

herauszuarbeiten. Wohl aber lieferte die letzte der Chlorid-Fractionen ein Anilid, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther und Wasser den Schmp.  $103-104^{\circ}$ , also den von reinem Propionsäure-anilid, aufwies. Der Misch-Schmp. mit reinem Propionsäure-anilid anderer Herkunft zeigte keine Depression, der mit Acetanilid vom Schmp.  $113-114^{\circ}$  aber eine solche bis auf  $78-81^{\circ}$ .

Der Nachweis von Propionsäure in den Oxydationsprodukten des Jasmons ist somit erbracht, der von Essigsäure sehr wahrscheinlich gemacht. Letztere dürfte aus Lävulinsäure oder auch aus Malonsäure entstanden sein. Wenigstens ließen sich nach Behandlung einer Kaliummalonat-Lösung mit 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmer-Temperatur nachweisbare Mengen Essigsäure (neben Kohlensäure) feststellen. Damit wäre auch erklärt, daß der Nachweis von Malonsäure selbst in den Oxydationsprodukten des Jasmons nicht gelang. Da ferner höhermolekulare und leicht aufzufindende Säuren, wie Buttersäure und Bernsteinsäure, nicht beobachtet werden konnten, bleibt als Konstitutionsformel für Jasmon nur die nach Schema IV des allgemeinen Teiles unserer Ausführungen übrig.

Wissenschaftl. Laborat. von Heine & Co. A.-G., Leipzig/Riesa.

### 314. Gunther Lock: Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, I. Mittel.: Polychlorbenzaldehyde.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 21. Juli 1933.)

Das typische Beispiel der Abspaltung einer Aldehydgruppe ist die in der aliphatischen Reihe unter dem Namen der Chloral-Spaltung seit den Anfängen der organischen Chemie bekannte Eliminierung der Formylgruppe aus Trichlor-acetaldehyd unter dem Einflusse von Alkalien als ameisen-saures Salz<sup>1)</sup>:  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CHO} + \text{KOH} = \text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{H} + \text{H}\cdot\text{COOK}$ . Ähnlich verhalten sich auch Tribrom-acetaldehyd<sup>2)</sup>, Dichlor-brom-acetaldehyd, Dibrom-chlor-acetaldehyd<sup>3)</sup>, Brom-acetaldehyd-disulfonsäure<sup>4)</sup>, Methyl-acetaldehyd-disulfonsäure<sup>5)</sup> und Trichlor-acrolein<sup>6)</sup>. Bei diesen Reaktionen wird anscheinend durch die Mehrzahl negativer Substituenten die sonst so widerstandsfähige C.C-Bindung so geschwächt, daß obige Spaltung eintreten kann. Ein Vergleich dieser Reaktion mit der Bildungs-Tendenz freier Radikale von der Art des Triphenyl-methyls aus Triphenyl-chlor-methan ist naheliegend. Auch beim ähnlich gebauten Triphenyl-acetaldehyd tritt diese Spaltung durch Alkali ein<sup>7)</sup>. Beim Trimethyl-chlor-methan und Trimethyl-acetaldehyd scheint keine Neigung zu solchen Abspaltungs-Reaktionen zu bestehen. Das Gewicht der Substituenten allein ist nicht wesentlich, denn auch

<sup>1)</sup> Liebig, A. **1**, 197 [1832].      <sup>2)</sup> Löwig, A. **3**, 296, 306 [1832].

<sup>3)</sup> Jacobsen u. Neumeister, B. **15**, 599 [1882].

<sup>4)</sup> Backer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 573, 617 [1929].

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 877; Bull. Soc. chim. France [3] **27**, 10.

<sup>6)</sup> Prins, Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 419 [1914].

