

weißes, kurz nach der Darstellung in Wasser leicht lösliches Pulver an, das wieder in luft-trocknem Zustande zur Analyse gebracht wurde.

3.884 mg luft-trockne Sbst.: 5.769 mg CO₂, 2.354 mg H₂O. — 0.1419 g luft-trockne Sbst.: 0.2094 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

(C₆H₁₀O₅ + H₂O). Ber. C 39.99, H 6.71. Gef. C 40.50, 40.25, H 6.78, 6.70.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.16^0) : (0.5 \times 0.0512) = -31.2^0$ (Wasser).

Molekulargewicht in Wasser.

Sbst. (g)	Wasser (g)	Konzentrat. in %	Depression	Mol.- Gew.
0.2733 *	30	0.91	0.047 ⁰	353
0.3272 *	30	1.09	0.067 ⁰	303
0.1177 **	15	0.78	0.030 ⁰	487
0.50 ***	30	1.6	0.012 ⁰	2583

* Frisch dargestellt.

** Etwa eine Woche in Pulverform gelagert. Ausgeführt von Hrn. A. Wiener.

*** Im Februar Mol.-Gew. ca. 324, neue Bestimmung Ende Juni.

376. Karl Fuchs und Ernst E. Katscher: Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aldehyde.

[Aus d. I. chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 3. Juli 1929.)

Ausgehend von den Ergebnissen der Versuche bei der Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Formaldehyd¹⁾ wurden in den Untersuchungsbereich auch andere Aldehyde gezogen. Acetaldehyd, wie auch sein Polymeres, der Paraldehyd, reagieren mit molaren Mengen Chlorsulfonsäure ungemein heftig unter Bildung von dunklen, wasser-löslichen Substanzen. Es wurde versucht, die Reaktion bei tiefer Temperatur durchzuführen, wobei sich zeigte, daß bei -80⁰ noch keine merkliche Einwirkung stattfindet. Bei allmählicher Temperatur-Steigerung nimmt die Reaktion jedoch einen ähnlichen Verlauf zu wasser-löslichen Produkten. Da die Annahme berechtigt erscheint, daß diese Körper in der Hauptsache sulfurierte Verbindungen darstellen und infolgedessen nicht in Analogie zu der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Formaldehyd gestellt werden können, wurden diese Untersuchungen nicht fortgesetzt.

Um die Sulfurierung an der Methylgruppe des Acetaldehyds zu verhindern, wurden die Versuche mit Trichlor-acetaldehyd aufgenommen. Die Einwirkung wurde bei Zimmer-Temperatur unter Selbsterwärmung bis zu 50⁰ durchgeführt. Hierbei entsteht als Hauptprodukt nach mehrtägigem Stehen Oktachlor-diäthyläther in einer Ausbeute bis zu 65%, berechnet auf Chloral. Der Großteil desselben krystallisiert in der Kälte aus der Chlorsulfonsäure in farblosen Drusen aus. Da der Oktachlor-diäthyläther bei tiefer Temperatur in Chlorsulfonsäure schwer löslich ist, ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch auf -50⁰ abzukühlen und auf diese Weise den ausgeschiedenen reinen Äther zu isolieren. Die Reaktion selbst erfolgt

¹⁾ K. Fuchs u. E. Katscher, B. 60, 2288 [1927].

unter geringer Entwicklung gasförmiger Produkte, die neben Chlorwasserstoff Spuren Phosgen enthalten. Nach dem Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis wird der Rest des angewandten Chlorals größtenteils durch Ausäthern der wäßrig-sauren Lösung zurückgewonnen. Weiter scheidet sich hierbei ein wasser-unlösliches, halogen-haltiges, schwefel-freies Öl ab, welches im Vakuum fraktioniert, in der Hauptmenge Oktachlor-diäthyläther liefert. Der geringe Vorlauf hat keinen konstanten Siedepunkt.

Ähnliche Versuchs-Ergebnisse werden bei Anwendung von polymerem Chloral (Metachloral), sowie Chloral-Hydrat erzielt.

Wird das Reaktionsprodukt vom ausgeschiedenen Oktachlor-diäthyläther getrennt und das Filtrat lange Zeit im geschlossenen Gefäß sich selbst überlassen, so finden sich nach dem Aussalzen mit NaCl und Aufnehmen mit Chloroform reichliche Mengen Chloralid im Reaktionsprodukt.

