

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 0.8 %.

$C_{16}H_{20}O_6N_2$ (336). (Mikro-Analysen.) Ber. C 57.15, H 5.96, N 8.33.
Gef. ,, 56.87, 57.13, ,, 6.0, 5.95, ,, 8.74, 8.59.

$C_{14}H_{18}O_6N_2$ (294). Ber. C 57.14, H 6.13, N 9.5.

$[\alpha]_D^{20} = +0.12^\circ \times 200/0.413 \times 1 = +58.1^\circ \text{ I.)} +54.3^\circ \text{ II.)}$

Bei der Oxydation eines anscheinend durch Brucin verunreinigten Nitroso-Präparates isolierte man das Salz $C_{16}H_{20}O_4N_2$, $HClO_4$ der Hanssen-Säure (Analyse).

Hydrierung: 20 mg der Säure $C_{16}H_{20}O_6N_2$ wurden bei 20° in wäßriger Lösung nach Adams hydriert. Aufnahme 3—3.5 ccm H_2 . Das Produkt kristallisierte aus Wasser in rechtwinkligen Blättchen: 9 mg. In Aceton nicht löslich.

Verlust bei 100°, Hoch-Vak.: 5.6 %.

$C_{16}H_{22}O_6N_2$ (322). Ber. C 59.63, H 6.83.

Gef. ,, 59.53, ,, 6.96 (M.).

242. J. Ssuknewitsch und A. Tschilingarjan: Über die Einwirkung von Calciumhypochlorit auf organische Verbindungen mit Hydroxyl- und Carbonylgruppen, I. Mitteil.: Calciumhypochlorit und die höheren primären Alkohole.

[Aus d. Institut für angewandte Chemie in Leningrad.]

(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

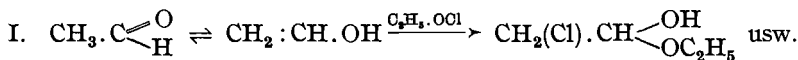
Es war uns seinerzeit¹⁾ gelungen, auf Grund der Bilanz der Ausgangs- und Endprodukte bei der Reaktion des Calciumhypochlorits mit Äthylalkohol zu beweisen, daß dabei als chlorierendes Agens nicht Chlor wirkt; ebensowenig ist unterchlorige Säure der wirksame Stoff, da Calciumhypochlorit in stark alkalischer Lösung praktisch keine unterchlorige Säure enthält, was z. B. aus dem Fehlen der entsprechenden Reaktion mit Olefinen zu ersehen ist. Bei schnellem Erhitzen der Mischung einer wäßrigen Lösung von Calciumhypochlorit mit Äthylalkohol erhält man eine große Menge von Äthylhypochlorit, das sich mit Äthylen in β -Chlor-äthyläther umwandelt.

Zum Beweis der obigen Ansicht, daß die erste Phase der Reaktion wirklich die Entstehung von Äthylhypochlorit ist, wurde die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Äthylalkohol in Gegenwart von Natriumsalzen der Ölsäure, Undecylensäure und Zimtsäure untersucht. In allen Fällen erhielt man viel weniger Chloroform als in den Kontrollversuchen, bei welchen die ungesättigten Säuren fehlten. Im Reaktionsprodukt mit Ölsäure gelang es, in der Fettsäuren-Schicht Äthoxyl und Chlor qualitativ nachzuweisen, was auf Anlagerung des Äthylhypochlorits an die Ölsäure hinweist. Das Natrium Salz der Zimtsäure ergab, in Abwesenheit von Alkohol, beim Erhitzen mit wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung Benzoesäure, bei Gegenwart von Alkohol dagegen Chlor-styrol. Auf diese Weise kann mit Hilfe verschiedener Reaktionen ungesättigter Verbindungen das Entstehen

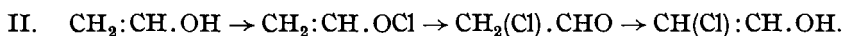
¹⁾ J. Ssuknewitsch u. A. Tschilingarjan, Journ. Obschej Chimii 2, 783 [1932].

von Äthylhypochlorit aus Äthylalkohol und auch das der entsprechenden Hypochlorite aus anderen Alkoholen bewiesen werden²⁾).