<sup>7)</sup> Analog verhält sich auch Diphenyl-cyclohexyl-acetaldehyd; Daniloff u. Venus-Danilova, B. **59**, 377 [1926].

der Propionaldehyd,  $\text{H.C:C.CHO}^8$ ), der das denkbar niedrigste Molekulargewicht besitzt, spaltet sich mit Alkalien unter Bildung von Acetylen und Formiat. Ebenso verhalten sich Tetrolaldehyd<sup>9</sup>), Amyl-propionaldehyd<sup>10</sup>) und Phenyl-propionaldehyd<sup>11</sup>). Bei diesen Acetylen-Derivaten scheint die dreifache Bindung dieselbe Rolle zu spielen wie bei den früheren Beispielen die „negativen“ Chloratome, Sulfonsäuregruppen oder Phenylreste.

Alle bisher genannten Fälle haben das tertiäre Kohlenstoffatom, an dem die Aldehydgruppe hängt, gemeinsam<sup>12</sup>). Es gibt aber auch zwei Beispiele von Aldehyden mit sekundären Kohlenstoffatomen: die Acetaldehydisulfonsäure<sup>13</sup>) und den *ms*-Fluoren-aldehyd<sup>14</sup>), welche beim Behandeln mit Alkalien, entgegen der Liebenschenschen Regel<sup>15</sup>), keine Aldol-Kondensation geben, sondern Spaltung in Ameisensaures Salz und Methandisulfonsäure bzw. Fluoren erleiden.

Bei aromatischen Aldehyden war bis vor kurzem kein Fall eines glatten Ersatzes der Aldehydgruppe durch Wasserstoff unter Abspaltung von Ameisensäure bekannt<sup>16</sup>). Nach meinen Untersuchungen gibt es aber auch in der aromatischen Reihe gewisse Aldehyde, die mit Alkalien die Aldehydgruppe quantitativ als Ameisensaures Salz abspalten. Diese Eliminierung scheint von der Stellung und wahrscheinlich auch von der Art der neben der Formylgruppe anwesenden Gruppen abzuhängen. Beim unsubstituierten Benzaldehyd selbst oder bei seinen Monosubstitutionsprodukten wurde noch nie Eliminierung der Aldehydgruppe mit Alkalien beobachtet, obwohl in diesem Hinblick ein reiches Versuchsmaterial vorliegt. Von Monohalogen-Derivaten sind *m*-Chlor-, *m*-Brom-, *o*-Jod-, *p*-Jodbenzaldehyd<sup>17</sup>), ferner die drei Mononitro-<sup>18</sup>), Monooxy-<sup>19</sup>) und die *p*-Methyl-, *p*-Äthyl-, *p*-Phenyl- und 2,5-Dimethyl-Derivate des Benzaldehydes<sup>20</sup>), von

<sup>8</sup>) Claisen, B. **31**, 1023 [1898], **36**, 3664 [1903].

<sup>9</sup>) Claisen, B. **44**, 1166 [1911]. <sup>10</sup>) Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 107.

<sup>11</sup>) Claisen, B. **31**, 1023 [1898].

<sup>12</sup>) Hierher gehört vielleicht auch der Abbau von Hexosen bzw. des Oxymethylfurfurols mit verd. Säure zu Iävulinsäure und Ameisensäure; Düll, Chem.-Ztg. **19**, 166, 216 [1895]; Kiermayer, Chem.-Ztg. **19**, 1003 [1895]; Teunissen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 784 [1930].

<sup>13</sup>) Schroeter, B. **31**, 2189 [1898]; A. **303**, 114 [1898].

<sup>14</sup>) Wislicenus u. Russ, B. **43**, 2719 [1910]; analog verhält sich der Di-biphenylen-bernsteinaldehyd. <sup>15</sup>) Lieben, Monatsh. Chem. **22**, 289 [1901].

<sup>16</sup>) Vereinzelte Angaben über Eliminierung der Aldehydgruppe, bei welchen aber die Art des Formyl-Austrittes nicht ermittelt wurde, wie z. B. Träger u. Eicker, Journ. prakt. Chem. [2] **116**, 20 [1927]; Schöpf, Heuck u. Duntze, A. **491**, 220 [1931]; Secareanu, B. **64**, 837 [1931]; Bull. Soc. chim. France [4] **51/52**, 591 [1932], werden in einer weiteren Arbeit behandelt. <sup>17</sup>) Lock, B. **63**, 855 [1930].

