

Analysenbeispiele.

Ferment-Präparat I. Gegebene Menge auf 100 ccm aufgefüllt; 1 ccm zur Best. gegeben.						
Gegeben	Jodverbrauch in ccm				Schädigung	Gefunden
	Vergleichs-Ansatz		Best.-Ansatz			
9.71 γ F ⁻ + 50 mg CuSO ₄	4.93	4.93	4.69	4.70	4.8%	9.8 γ
19.42 γ F ⁻ + 10 mg Borsäure	4.93	4.93	4.48	4.46	9.3%	19.3 γ
48.54 γ F ⁻ + 100 mg Zn-Acetat + 100 mg MgSO ₄	4.93	4.93	3.98	3.98	19.3%	48.7 γ
70.92 γ F ⁻ + 7 mg NH ₄ SCN	4.81	4.82	3.59	3.58	25.6%	70.7 γ
102.8 γ F ⁻ + 50 mg MnCl ₂ + 70 mg Pb(NO ₃) ₂	4.81	4.82	3.27	3.25	32.3%	101.3 γ
Ferment-Präparat II.						
14.57 γ F ⁻ + 5 mg K ₃ AsO ₄	5.63	5.62	5.10	5.10	9.3%	14.5 γ
38.84 γ F ⁻ + 2 mg Al ₂ (SO ₄) ₃	5.63	5.62	4.51	4.49	20.0%	39.0 γ
47.28 γ F ⁻ + 50 mg Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₆ · 6 H ₂ O	5.63	5.62	4.31	4.32	23.3%	47.5 γ
50.17 γ F ⁻ + 7 mg HgCl ₂	5.46	5.46	4.14	4.12	24.4%	50.4 γ
55.41 γ F ⁻ + 200 mg KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	5.46	5.46	4.04	4.02	26.2%	55.7 γ
Fermentpräparat I, vorheriger Zusatz von Aluminium.						
38.84 γ F ⁻ + 60 mg Al ₂ (SO ₄) ₃	5.05	5.07	4.63	4.63	8.5%	38.5 γ
48.54 γ F ⁻ + 100 mg Na ₂ SO ₃	5.05	5.07	4.54	4.54	10.3%	48.4 γ
Ferment-Präparat II.						
Sbst.	Einwaage	Schädigung	% Fluor			
			ber.	gef.		
CaF ₂	1.425 mg	30.4%	48.7%	48.3%		
BaF ₂	1.478 mg	17.2%	21.7%	21.5%		
(NH ₄) ₂ TiF ₆	1.063 mg	27.9%	57.6%	57.2%		
(NH ₄) ₃ AlF ₆	1.079 mg	28.6%	58.5%	58.6%		
KBF ₄ nach Eindampfen mit 20 mg Ca(OH) ₂	1.480 mg	35.8%	60.4%	59.9%		

91. Sigurd Olsen: Über eine Untersuchung in der Dreikohlenstoffreihe und zwei neue Wege zur Synthese des Glycerins*).

(Unter Mitarbeit von Luise Kühn und Claus-Dietrich Friedberg.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

E ngegangen am 5. Februar 1948.)