Die Bildung des Oktachlor-diäthyläthers dürfte über die Tetrachlor-äthyl-schwefelsäure erfolgen. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß als primäres Reaktionsprodukt zwischen Chloral und Chlorsulfonsäure, ähnlich der Reaktion zwischen Formaldehyd und Chlorsulfonsäure²⁾, nur wasser-lösliche Verbindungen erhalten wurden, welche sich in wäßriger Lösung zu Chloral-Hydrat, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff zu zersetzen scheinen, da in dieser Lösung nur diese Endprodukte enthalten waren und nachgewiesen werden konnten. Wasser-unlösliche Schwefelsäure-Derivate des Chlorals, wie z. B. Tetrachloräthyl-schwefelsäure-chlorid oder Oktachlor-diäthylsulfat, konnten nicht erhalten werden. Es gelang auch nicht, den hypothetischen Tetrachlor-äthylalkohol zu isolieren.

An dieser Stelle seien auch Versuche erwähnt, die mit Aldehyden und Fluorsulfonsäure angestellt wurden. Diese Einwirkung schien von Interesse, da die Beweglichkeit der Chloratome, z. B. im Dichlor-dimethylsulfat und insbesondere im Chlormethyl-schwefelsäure-chlorid, so groß ist, daß mittels dieser Verbindungen die direkte Einführung von Chlormethyl-Gruppen in organische Verbindungen in vielen Fällen Schwierigkeiten bereitet. In analogen Fluorverbindungen dürfte das Halogen fester gebunden sein, wodurch es möglich erscheint, die entsprechenden Fluormethyl-Derivate zu erhalten.

Die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf polymeren Formaldehyd erfolgt unter Selbsterwärmung und führt auch bei längerem Erwärmen bis 90° nur zu wasser-löslichen Verbindungen, die teilweise durch Ausschütteln mit Äther von diesem aufgenommen werden. Der Äther, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, enthält noch immer eine stark fluorhaltige Verbindung, die sich durch Anätzen von Glas bemerkbar macht und vermutlich Fluor-methylalkohol sein dürfte. Nach dem Abdestillieren des Äthers bis 36° verbleibt kein Rückstand.

Bei Einwirkung von reiner Fluorsulfonsäure auf Chloral bildet sich neben chlor- und fluor-haltigen Reaktionsprodukten in ungefähr 20–25-proz. Ausbeute ebenfalls Oktachlor-diäthyläther. Bei diesem abnormen Reaktionsverlauf stammt das α -ständige Chlor nicht aus der Halogensulfonsäure, es sei denn, daß sich ein Teil des Trichlor-acetaldehyds mit Fluorsulfonsäure zu Chlorsulfonsäure umgesetzt hat.

²⁾ K. Fuchs u. E. Katscher, B. 60, 2290 [1927].

Der Oktachlor-diäthyläther wurde wahrscheinlich zum erstenmal von G. Roth³⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Äthylidenoxychlorid, $(\text{CH}_3.\text{CHCl})_2\text{O}$, im Sonnenlicht gewonnen. St. Goldschmidt⁴⁾ erhielt bei der Einwirkung eines großen Überschusses von Chlormonoxyd auf Trichlor-äthylen neben Chloral und Pentachlor-äthan Oktachlor-diäthyläther. Die Einwirkung von Salzsäure auf Trichlor-acetaldehyd wurde von D. Vorländer⁵⁾ untersucht und hierbei gefunden, daß bei tiefen Temperaturen Additionsverbindungen von einem Mol. Salzsäure an ein Mol. Chloral entstehen, welche bei Berührung mit Wasser wieder in die Komponenten zerfallen.

Durch die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Entstehungsweise dürfte die schon von Goldschmidt als wahrscheinlich angenommene Konstitution $\text{CCl}_3.\text{CHCl}.\text{O}.\text{CHCl}.\text{CCl}_3$ des Oktachlor-diäthyläthers sichergestellt sein. Der Schmelzpunkt des Äthers wurde bei $46-47^\circ$ gefunden. Der Siedepunkt liegt bei 130° und 11 mm Hg. Bei Atmosphären-Druck tritt bei ungefähr 240° Außentemperatur, unter Salzsäure-Entwicklung, Zersetzung zu Verbindungen ein, welche um ungefähr 100° niedriger sieden.