<sup>18</sup>) Friedländer u. Henriques, B. **14**, 2804 [1881]; Grimaux, Compt. rend. Acad. Sciences **65**, 211 [1865]; Becker, B. **15**, 2090 [1882]; Basler, B. **16**, 2715 [1883]; Lock, B. **63**, 855 [1930].

<sup>19</sup>) Piria, A. **29**, 313 [1839]; Cannizzaro u. Bertagnini, A. **98**, 188 [1865]; Raikow u. Raschtanow, Österr. Chem.-Ztg. **5**, 169 [1902]; C. **1902**, I 1212; Lock, B. **61**, 2234 [1928], **62**, 1177 [1929]; Tiemann u. Ludwig, B. **15**, 2047 [1882]; Bücking, B. **9**, 529 [1876].

<sup>20</sup>) Cannizzaro, A. **124**, 254 [1862]; Braun u. Engel, A. **436**, 304 [1924]; Francesconi u. Mundici, Gazz. chim. Ital. **32**, II 486.

den fünf bekannten Dichlor-benzaldehyden das 2,5-Dichlor-Derivat<sup>21)</sup> und in letzter Zeit auch das 2,4-<sup>22)</sup> und das 3,5-Dichlor-Derivat<sup>23)</sup> untersucht worden. Alle diese Mono- und Disubstitutionsprodukte des Benzaldehydes, mit Ausnahme des *o*- und *p*-Oxy-benzaldehydes, reagieren normal unter Disproportionierung zu Säure und Alkohol. Bezüglich einer Angabe von Gnehm und Bänziger<sup>21)</sup>, daß der 2,5-Dichlor-benzaldehyd mit alkohol. Kalilauge nur sehr unvollständig disproportioniert, ist zu erwähnen, daß auch dieses Derivat beim Behandeln mit 50-proz. Kalilauge glatten Umsatz zeigt.

Ganz anders verhält sich aber der 2,6-Dichlor-benzaldehyd, denn er spaltet beim Behandeln mit Ätzalkalien quantitativ die Aldehydgruppe als Ameisensäure ab, unter Bildung von *m*-Dichlor-benzol. Das gleiche Ergebnis zeigen auch Trichlor-benzaldehyde mit beiderseits substituierten *o*-Stellungen: 2,3,6-Trichlor- und 2,4,6-Trichlor-, wie auch der vollständig chlorierte Pentachlor-benzaldehyd.

Ätzkali kann durch Ätznatron ersetzt werden, wie am Beispiel des 2,4,6-Trichlor-benzaldehyds gezeigt wird, nicht aber durch Soda, Ammoniak oder Anilin. Beim Behandeln des 2,6-Dichlor-benzaldehydes mit konz. Sodalösung auf dem kochenden Wasserbade wird der Aldehyd zurückgehalten, die Ameisensäure-Bestimmung ist negativ. Alkohol. Ammoniak verwandelt 2,3,6-Trichlor-benzaldehyd in eine amorphe, glasartige, in der Wärme fadenziehende Masse, neben welcher weder unveränderter Aldehyd, noch Trichlor-benzol oder Ameisensäure nachzuweisen sind, wohl aber eine geringe Menge der dem Aldehyd entsprechenden Carbonsäure. Ähnlich verläuft die Einwirkung kochenden Anilins auf 2,6-Dichlor-benzaldehyd, wobei neben Ammoniak kein definiertes Produkt beobachtet wird, der Aldehyd geht vollständig in ein dunkles Harz über.