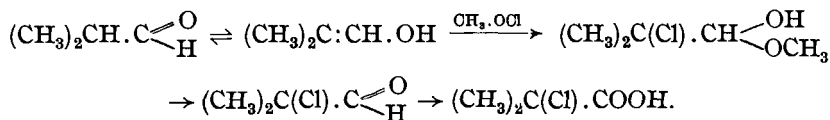
Danach spaltet das Äthylhypochlorit Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Acetaldehyd³⁾, der sich in alkalischer Lösung zu Vinylalkohol⁴⁾ enolisiert. An diesen lagert sich dann, wie wir schon früher angenommen haben⁵⁾, einerseits leicht das Alkylhypochlorit an, worauf sich das entstandene Halbacetal nach Schema I in Chlor-acetaldehyd,



Dichlor-acetaldehyd und Chloral umwandelt; andererseits kann der eine Hydroxylgruppe enthaltende Vinylalkohol ebenfalls das entsprechende Alkylhypochlorit bilden, das sich zu Chlor-acetaldehyd isomerisiert, wohnach durch Enolisation usw. Chloral entsteht:



Daß die Reaktion wahrscheinlich vorwiegend nach Schema I verläuft, beweisen folgende Versuche: Propion- oder Isobutyraldehyd bilden mit Calciumhypochlorit kein Chloroform und geben nur die entsprechenden Säuren. Ebenso liefert Methylalkohol nur Ameisensäure, Kohlensäure und Methylhypochlorit. Wenn man aber die Reaktion zwischen einem von den oben genannten Aldehyden und Calciumhypochlorit in Methylalkohol einleitet, so erzielt man eine gute Ausbeute an Chloroform. Diese Erscheinung kann man durch folgende Reaktionen erklären:



Die Salze der α -Chlor-isobuttersäure geben, wie speziell angestellte Versuche gezeigt haben, mit Hypochlorit Chloroform. Außerdem war es nötig, sich zu überzeugen, ob das Halbacetal des Chlor-acetaldehyds mit Calciumhypochlorit wirklich Chloroform entstehen läßt. Die Versuche gaben ein positives Resultat. Dagegen liefert Monochlor-diäthylacetal, das keine Hydroxylgruppe enthält, in Alkalien nicht verseift wird und zur Enolisation unfähig ist, kein Chloroform.

Im Gegensatz zu den höheren Aldehyden gibt Acetaldehyd mit Calciumhypochlorit Chloroform, aber auch hier wird die Ausbeute durch die Gegenwart von Alkohol erhöht. Es ist leicht möglich, daß die Geschwindigkeit der Enolisation des Acetaldehyds bedeutend größer als die seiner Oxydation ist. Die Unmöglichkeit, die Zwischenprodukte vom Acetaldehyd zum Chloral in nachweisbaren Mengen aufzufinden, ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Enolisation der chlor-substituierten Acetaldehyde im Vergleich

²⁾ Vor kurzem haben Straus u. Kühnel, B. **66**, 1834 [1933], die Einwirkung von Hypobromit auf einige ungesättigte Alkohole erforscht. Ihre Meinung stimmt mit der von uns schon früher geäußerten überein, daß die ungesättigten Alkohole zunächst die entsprechenden Alkylhypobromite bilden.

³⁾ Chattaway u. Backbery, Journ. chem. Soc. London **125**, 1097 [1925].

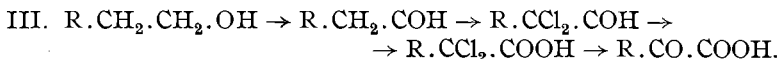
⁴⁾ Evans u. Day, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1282 [1919], **44**, 1543 [1922].

⁵⁾ l. c.

zum Acetaldehyd selbst bedeutend leichter vor sich geht. Es ist bekannt, daß Diphenyl-acetaldehyd sich leichter als Phenyl-acetaldehyd enolisiert und letzterer leichter als Acetaldehyd; diese Frage ist Gegenstand unserer jetzigen Forschung.

Wirkt eine Calciumhypochlorit-Lösung auf Chloral ein, so oxydiert sich letzteres schon in der Kälte leicht zu Trichlor-essigsäure. Es ist zweifellos, daß bei der gewöhnlichen Herstellung des Chloroforms aus Alkohol Calciumcarbonat nicht nur als Resultat der Oxydation von ameisensaurem Calcium entsteht, worauf wir schon früher hingewiesen haben, sondern auch aus Trichlor-essigsäure beim Erwärmen des Kalk enthaltenden Reaktionsgemisches.