Der Oktachlor-diäthyläther reagiert sowohl mit aliphatischen, als auch aromatischen Grignard-Verbindungen. Es treten hierbei 2 Mol. Grignard-Verbindung mit 1 Mol. Äther in Reaktion, so daß nach den Untersuchungen von J. Houben⁶⁾ anzunehmen ist, daß die beiden α -ständigen Chloratome reagiert haben. Zahlreiche Versuche zur präparativen Darstellung von in α -Stellung durch Alkyl oder Aryl substituierten Hexachlor-diäthyläthern führten bisher, neben reichlicher Bildung von Kohlenwasserstoffen, wie Biphenyl, α, α' -Dinaphthyl u. dergl., zu flüssigen Substanzgemischen, welche auch bei wiederholter fraktionierter Destillation im Vakuum nicht voneinander zu trennen waren. Auch Versuche, durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zu den entsprechenden Äther-carbonsäuren bzw. Alkohol-carbonsäuren zu gelangen, führten zu keinem positiven Ergebnis.

Beschreibung der Versuche.

Oktachlor-diäthyläther, $(\text{CCl}_3.\text{CHCl})_2\text{O}$.

100 g Chloral (1 Mol.) werden unter Umschwenken, in kleinen Anteilen, in 180 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.) Chlorsulfonsäure derart eingetragen, daß die Temperatur durch Selbsterwärmung des Reaktionsgemisches nicht über $50-60^\circ$ steigt. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank unter Feuchtigkeits-Ausschluß (Chlorcalcium-Rohr) scheidet sich fast reiner Oktachlor-diäthyläther in farblosen, drusenförmig angeordneten Krystallen ab. Während der Reaktion ist eine ganz schwache Gasentwicklung zu bemerken. Das entstehende Gas wurde bei einem Versuch quantitativ über reinem Anilin aufgefangen. Aus diesem konnte, neben Anilin-Chlorhydrat, Carbanilid vom Schmp. $234-236^\circ$ isoliert werden. Hierdurch ist die Bildung geringer Mengen Phosgen erwiesen. Die von der Chlorsulfonsäure abfiltrierten Krystalle werden vorteilhaft durch Eintragen in zerstoßenes Eis von noch anhaftender

³⁾ G. Roth, B. 8, 1017 [1875].

⁴⁾ St. Goldschmidt u. H. Schüßler, B. 58, 567 [1925].

⁵⁾ D. Vorländer, A. 341, 21 [1900].

⁶⁾ J. Houben u. K. Führer, B. 40, 4992 [1907]; J. Zeltner u. B. Taranoff, B. 43, 941 [1910].

Chlorsulfonsäure befreit, in einer Reibschale mit Wasser zerrieben und abgeseugt. Hierauf wird bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Äther zeigt schon einen Schmp. von 42–44°.

Kühlt man hingegen das Reaktionsgemisch von Chloral und Chlorsulfonsäure nach 10–12-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur auf ungefähr –50° ab, so erstarrt der gesamte Kolbeninhalt zu einem weißen Krystallbrei. Der ausgeschiedene Oktachlor-diäthyläther kann so in ungefähr 50-proz. Ausbeute abgeseugt und wie oben beschrieben gereinigt werden. Aus den chlorsulfonsäure-haltigen Filtraten läßt sich durch Zusatz von konz. Schwefelsäure, in welcher der Äther schwerer löslich ist, eine weitere Menge krystallisierter Substanz ausfällen. Beim langsamen Zersetzen der Filtrate, was am besten durch Herabrinnen-lassen an einem schrägen, größeren Eisstück geschieht, scheidet sich ein wasser-unlösliches, spezifisch schweres Öl ab. Dieses wird mit wenig Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und hierauf einer Vakuum-Destillation unterworfen. Zuerst sublimiert eine geringe Menge Chloral-Hydrat, dann destillieren bei 125° unter 11 mm Hg ungefähr 2 g eines farblosen Öls (I). Die Hauptmenge (II) siedet von 128–140° (ungefähr 15 g); ein geringer Nachlauf (III) geht von 140–150° über (2 g). Aus (II) und auch (III) krystallisiert bei längerem Stehen oder starkem Kühlen Oktachlor-diäthyläther als Hauptmenge (ca. 12 g) aus; (I) hingegen erstarrt auch beim Kühlen mit Kohlensäure-Aceton nicht. Die wäbrig-saure Lösung wurde mit Natriumchlorid gesättigt und im „Schacherl“-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Der getrocknete Äther liefert bei der Destillation 16 g Chloral-Hydrat.

Versuche, bei denen die überschüssige Chlorsulfonsäure des Reaktionsgemisches durch trocknes Natriumchlorid oder Natriumsulfat in der Kälte zu ihren Salzen umgesetzt und hierauf die Reaktionsprodukte entweder mit Chloroform ausgezogen oder auch mit Eis vorsichtig zersetzt wurden, gaben etwas geringere Ausbeuten an reinem Äther und größere Mengen an Nebenprodukt. Es entstehen aber auch bei dieser Methode der Aufarbeitung keine wesentlich anderen Produkte.