Ebenso verhalten sich auch Halogenderivate des Benzaldehyds mit freier oder verätherter, *m*-ständiger Hydroxylgruppe<sup>24)</sup>, also Derivate des *m*-Oxy- bzw. *m*-Methoxy-benzaldehydes, welche mit Ätzkali ebenfalls unter Abspaltung von Ameisensäure und Bildung von Halogen-phenol bzw. Halogen-anisol reagieren, falls zumindest die beiden, zur Aldehydgruppe benachbarten Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom substituiert sind. Es eliminiert von den drei untersuchten Dihalogen-Derivaten nur der 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd die Aldehydgruppe, während der 4,6-Dibrom- und der 2-Chlor-4-brom-3-oxy-benzaldehyd glatt Disproportionierung erleiden.

Es ist naheliegend, neben der „negativen“ Natur der Halogenatome auch die beiderseitige *o*-Substitution zur Formylgruppe zum Reaktionsverlauf in Beziehung zu bringen, besonders im Hinblick auf das Verhalten des 2,4-Dichlor-benzaldehydes<sup>22)</sup>, welcher normal, also ohne Abspaltung der Aldehydgruppe, reagiert, obwohl auch er zwei Chloratome in den bevorzugten *o*- und *p*-Stellungen besitzt. Diese Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes einer Funktion von der Substitution der beiden ihr benachbarten Wasserstoffatome erinnert an die Reaktions-Hemmung der Veresterung der Carbonsäuren durch eine derartige Substitution, also an die Erscheinung der „sterischen Hinderung“<sup>25)</sup>. Im vorliegenden Fall müßte man

21) Gnehm u. Bänziger, A. **296**, 62 [1897].

22) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **1932**, 103.

23) Asinger u. Lock, Monatsh. Chem. **62**, 344 [1933].

24) Lock, Monatsh. Chem. **55**, 307 [1930], **62**, 178 [1933].

25) V. Meyer, B. **27**, 510 [1894].

allerdings im Gegensatz dazu von einer Reaktions-Förderung sprechen, da ja die Carbonylgruppe durch diese Substitution beweglich gemacht wird<sup>26)</sup>.

Mehrfach substituierte Benzaldehyde, welche mindestens Chloratome in 2- und 6-Stellung gebunden enthalten, spalten sich also quantitativ in Polychlor-benzole und Ameisensäure; die Ausbeuten beider betragen ca. 90% d. Th., ohne daß Produkte andersgearteter Reaktionen nachweisbar sind. Es handelt sich also hier nicht um die Beeinflussung eines Gleichgewichtes durch Substituenten, sondern um die Ermöglichung einer Reaktion durch die 2,6-Substitution, um die vollständige Ablenkung einer sonst glatt verlaufenden Reaktion in eine andere Richtung.

Die Analogie zur aliphatischen Chloral-Spaltung ist augenfällig. In beiden Fällen erscheint durch die Valenz-Beanspruchung der Halogenatome, welche am gleichen oder benachbarten tertiären Kohlenstoffatom wie die Formylgruppe hängen, die C.C-Bindung derart geschwächt, daß weder die Halogenatome, noch die Formylgruppe als Teil des Moleküls reagieren können, sondern daß sofort glatte Trennung an der C.C-Bindung unter Abspaltung von Ameisensäure eintritt.

Eine Ausdehnung dieser Versuche auf Aldehyde mit anderen Substituenten als Chloratomen ist im Gange.

### Beschreibung der Versuche.

2,6-Dichlor-benzaldehyd: 8.8 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) vom Schmp. 70°<sup>27)</sup> werden mit 50 g 50-proz. Kalilauge im Stickstoffstrom unter gelegentlichem Schütteln 5 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Der geschmolzene, oben schwimmende Aldehyd emulgiert sich bei fortschreitender Reaktion, wobei der Aldehyd-Geruch verschwindet. Schließlich befindet sich das Reaktionsprodukt als schweres Öl am Boden und zeigt den charakteristischen Geruch nach Halogen-benzolen. Nach Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert und destilliert, wobei 6.2 g *m*-Dichlor-benzol vom Sdp.<sub>744</sub> 170° (korr.) erhalten werden, d. s. 84% d. Th. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Krystallmasse, welche bei -24° in Übereinstimmung mit den Literatur-Angaben<sup>28)</sup> schmilzt.