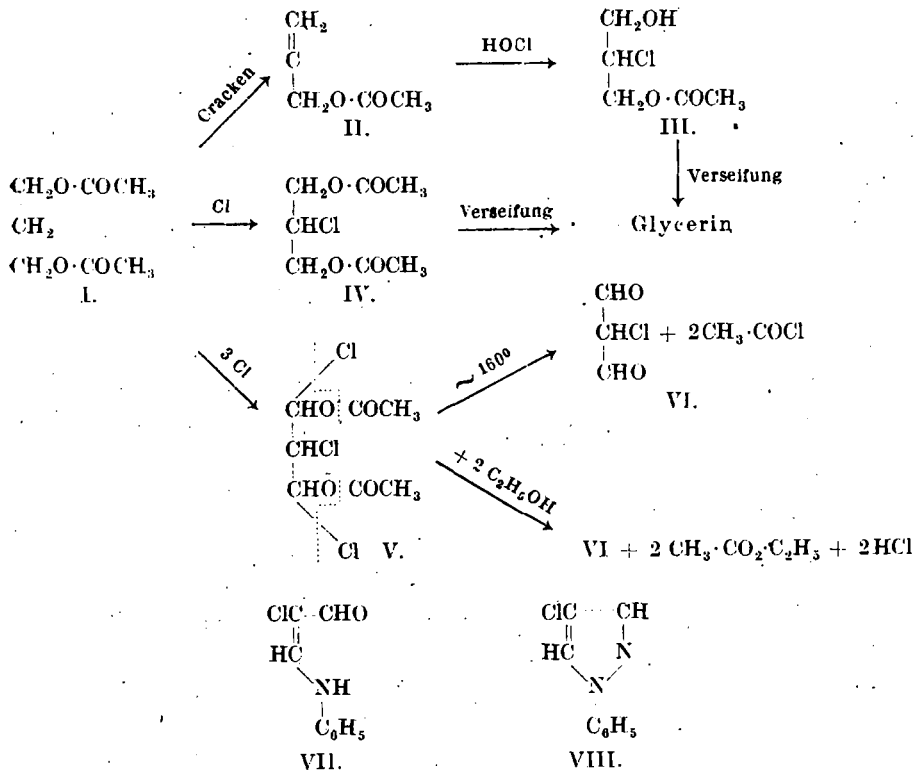
In Fortführung einer früheren Untersuchung über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure wird gezeigt, daß das dabei entstehende Trimethylenglykol-diacetat auf zwei Wegen in Glycerin überführbar ist. Im Zusammenhang hiermit werden die Möglichkeiten und Bedingungen erörtert, unter denen eine Chlorierung des Trimethylenglykol-diacetats zu Carbonylverbindungen der Dreikohlenstoffreihe führt.

Wie bekannt, ist es gelungen, durch Oxydation von Paraffin zu höheren Fettsäuren und durch deren Veresterung mit Glycerin zu Fetten zu gelangen. Ein vollsynthe-

*) Vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker i. d. Brit. Zone in Bonn am 7. Oktober 1947; vergl. Vortragsref. Angew. Chem. 60, 59 [1948].

tisches Fett würde jedoch erst dann vorliegen, wenn auch das zur Veresterung verwendete Glycerin totalsynthetischen Ursprungs wäre. Für eine technische Glycerinsynthese ist, im Gegensatz zu den nur historisch interessanten Darstellungsweisen¹⁾, das Verfahren der Shell Development Company²⁾, das vom Propylen ausgeht und die Zwischenstufen Allylchlorid bzw. Allylalkohol durchläuft, von praktischer Bedeutung. Während diese wichtige Synthese die Allylstufe von der bereits fertig gebildeten Dreikohlenstoffkette des Propylens aus erreicht, wurde kürzlich gezeigt, daß man durch Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure aufbauend zum Trimethylenglykol-diacetat und von hier durch einen Crackprozeß zum Allylacetat gelangen kann³⁾.

Der hier eingeschlagene Weg fand eine Fortsetzung in der Richtung, daß das aus dem Crackprozeß hervorgehende Allylacetat (II) in Anlehnung an ein Verfahren von H. Essex und A. L. Ward⁴⁾ durch Behandeln mit Chlor in wäßriger Suspension in ein wohl im wesentlichen aus Glycerin- β -chlorhydrin- α -acetat (III) und Glycerin- α , β -dichlorhydrin- α -acetat⁵⁾ bestehendes Gemisch übergeführt und dieses zum Glycerin verseift wurde.



1) Vergl. die Übersicht bei Th. Kleinert, Chem. Ztg. 65, 217 (C. 1941 II, 2021).
 2) Vergl. H. P. A. Groll u. G. Hearne, Ind. engin. Chem., ind. Edit., 31, 1530 [1939] (C. 1940 II, 1132); E. C. Williams, Chem. metallurg. Engin. 47, 834 (C. 1941 II, 1207); Trans. Amer. Inst. chem. Engin. 37, 157 (C. 1941 II, 2021; Ref. Chem. Ztg. 65, 289).
 3) S. Olsen, Ztschr. Naturforsch. 1, 676 [1946].
 4) Amer. Pat. 1594879 v. 22. 11. 1919, ausg. 3. 8. 1926 (C. 1926 II, 1688).
 5) Vergl. dessen Darst. durch R. Delaby u. P. Dubois, Bull. Soc. chim. France [4] 47, 565 (C. 1930 II, 2118).