Der Oktachlor-diäthyläther läßt sich durch Lösen in wenig Methanol und starkes Abkühlen der Lösung leicht reinigen. Er schmilzt scharf bei 47° und siedet unter 11 mm Hg unzersetzt bei 130–131°. Im reinen Zustand riecht er angenehm campher-ähnlich und ist auch gegen heißes Wasser und wäßrige Alkalien recht beständig.

0.2949 g Sbst.: 0.1473 g CO₂, 0.0160 g H₂O. — 0.3026 g Sbst.: 0.1517 g CO₂, 0.0175 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 0.4691 g AgCl (nach Carius). — 1.0309 g Sbst. in 11.4671 g Benzol: Δ = 1.338°.

C₄H₂OCl₈. Ber. C 13.73, H 0.58, Cl 81.12, Mol.-Gew. 349.8.
Gef. „ 13.62, 13.67, „ 0.61, 0.65, „ 81.10, „ 342.7.

Läßt man das chlorsulfonsäure-haltige Reaktionsgemisch, aus welchem durch Abkühlen die Hauptmenge des Oktachlor-diäthyläthers bereits abgeschieden ist, vor Feuchtigkeit geschützt, mehrere Monate stehen, oder erwärmt man dasselbe 12 Stdn. auf 70°, so läßt sich, nach dem Eintragen von gepulvertem Kochsalz und Ausschütteln mit Chloroform, aus letzterem eine bei 114–115° schmelzende, aus Alkohol in langen Nadeln krystalli-

sierende Verbindung erhalten, welche nach Analyse und Eigenschaften sich als Chloralid erweist.

5.052 mg Sbst.: 3.454 mg CO₂, 0.379 mg H₂O. — 4.310 mg Sbst.: 2.937 mg CO₂, 0.320 mg H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 0.4778 g AgCl (nach Carius). — 0.4998 g Sbst. in 8.893 g Benzol: $\Delta = 0.890^{\circ}$.

C₅H₂O₃Cl₆. Ber. C 18.59, H 0.63, Cl 65.92, Mol.-Gew. 322.78.
Gef. „ 18.64, 18.59, „ 0.84, 0.83, „ 66.03, „ 322.0.

Metachloral und Chlorsulfonsäure.

12 g *polymer*. Chloral werden in 90 g reine Chlorsulfonsäure eingetragen. Da bei Zimmer-Temperatur das *polymer*. Chloral sehr langsam in Reaktion tritt, wird bis zur völligen Lösung am Sandbade auf 50° erwärmt. Wird nach einigen Stunden ein Teil des Reaktionsgemisches auf Eis gegossen, so ist noch fast kein wasser-unlösliches Reaktionsprodukt vorhanden. Erst nach längerem Stehen im Eisschrank krystallisiert der Oktachlor-diäthyläther in ungefähr 60-proz. Ausbeute aus und kann wie oben beschrieben gereinigt werden.

Chloral-Hydrat und Chlorsulfonsäure.

30 g (1 Mol.) reines Chloral-Hydrat werden in 48 g (2 Mol.) Chlorsulfonsäure langsam eingetragen. Es tritt Erwärmung unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung ein. Nach ungefähr 2 Tagen entmischt sich die klare, hellgelbe Lösung in 2 Schichten, von denen die obere zur Hauptsache in Äther löslich ist. Da aber kein einheitliches Produkt vorliegt, wurde das ganze Reaktionsgemisch mit Eis vorsichtig zersetzt, ausgeäthert und einer Vakuum-Destillation unterworfen. Neben reichlichen Mengen Chloral-Hydrat erhält man neben der Hauptfraktion Oktachlor-diäthyläther, Sdp.₉ 128—130°, sowie einen höher siedenden Nachlauf bis 155° (9 mm), der neben Oktachlor-diäthyläther vielleicht noch flüssiges, polymeres Chloral enthält. Wird hingegen Chloral-Hydrat in einen großen Überschuß von Chlorsulfonsäure eingetragen, so tritt keine Entmischung der Reaktionsprodukte ein. Das entstandene Hauptprodukt ist dann ebenfalls Oktachlor-diäthyläther.

Chloral und Fluorsulfonsäure.