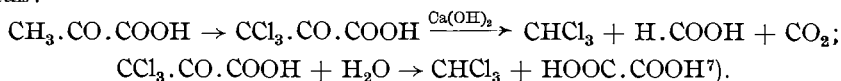
Die Einwirkung des Calciumhypochlorits auf die höheren Alkohole, mit Ausnahme des Isopropylalkohols, ist noch nicht genau erforscht. Im Sinne der obigen Schemata I und II darf man erwarten, daß aus den primären Alkoholen: Propyl-, Butyl-, Isoamylalkohol usw., Keton-säuren entstehen werden:



Die Keton-säuren werden dann, analog wie Holleman⁶⁾ dies bei Oxydationen mit Hypobromit gezeigt hat, in R.COOH und CO₂ übergeführt.

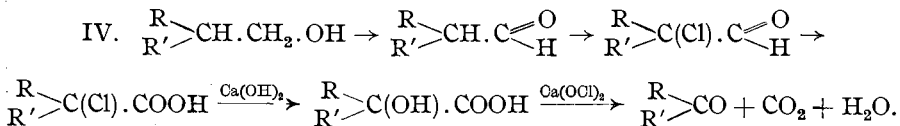
Die Alkohole selbst, richtiger die entsprechenden Aldehyde, oxydieren sich teilweise zu Säuren mit dem gleichen Gehalt an Kohlenstoffatomen.

Aus *n*-Propylalkohol muß laut Schema III zuerst Brenztraubensäure entstehen, welche sich einerseits zu Essigsäure oxydieren, andererseits, dank ihrer leichten Enolisation, Chloroform und Oxalsäure geben muß:



In der Tat erhielten wir bei der Einwirkung von Calciumhypochlorit auf *n*-Propylalkohol Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Chloroform. Aus *n*-Butylalkohol entstanden Propion- und Kohlensäure, aber nur sehr wenig Chloroform, was leicht damit zu erklären ist, daß letzteres sich nur aus der Methylgruppe normaler primärer Alkohole bildet.

Wenn der Alkohol die Struktur (R)(R')CH.CH₂.OH hat, so muß an Stelle der Keton-säure eine Oxy-säure entstehen, weshalb dann die weitere Reaktion auch anders verläuft:



Das heißt: aus solchen Alkoholen müssen dieselben Produkte wie aus Ketonen R.CO.R' hervorgehen, außerdem eine Säure als direktes Oxydationsprodukt des Alkohols (vielmehr des Aldehyds) und Kohlensäure. Tatsächlich haben wir aus Isobutylalkohol bei der Einwirkung von Calcium-

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 169 [1904].

⁷⁾ Claisen u. Antweiler, B. **13**, 1938 [1880].

hypochlorit Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure und Chloroform erhalten; Aceton, das laut Schema IV als Zwischenprodukt aus dem Isobutylalkohol entsteht, gibt, wie bekannt, Essigsäure und Chloroform. Aus Sekundärbutyl-carbinol bekamen wir Methyl-äthyl-essigsäure, Propionsäure, Essigsäure (sehr wenig), Kohlensäure und Chloroform. Das nach Schema IV entstehende Methyl-äthyl-keton gibt dieselben Produkte (außer Methyl-äthyl-essigsäure).

Was die einzelnen Glieder des erwähnten Schemas betrifft, so muß betont werden, daß 1) Aldehyde, bei welchen alle Wasserstoffatome des mit der Carbonylgruppe verketteten Kohlenstoffatoms ersetzt sind, durch Calciumhypochlorit zu Säuren oxydiert werden (Chloral, Trimethyl-acetaldehyd usw.); 2) ergaben unsere Versuche, daß Salze der α -Chlor-isobuttersäure mit Calciumhypochlorit Essigsäure und Chloroform liefern (s. o.), wahrscheinlich über die α -Oxy-isobuttersäure als Zwischenprodukt, die leicht durch Verseifung der Chlor-isobuttersäure entsteht⁸⁾. Bei der Oxydation der α -Oxy-isobuttersäure mit Chromsäure-Gemisch bilden sich nach Markownikow Aceton, Essigsäure und Kohlensäure.