0.191 g Sbst.: 0.375 g AgCl (Carius).

$C_6H_4Cl_2$ . Gef. Cl 48.56. Ber. Cl 48.23.

Die alkalische Lösung wird mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, bis kein saures Destillat mehr übergeht (2000 ccm). Die Ameisensäure wird in aliquoten Teilen (je 200 ccm) nach der Sublimat-Methode<sup>29)</sup> bestimmt. Es werden 2.34 bzw. 2.32 g Kalomel nachgewiesen, d. s. 0.229 g bzw. 0.226 g Ameisensäure anstatt 0.23 g, also 99.4 bzw. 98.4% d. Th.

<sup>26)</sup> Auch bei der Perkinschen Zimmtsäure-Kondensation sind Fälle von Reaktions-Förderung durch beiderseitige *o*-Substitution bekannt geworden; so verläuft sie nach Angaben von Reich, Bull. Soc. chim. France [4] **21**, 217 [1917], beim 2,6-Dichlor- und 2,6-Dinitro-benzaldehyd rascher als beim unsubstituierten Benzaldehyd.

<sup>27)</sup> 2,6-Dichlor-benzaldehyd und 2,3,6-Trichlor-benzaldehyd wurden mir von der Firma Geigy in Basel in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Die techn. Produkte sind nach 1-maliger Krystallisation aus Ligroin rein.

<sup>28)</sup> Narbutt, B. **52**, 1031 [1918].

<sup>29)</sup> Franzen u. Greve, Journ. prakt. Chem. [2] **80**, 368 [1909]; Franzen u. Egger, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 323 [1911].

Ein Versuch zur Eliminierung der Aldehydgruppe durch Erhitzen mit konz. Soda-Lösung verlief negativ. 4.4 g Aldehyd werden mit einer heißen Lösung von 70 g Krystallsoda in 30 ccm Wasser 6 Stdn. am kochenden Wasserbade erwärmt. Es werden 4 g Aldehyd vom Schmp. 71° zurückgehalten. Der wie oben durchgeführte Nachweis der Ameisensäure liefert kein Kalomel. Ebensowenig Erfolg hatten Versuche mit alkohol. Ammoniak (siehe beim 2.3.6-Trichlor-benzaldehyd) oder Anilin. Nach 12-stdg. Erhitzen von 4.4 g Aldehyd mit 12 g Anilin im Ölbad auf 200° wird deutlich die Bildung von Ammoniak-Dämpfen beobachtet (Lackmuspapier wird gebläut). Nach Versetzen mit verd. Phosphorsäure wird 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Es wird dabei weder Aldehyd zurückgewonnen, noch wird Dichlor-benzol oder Ameisensäure beobachtet. Der Aldehyd ist vollständig in ein dunkles, amorphes Harz übergegangen.

Disproportionierung des 2.5-Dichlor-benzaldehydes: 8.8 g Aldehyd<sup>21)</sup> werden mit 50-proz. Kalilauge übergossen, wobei fast augenblicklich die Reaktion vor sich geht. Nach 2-stdg. Erhitzen am Wasserbade wird mit  $\frac{3}{4}$  l Wasser verdünnt, damit das schwer lösliche Kaliumsalz der Carbonsäure in Lösung geht. Durch Filtrieren und Ausäthern des Filtrates werden 4 g 2.5-Dichlor-benzylalkohol erhalten, d. s. 90% d. Th., welche aus verd. Alkohol krystallisiert werden, Schmp. 80°. Auch nach Krystallisation aus Benzol bleibt der Schmp. unverändert bei 80° (Gnehm und Bänziger<sup>21)</sup> fanden 78°). Die alkalische Lösung gibt nach Ansäuern und Krystallisation aus Wasser 4 g 2.5-Dichlor-benzoesäure vom Schmp. 155°, d. s. 84% d. Th.<sup>30)</sup>.

