen Teil mitgeteilt. Bemerkenswert ist vielleicht, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung der Chloral-Alkoholate mit Diazo-methan von den primären über die sekundären zu den tertiären Alkoholen außerordentlich stark abnimmt. Auch die als Nebenreaktion eintretende Methylierung der Alkoholate nimmt im gleichen Sinne ab, so daß wir bei der Verwendung des *tert.* Butylalkohols keine Bildung des Methyläthers mehr beobachten konnten.

³⁰⁾ Magnanimiti, Gazz. chim. Ital. **16**, 331 [1886].