Sekundäre Alkohole geben mit Calciumhypochlorit Ketone. Nach Lieben⁹⁾ liefern alle die Gruppen $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder $-\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ enthaltenden Verbindungen mit Calciumhypochlorit Chloroform. Nach Cuculescu¹⁰⁾ entstehen bei der Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung aus den Ketonen $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ Jodoform und Säuren $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{COOH}$, wobei die Zahl der Kohlenstoffatome um eins kleiner ist als im Ausgangs-Keton.

Der Mechanismus der Einwirkung des Calciumhypochlorits auf Ketone muß, worauf wir schon hingewiesen haben, bei den Aldehyden derselbe bleiben, da hierbei die gleichen Stadien durchlaufen werden: Enolisation, Entwicklung des Enol-Hypochlorits und Isomerisation des letzteren zum Chlor-keton; die Verkuppelung des Alkylhypochlorits mit der Doppelbindung des Enols ist ebenfalls möglich usw. Die Produkte, die aus Calciumhypochlorit und solchen Ketonen entstehen, die neben den Carbonylgruppen keine Methylgruppen enthalten, sind noch nicht untersucht.

Die tertiären Alkohole liefern bei der Einwirkung von Calciumhypochlorit nur kleine Mengen der entsprechenden Alkylhypochlorite.

Mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette des primären Alkohols wächst die Menge der entstehenden Säure mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen; offenbar hängt dies mit der zunehmenden Trägheit des Enolisations-Prozesses bei dem entsprechenden Aldehyd zusammen.

Beschreibung der Versuche.

Es wurde in einem Glaskolben gearbeitet, der mit einer Mischvorrichtung, sowie mit einem absteigenden Kühler versehen war und auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

1) Natriumhypochlorit und Äthylalkohol in Gegenwart ungesättigter Verbindungen.

a) Zu 140 g ölsaurem Natrium, aufgenommen in 1 l einer Natriumhypochlorit-Lösung mit 4.1 % aktivem Chlor, wurden 60 g Äthylalkohol

⁸⁾ Markownikow, A. **153**, 235 [1869].

⁹⁾ Ann. Suppl. **7**, 218, 377 [1870].

¹⁰⁾ C. **1931**, I 604.

hinzugefügt. Im Destillat war Chloroform nicht nachzuweisen. Nach dem Abkühlen des Kolben-Inhalts, der nur noch Spuren von aktivem Chlor enthielt, wurde Salzsäure hinzugefügt und die dabei abgeschiedene ölige Masse mehrmals im Scheidetrichter mit Wasser durchgeschüttelt. Zum Nachweis von Chlor und Äthoxygruppen wurde zur öligen Masse konz. Schwefelsäure gefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Die dabei entstehenden Gase wurden in Wasser aufgefangen. Die Probe auf Salzsäure mittels AgNO_3 war stark positiv. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge im Überschuß versetzt, 2 Stdn. am Rückfluß-Kühler erhitzt und schließlich rektifiziert. Die erste Fraktion roch deutlich nach Äthylalkohol und hatte ein spez. Gew. von 0.8577, entspr. 82% Alkohol. Die Jodoform-Reaktion fiel stark positiv aus.

b) Ein ähnlicher Versuch, mit 20 g Undecylensäure und 40 g Methylalkohol angestellt, ergab etwa 2 g Chloroform vom spez. Gew. 1.4483 (20°). Bei Abwesenheit der Undecylensäure war die Ausbeute an Chloroform viel höher. Die Reaktion auf Äthoxygruppen fiel positiv aus.

c) 25 g Zimtsäure wurden mit Natronlauge neutralisiert und mit 40 g Äthylalkohol, sowie mit 750 ccm einer Natriumhypochlorit-Lösung mit einem Gehalt von 9% aktivem Chlor vermischt. Das Destillat bestand aus Wasser und einer schweren Flüssigkeit, die nach Chlor-styrol roch. Die schwerere Schicht gab beim Fraktionieren 10 g Chloroform (Sdp. 56—60°, $d_{20}^{20} = 1.4$).