2.3.6-Trichlor-benzaldehyd: 10.5 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) vom Schmp. 86°<sup>27)</sup> werden wie oben mit Kalilauge behandelt. Der Aldehyd schmilzt zu einem milchigen Klumpen, welcher sich nach wenigen Minuten als klares, gelbes Öl absetzt und einen dem *p*-Dichlor-benzol ähnlichen Geruch zeigt. Das Reaktionsprodukt wird von der Lauge abgetrennt, letztere ausgeäthert und der Rückstand mit dem abgetrennten Öle vereinigt destilliert. Es werden 8 g *asymm.* (1.2.4-)Trichlor-benzol vom Sdp.<sub>742</sub> 211° (korr.) erhalten, anstatt 9.1 g, d. s. 88% d. Th.

0.0884 g Sbst.: 0.2094 g AgCl (Carius).

$C_6H_3Cl_3$ . Ber. Cl 58.66. Gef. Cl 58.6.

Beim Abkühlen erstarrt das Trichlor-benzol zu einer harten, farblosen Krystallmasse, welche nach vorhergehendem Erweichen bei 14° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur<sup>31)</sup> zwischen 16° und 17° schmilzt.

Die wie oben ausgeführten Ameisensäure-Bestimmungen geben 2.198 g und 2.214 g Kalomel, d. s. 0.2148 g bzw. 0.2164 g Ameisensäure, anstatt 0.23 g, also 93.4 bzw. 94.1% d. Th. Außerdem ist die Ameisensäure noch durch ihre Reduktionswirkung auf Silbernitrat-Lösung, durch den qualitativen Nachweis mit Resorcin und Schwefelsäure<sup>32)</sup> und durch Analyse des Bariumsalzes nachzuweisen. Das obige Wasserdampf-Destillat wird mit etwas weniger als der berechneten Menge Bariumhydroxyd versetzt und durch Destillation eingeeengt. Das Destillat riecht intensiv nach Chlor-phenol, doch kann durch Ausäthern und Abdunsten nur ein sehr geringer Rückstand erhalten werden. Die eingeengte Lösung wird mit Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat eindunsten gelassen. Die ersten Krystall-Ansätze zeigen einen etwas zu geringen Bariumgehalt

<sup>30)</sup> Nach Abschluß dieser Versuche wurde gefunden, daß kürzlich auch von anderer Seite (de Crauw, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 772 [1931]; C. **1931**, II 2864) die Disproportionierung des 2.5-Dichlor-benzaldehydes wiederholt wurde. Die Ausbeute betrug nur etwa 62% d. Th. an Benzylalkohol, die an Carbonsäure wurde nicht angegeben; de Crauw fand den Schmp. des Alkohols ebenfalls zu 80°.

<sup>31)</sup> Jungfleisch, Ann. Chim. [4] **15**, 264; Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 1028.

<sup>32)</sup> Krauss u. Tampke, Chem.-Ztg. **45**, 521 [1921].

(58 %), nach deren Entfernung krystallisiert reines Bariumformiat in dicken, farblosen Prismen aus.

0.1984 g Sbst. (bei 120° getrockn.): 0.2032 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ba. Ber. Ba 60.41. Gef. Ba 60.27.

Die Eliminierung der Aldehydgruppe mit alkohol. Ammoniak gelingt nicht. 10.5 g Aldehyd, gelöst in 20 ccm heißem Alkohol, werden mit 5 ccm Ammoniak ( $d = 0.910$ ) versetzt. Beim Erkalten fallen keine Krystalle des Aldehydes mehr aus, sondern ein Öl, welches zu einer spröden, glasartigen, in der Wärme fadenziehenden Masse erstarrt. Der Ameisensäure-Nachweis verläuft negativ, dagegen werden bei der Wasserdampf-Destillation 0.2 g 2.3.6-Trichlor-benzoessäure vom Schmp. 162° (aus verd. Essigsäure) im Kühler niedergeschlagen.