In 100 g reine Fluorsulfonsäure, die in einer Platinschale im Ölbad auf 50—60° erwärmt ist, werden 40 g Chloral langsam eingetragen. Hierbei fällt zuerst ein weißer Niederschlag, wahrscheinlich polymeres Chloral, aus, welcher nach kurzer Zeit unter Lösung mit der Fluorsulfonsäure in Reaktion tritt. Nachdem das Gemisch einige Tage bei Zimmer-Temperatur gestanden ist, wird vorsichtig auf Eis gegossen. Am Boden der Schale waren ungefähr 3 g weiße Krystalle vorhanden, die, durch Dekantieren getrennt, sich nach der üblichen Reinigung als Oktachlor-diäthyläther vom Schmp. 45—46° erwiesen. Misch-Schmp. bei 45—46°.

0.1964 g Sbst.: 0.6421 g AgCl (nach Carius).

C₄H₂OCl₈. Ber. Cl 81.12. Gef. Cl 80.88.

Beim Zersetzen des Reaktionsgemisches entstand reichliche Abscheidung eines schweren, wasser-unlöslichen Öles, welches nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert wurde.

I. Bei 25 mm Hg und 50—65° ging ein farbloses, ähnlich dem Oktachlor-diäthyläther riechendes Öl über, das bei wiederholter Destillation kein Produkt von konstantem Siedepunkt lieferte und chlor-, sowie fluor-haltig war.

II. Bei 20 mm Hg und 90—129° destillierte ebenfalls ein nicht konstant siedendes Öl von ähnlichen Eigenschaften.

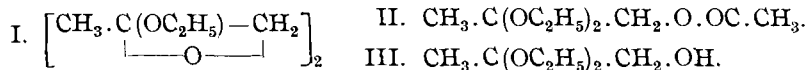
III. Bei 13 mm Hg und 130—133° destillierte ein farbloses Öl, das nach dem Kühlen mit Kältemischung (Kohlensäure-Aceton) weitere 5 g Oktachlor-diäthyläther lieferte, der durch Misch-Schmp. und Analyse identifiziert wurde.

377. W. W. Ewlampiew: Über die Ketale der Oxy-ketone.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Staatl. Universität Kasan.]

(Eingegangen am 27. Juli 1929.)

Beim Zusammenwirken von Orthoameisensäure-ester und Ketonen in Gegenwart von Katalysatoren werden Ketale gebildet. Von H. O. L. Fischer¹⁾ ist bereits eine Reaktion zwischen Orthoameisensäure-ester und Dioxy-aceton beschrieben worden, die aber nicht zur Bildung des Ketals des Dioxy-acetons, sondern zu dessen Lactolid geführt hat. Ich habe das Zusammenwirken von orthoameisensaurem Äthyl und Acetol untersucht. In Gegenwart von Salzsäure als Katalysator wurde das Äthyl-lactolid des Acetols (I) in kristallisiertem, also assoziiertem Zustande²⁾,



gewonnen, das seinen Eigenschaften nach identisch mit dem von M. Bergmann³⁾ auf andere Art hergestellten Lactolid ist. In Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nach den Ergebnissen der Analyse ebenfalls der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ des Acetol-Äthyl-lactolids entspricht, die aber auch bei langem Stehenlassen und Impfen mit Krystallen nicht kristallisiert. Die Bestimmung des Molekulargewichts nach dem Gefrierverfahren in Benzol ergab keine genauen Hinweise über den Molekularzustand. Die Bildung der Dioxy-aceton- und Acetol-lactolide berechtigt demnach zur Behauptung, daß die 1.2-Oxy-ketone bei der Einwirkung von Orthoameisensäure-ester keine Ketale bilden.

Zwecks Gewinnung der Ketale von 1.2-Oxy-ketonen auf einem anderen Wege wurden nunmehr Versuche angestellt, das Halogenatom des Chloraceton-Ketals und der von mir erhaltenen Ketale aus dem Brom- und Jodaceton durch Hydroxyl bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder durch die Acetoxygruppe bei der Einwirkung von Silberacetat zu substituieren. In der Mehrzahl der Versuche blieben aber die Ketale der Halogenketone hierbei unverändert, während bei energischerem Einwirken der genannten Substanzen ein Zerfall der Moleküle stattfand. Bei diesen Versuchen trat eine erhebliche Stabilität des in α -Stellung zu zwei *O*-Alkylgruppen stehenden Halogens hervor.

Schließlich gelang es aber, das Ketal des Acetols (III) auf einem anderen Wege darzustellen: Aus Acetol-acetat wurde dessen Äthyl-ketal

¹⁾ B. 57, 707 [1924].

²⁾ M. Bergmann, A. 452, 121 [1927].

³⁾ A. 448, 731 [1926].