Der Rückstand zeigte nach dem Trocknen $d_{20}^{20} = 1.1018$; als in kleinem Überschuß in Chloroform gelöstes Brom hinzugefügt wurde, erhielt man nach längerem Stehen beim Verdunsten des Chloroforms Krystalle, die nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 32° aufwiesen (Dibrom-chlor-phenyl-äthan schmilzt bei 32°). Der Rückstand im Kolben wurde mit Salzsäure angesäuert. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle hatten nach dem Umlösen aus Wasser den Schmp. 121—122°. Die Mischprobe mit Benzoesäure gab ebenfalls Schmp. 121—122°. Die Kontrollversuche mit gleichen Mengen Natriumhypochlorit (vom selben Gehalt an aktivem Chlor) und 27 g zimtsaurem Natrium in Abwesenheit von $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ gaben kein Chlor-styrol.

2) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und α -Chlor-diäthyläther.

Der α -Chlor-diäthyläther wurde durch Chlorieren von trockenem Diäthyläther gewonnen; die Fraktion vom Sdp. 105—107° und $d_{20}^{20} = 1.057$ wurde aufgefangen.

Zu 1 l Calciumhypochlorit-Lösung (8% aktives Chlor) wurden allmählich und unter Umrühren 46 g α -Chlor-diäthyläther hinzugefügt. Das Destillat wog nach dem Abscheiden des Wassers 15 g; es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Man erhielt hierbei 7.5 g Chloroform (Sdp. 59° bis 61°); im Rückstand blieben 7 g unveränderter α -Chlor-diäthyläther ($d_{20}^{20} = 1.092$). Das wäßrige Destillat gab positive Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure.

3) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Monochlor-acetal.

Das Acetal wurde in der üblichen Weise durch Chlorieren von absol. Alkohol gewonnen. 39 g desselben wurden, wie oben beschrieben, mit einer Lösung von Calciumhypochlorit behandelt; spez. Gew. und Sdp. des Destillats waren die gleichen wie beim Ausgangsprodukt. Chloroform war nicht nachweisbar.

4) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Chloral-Hydrat.

10 g Chloral-Hydrat wurden unter Abkühlen zu 100 g einer filtrierten Lösung von Calciumhypochlorit (mit 7.4% aktiviertem Chlor) hinzugegeben. Nach 1 Stde. wurde die Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Der mit Na_2SO_4 getrocknete Äther hinterließ beim Abdampfen Krystalle vom Schmp. 57° . Die entstandene Trichlor-essigsäure wurde einige Zeit mit alkohol. Salzsäure erhitzt und mittels wäßriger Ammoniak-Lösung das Amid gefällt, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 141° hatte, entsprechend dem Amid der Trichlor-essigsäure.

5) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Propion- oder Isobutyraldehyd mit und ohne Methylalkohol.

1 l Calciumhypochlorit-Lösung, die einen Überschuß an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthielt, wurde mit 7 g Methylalkohol und 15 g Propionaldehyd vermischt (im 2. Versuch mit Isobutyraldehyd). Das Destillat wurde nach der Trennung vom Wasser getrocknet und fraktioniert; die Fraktion $58\text{--}61^\circ$ hatte das spez. Gew. $d_{20}^{20} = 1.4509$ des Chloroforms. Calciumhypochlorit gibt weder mit den Aldehyden, noch mit Methylalkohol allein Chloroform.

6) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und *n*-Propylalkohol.

Als, wie gewöhnlich, das Gemisch von 1 l Calciumhypochlorit-Lösung (mit 9.7% aktivem Chlor) und 40 g *n*-Propylalkohol (Sdp. $96\text{--}97^\circ$) erwärmt wurde, trat eine sehr stürmische Reaktion ein. Das Destillat wog 7 g; es wurde von Wasser getrennt und getrocknet; dem Sdp. und spez. Gew. nach war es Chloroform. Die Abgase hatten einen starken Geruch nach Alkylhypochlorit und schieden Jod aus Jodkalium ab. Das vom Chloroform getrennte Wasser gab eine positive Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure. Führt man den Versuch unter schnellem Erhitzen aus, so kommt es manchmal zur Explosion. Der Schlamm im Kolben bestand aus: 97.7% CaCO_3 , Spuren von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, der Rest war Calciumoxalat, das durch seine Unlöslichkeit in verd. Essigsäure und als Phenylhydrazin-Salz identifiziert wurde. Das Filtrat vom Schlamm wurde mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ätznatron neutralisiert, abgedampft und mit der berechneten Menge Salzsäure zerlegt. Die organischen Säuren wurden mit Äther extrahiert, der Extrakt getrocknet, der Äther abgedampft und die Säure fraktioniert. Aus den Fraktionen: 96° , $96\text{--}118^\circ$, $118\text{--}120^\circ$ und $139\text{--}141^\circ$ erhielt man Natriumsalze, von denen jedes gesondert mit POCl_3 destilliert wurde. Die Chloride wurden mit den berechneten Mengen Anilin in Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Anilid mit Wasser gewaschen, mit Tierkohle gekocht und aus Wasser mehrmals umkrystallisiert. Man erhielt so Anilide vom Schmp. 112° bzw. 103° . Wie auch die Bestimmung der Misch-Schmp. zeigte, handelte es sich um die Anilide der Essig- und Propionsäure.

7) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Isobutylalkohol.

Die Reaktion wurde wie beim Propylalkohol durchgeführt. Aus 60 g Isobutylalkohol wurden 13.4 g Chloroform gewonnen ($d_{20}^{20} = 1.4663$). Ebenfalls qualitativ wurden Alkylhypochlorit und Aldehyd nachgewiesen. Die erhaltenen Anilide hatten die Schmp. $113\text{--}114^\circ$ und $101\text{--}104^\circ$, entspre-

chend den Aniliden der Essigsäure und Isobuttersäure. Außerdem wurden in kleinen Mengen Stoffe gewonnen (z. B. ein Anilid vom Schmp. 117—118°), deren Natur wir nicht bestimmten.

8) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und *n*-Butylalkohol.

Aus 50 g *n*-Butylalkohol erhielten wir 2 g Chloroform. Die abgeschiedenen Anilide hatten die Schmp. 104—105° (Propionsäure-anilid) und 92—96° (*n*-Buttersäure-anilid). Der Schlamm enthielt 72% CaCO_3 und 28% $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

9) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Sekundärbutyl-carbinol.

57 g des aus $\text{Mg}(\text{Br})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ und $\text{H}\cdot\text{CHO}$ hergestellten Carbinols gaben mit 1 l Calciumhypochlorit-Lösung (10% aktives Chlor) ein Anilid vom Schmp. 103—104° der Propionsäure. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat wies den gleichen Schmp. auf. An Chloroform erhielten wir 6 g. Außerdem wurde Methyl-äthyl-essigsäure als Anilid mit dem Schmp. 105.5—106.5° identifiziert.

10) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und α -Chlor-isobuttersäure.

Die Säure wurde durch Chlorieren von Isobuttersäure mit nachfolgender Rektifikation gewonnen. Sdp.₅₀ 116—118°. Sie wurde mit überschüssiger Kalkmilch in der Kälte vermischt und dann die Calciumhypochlorit-Lösung hinzugefügt. Das Destillat enthielt Chloroform.

11) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Brenztraubensäure.

28 g frisch dargestellte Brenztraubensäure (Sdp.₂₅ 75—80°) wurden unter starkem Abkühlen mit überschüssiger Kalkmilch vermischt und dann Calciumhypochlorit-Lösung hinzugesetzt. Man erhielt 2 g Chloroform. Bestandteile des Schlammes: 28.4% CaCO_3 , 7.6% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das Übrige war Calciumoxalat; es wurde mit Essigsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und nochmals mit CaCl_2 gefällt.

0.2057 g Sbst.: 0.083 g CaO (ber. 0.0789 g).

Die Oxalsäure wurde als Phenyl-hydrazin-Salz (Mischprobe) identifiziert. Im Filtrat vom Schlamm wurde Essigsäure als Anilid (Schmp. 111 bis 114°) nachgewiesen. Das Abkühlen beim Neutralisieren der Brenztraubensäure ist sorgfältig zu beachten, da sonst kein Chloroform entsteht.

12) $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ und Methyl-äthyl-keton.

40 g Keton (Sdp. 79—79.5°) wurden wie üblich mit 1 l der Calciumhypochlorit-Lösung erwärmt. Man erhielt Chloroform und Anilide mit den Schmp. 104—105° (Propionanilid) und 111—113° (Acetanilid), von letzterem viel weniger. Außerdem wurde in kleiner Menge ein Stoff vom Schmelzbereich 163—175° abgeschieden (wahrscheinlich *p*-Dichlor-xylochinon).