2.4.6-Trichlor-benzaldehyd: Dieser bisher aus dem 2.6-Dichlor-4-amino-benzaldehyd hergestellte Aldehyd<sup>33)</sup> wird vorteilhafter aus dem *symm.* Trichlor-toluol über das entspr. Benzalchlorid erhalten. 35 g 2.4.6-Trichlor-3-toluidin<sup>34)</sup> werden in 250 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 100 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) versetzt und gekühlt, wobei eine farblose Krystallmasse sich abscheidet. Nach Zufügung von 13 g Natriumnitrit wird langsam angewärmt, wobei die Krystalle nach und nach in Lösung gehen und ein schweres, dunkles Öl ausfällt. Schließlich wird am Rückflußkühler gekocht und der Halogen-kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Die sich abscheidenden Krystalle (25 g = 80 % d. Th.) sind schmp.-rein (34°). Das trockne Trichlor-toluol wird bei 200° mit Chlorgas chloriert, bis die Gewichtszunahme 9 g beträgt und im Vakuum destilliert (Sdp.<sub>15</sub> 158°). Das unbekannte 2.4.6-Trichlor-benzalchlorid (28 g) ist eine farblose Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt. Eine gesättigte Methanol-Lösung scheidet beim Abkühlen farblose Nadeln ab, welche den Schmp. 23° zeigen. Nach nochmaligem Lösen in Methanol und Ausfrieren schmelzen die Krystalle scharf bei 27°<sup>35)</sup>.

0.1425 g Sbst.: 0.3869 g AgCl (Carius).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>. Ber. Cl 67.11. Gef. Cl 67.17.

Verseifung des 2.4.6-Trichlor-benzalchlorides: 25 g des Benzalchlorides werden mit einem Gemenge von 185 g konz. Schwefelsäure und 15 g Oleum von 65 % SO<sub>3</sub> 16 Stdn. gerührt, dann 2 Stdn. auf 50° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr nachweisbar ist und an den Gefäßwänden sich Abscheidungen zeigen. Durch Eingießen in Wasser fällt ein in der Kälte erstarrendes Öl aus, welches sofort den Schmp. 58–59° zeigt. Die Ausbeute beträgt 18.7 g, d. s. 94 % d. Th.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.1 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) 2.4.6-Trichlor-benzaldehyd vom Schmp. 58–59° (aus Ligroin) werden in warme 50-proz. Natronlauge eingetragen, wobei sofortige Umwandlung in ein stechend und halogenbenzol-artig riechendes, leicht sublimierbares Öl eintritt. Nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wird verdünnt, filtriert und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm und 100–140° sublimiert, wobei 1.35 g *symm.* Trichlor-benzol vom Schmp. 63.5° erhalten werden. Die Ameisensäure-

<sup>33)</sup> Geigy, Basel, Dtsch. Reichs-Pat. 199943 (C. 1908, II 363).

<sup>34)</sup> Journ. chem. Soc. London 81, 1335 [1901]; Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2106 [1932].

<sup>35)</sup> Ob durch weiteres Lösen der Krystalle in Methanol und darauf folgendes Ausfrieren der Schmp. des Benzalchlorides noch zu erhöhen ist, kann wegen der großen Verluste bei dieser Operation nicht mehr durchgeführt werden.

Bestimmung ergibt insgesamt 4 g Kalomel, d. s. 0.39 g, 85 % d. Th., Ameisensäure.

Dasselbe Ergebnis hat der Versuch bei Anwendung von 50-proz. Kalilauge. Aus 2.1 g Aldehyd werden wie oben 1.6 g *symm.* Trichlor-benzol vom Schmp. 63.5° erhalten, d. s. 89 % d. Th. Die Ameisensäure-Bestimmung ergibt 4.01 g Kalomel, d. s. 0.392 g = 85.2 % d. Th. Ameisensäure. Das in beiden Fällen erhaltene *symm.* Trichlor-benzol vom Schmp. 63.5° zeigt mit einem aus *symm.* Trichlor-anilin hergestellten *symm.* Trichlorbenzol<sup>36)</sup> keine Schmp.-Depression.