Wir haben uns dann der bereits früher³⁾ angeschnittenen Frage zugewendet, ob und unter welchen Bedingungen man, unter Umgehung des Crackprozesses, durch eine direkte 1-fache Chlorierung des Trimethylenglykol-diacetats (I) zum Glycerin- β -chlorhydrin- α,α' -diacetat (IV) und durch dessen Verseifung auf einem noch kürzeren Wege zum Glycerin gelangen könnte. Im Zusammenhang hiermit sollte entschieden werden, ob sich der Angriff des Chlors auch gegen die beiden gleichberechtigten α -Kohlenstoffatome der Dreikohlenstoffkette richten kann. In diesem Falle wären theoretisch unter den Verseifungsprodukten bei 1-facher Chlorierung β -Oxy-propionaldehyd, bei 2- und 3-facher Chlorierung eine ganze Reihe verschiedener Oxydationsprodukte des Glycerins, u. a. Glycerinaldehyd und Dioxyaceton, zu erwarten.

Beim Einleiten von trockenem Chlor in Trimethylenglykol-diacetat im Dunkeln bei etwa 0° war — auch nach Zusatz von Benzoylperoxyd — eine Chlorierung nicht feststellbar. Im UV-Licht bei Zimmertemperatur setzte nach einigen Minuten eine exotherme Reaktion unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, wobei man leicht bis zu drei Atomen Chlor je Molekül Diacetat einführen kann. Die so dargestellten farblosen Flüssigkeiten, die je nach der Höhe des Chlorierungsgrads⁶⁾ an der Luft mehr oder minder stark rauchen, sind temperaturempfindlich und erleiden bei der Destillation, auch im Ölpumpenvakuum, teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Acetylchlorid, weshalb einheitliche Verbindungen nicht erhalten wurden. Die aufgefangenen Fraktionen rauchten ebenfalls an der Luft und dunkelten beim Stehen erheblich nach. Beim Verseifen mit Natronlauge erhielt man trübe dunkelbraune Flüssigkeiten. Trübung und Dunkelfärbung ließen sich durch Zusatz von Natriumsulfit oder Semicarbazid-hydrochlorid weitgehend vermeiden.

Anders gestaltet sich eine Chlorierung bei höheren Temperaturen. Hierbei erfolgt die Chloraufnahme langsamer, auch im Dunkeln. Bestrahlen mit UV-Licht ist auf die Geschwindigkeit der Chlorierung bei höherer Temperatur ohne merklichen Einfluß. Die Chlorierungsprodukte sind mehr oder weniger gefärbt. Die durch Destillation i. Vak. (auch hier Gewichtsverluste) erhaltenen Fraktionen rauchten nicht an der Luft und dunkelten beim Stehen kaum nach. Beim Verseifen mit Natronlauge entstanden ziemlich helle und klare Flüssigkeiten. Eine Chlorierung des Trimethylenglykol-diacetats ließ sich in Anlehnung an eine allgemeine Vorschrift von M. S. Kharasch und H. C. Brown⁷⁾ auch mit Sulfurylchlorid und Benzoylperoxyd erzielen.

Aus allen wie vorstehend beschrieben hergestellten Chlorierungsprodukten geeigneter Chlorierungsgrade konnte durch alkalische Verseifung Glycerin in Freiheit gesetzt und als Tribenzoat nach Schotten-Baumann nachgewiesen werden. Zum Zweck des Vergleichs wurde diese Reaktion in allen Fällen in gleicher Weise und möglichst quantitativ durchgeführt. Aus dem so gewonnenen grob-quantitativen Einblick ergibt sich in Verbindung mit noch mitzuteilenden Befunden anderer Art etwa folgendes Bild: Die erzielten Ausbeuten an Glycerin hängen ab von der Art und dem Grad der Chlorierung. Die Innehaltung des zur Glycerindarstellung theoretisch erforderlichen Chlorierungs-