Pentachlor-benzaldehyd: Die nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg<sup>37)</sup> nicht durchführbare direkte Chlorierung des Pentachlor-toluols zum Pentachlor-benzalchlorid (letzteres wurde von diesen Autoren durch umständliche und unvollständige Chlorierung von Benzalchlorid neben anderen Produkten erhalten) gelingt trotz der leichten Sublimierbarkeit des Pentachlor-toluols beim Schmp. sehr leicht. 26.5 g Pentachlor-toluol<sup>38)</sup> werden im Ölbad niedergeschmolzen und Chlorgas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa 7 g beträgt. Die Temperatur wird während der 2–3 Stdn. dauernden Reaktion auf 210–230° gehalten. Das Chlorgas wird auch bei Abwesenheit von Licht oder einem anderen Katalysator augenblicklich aufgenommen. Beim Erkalten erstarrt das entstandene Pentachlor-benzalchlorid zu einer schwach verfärbten Krystallmasse, die durch Destillation (Sdp.<sub>13</sub> 199°, korr.) und Krystallisation aus Benzol-Ligroin gereinigt werden kann. Die Ausbeute beträgt 70–80 % d. Th. Zur Verseifung des Pentachlor-benzalchlorides mit konz. Schwefelsäure<sup>39)</sup> ist auch das bei der Chlorierung erhaltene Rohprodukt verwendbar. Sie ist bei 100° in 6–8 Stdn. beendet und gibt über 90 % d. Th. an Aldehyd. Der Schmp. des Pentachlor-benzaldehydes wird nach Krystallisation aus Benzol-Ligroin zu 202.5° (korr.) gefunden, gegenüber 197–199° der Literatur<sup>39)</sup>.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.8 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Pentachlor-benzaldehyd werden mit 50 g 50-proz. Kalilauge 5 Stdn. am kochendem Wasserbad erhitzt, wobei allmählich vollständige Verflüssigung eintritt. Durch Verdünnen und Filtrieren vom erstarrten Reaktionsprodukt und Krystallisation aus Äthanol werden 2.2 g Pentachlor-benzol erhalten (88 % d. Th.). Der Schmp. ist unscharf bei 86°; der Halogen-kohlenwasserstoff ist mit Spuren einer höherschmelzenden Substanz verunreinigt, welche durch Krystallisation aus Alkohol nicht entfernt werden können. Es werden annähernd 91 % d. Th. Ameisensäure nachgewiesen, eine neuerliche Behandlung des unscharf schmelzenden Kohlenwasserstoffs mit Kalilauge wie oben, ergibt keine weiteren Mengen Ameisensäure, die Verunreinigung besteht also nicht aus unverbrauchtem Aldehyd. Durch Vakuum-Sublimation im einseitig geschlossenen Rohr bei 150° (Luftbad-Temp.) und 15 mm wird reines Pentachlor-benzol vom Schmp. 87° erhalten. Bei der Ameisensäure-Bestimmung werden 4.2795 g Kalomel nachgewiesen, d. s. 0.4182 g Ameisensäure (91 % d. Th.).

<sup>36)</sup> Meyer u. Sudborough, B. **27**, 3151 [1894]; Jackson u. Lamar, Amer. chem. Journ. **18**, 667. Die Eliminierung der Aminogruppe aus *symm.* Trichlor-anilin erfolgt analog der oben beschriebenen aus Trichlor-*m*-toluidin. <sup>37)</sup> A. **150**, 306 [1869].

<sup>38)</sup> Silberrad, Journ. chem. Soc. London **127**, 2677 [1925].

<sup>39)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 243416; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 157; C. **1912**, I 618.