⁶⁾ Unter Chlorierungsgrad soll die Zahl der von einem Mol Trimethylenglykol-diacetat gebundenen Grammatome Chlor verstanden sein. Der Chlorierungsgrad 1 läge also vor, wenn 1 Mol (= 160 g) Diacetat bei der Chlorierung eine Gewichtszunahme von 34.5 g erfährt bzw. wenn 1 Grammatom Chlor (= 35.5 g) durch Substitution gebunden worden ist (Mol.-Gew. des monochlorierten Trimethylenglykol-diacetats = 194.5). Der Chlorierungsgrad in der hier bezeichneten Form setzt für die Chloraufnahme nur eine Substitution voraus und berücksichtigt nicht etwaige sekundär stattfindende Veränderungen des Moleküls.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2142.

grads 1 hat sich als unzweckmäßig erwiesen, da offenbar ein Teil des aufgenommenen Chlors durch die Acetylgruppen gebunden werden kann. Diese Möglichkeit dürfte besonders für eine Chlorierung bei höherer Temperatur in Erwägung zu ziehen sein. Die Chlorierung bei gewöhnlicher Temperatur führte zu Produkten, die beim Verseifen nur sehr geringe Mengen Glycerin ergaben; unter diesen Bedingungen entstehen vielmehr erhebliche Mengen Carbonyl-Derivate. Durch Chlorierung bei etwa 190° konnte die Ausbeute auf rund 20% der Theorie erhöht werden, während Carbonylverbindungen dabei bisher nicht nachweisbar waren.

Die Eigenschaften der ohne äußere Wärmezufuhr hergestellten Chlorierungsprodukte ließen schon vermuten, daß eine Chlorierung an den α -Kohlenstoffatomen erfolgt. Die in diesem Falle entstehenden Verbindungen, die am gleichen Kohlenstoffatom neben der Acetoxygruppe ein Chloratom, tragen und daher unbeständig sind, können sich durch spontane Abspaltung von Acetylchlorid unter gleichzeitiger Bildung einer Carbonylgruppe stabilisieren. Dieses ließ sich dadurch zeigen, daß beim Erhitzen von Chlorierungsprodukten der ungefähren Chlorierungsgrade 2 und 3 auf 160° Acetylchlorid abdestillierte, und daß beim Destillieren des höher chlorierten Produkts mit Alkohol im Destillat Essigester und Salzsäure auftraten, während aus dem Rückstand Chlormalondialdehyd (VI) isoliert werden konnte. Für das zuletzt erwähnte Chlorierungsprodukt wird die Formel V dadurch weiter gestützt, daß es beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure ebenfalls in Chlormalondialdehyd übergeht, dessen Bildung schon H. J. Prins⁸⁾ bei der Umsetzung des 1.2.3.3-Tetrachlor-propens-(1) mit dem gleichen Reagens beobachtet hatte. Zur Abscheidung der Carbonyl-Derivate eignet sich Anilin, das beim Erwärmen in Äther mit den bei gewöhnlicher Temperatur chlorierten Produkten unterschiedlicher Chlorierungsgrade gelbe, krystallisierte Niederschläge ergab, was bei Stoffen, die einer Chlorierung bei höherer Temperatur entstammten, nicht zutraf. Aus der durch Umsetzung eines Chlorierungsprodukts vom ungefähren Chlorierungsgrad 3 mit Anilin erhaltenen gelben Krystallmasse konnte das von W. Dieckmann und L. Platz⁹⁾ aus Mucochlorssäure gewonnene Monoanil des Chlormalondialdehyds (VII, Formel nach Dieckmann u. Platz) dargestellt und dieses zum freien Dialdehyd verseift werden. Die Umsetzung des gleichen Chlorierungsprodukts mit Phenylhydrazin führte zu dem gleichfalls von diesen Autoren beschriebenen und formulierten 4-Chlor-1-phenylpyrazol (VIII).

Beschreibung der Versuche.

Glycerintribenzoat aus Allylacetat: 12.1g Allylacetat (erhalten aus Trimethylenglykol-diacetat durch thermische Essigsäure-Abspaltung wie früher³⁾ beschrieben) wurden mit 30 cm Wasser unterschichtet. Durch ein enges Einleitungsrohr, das bis auf den Boden des Kolbens reichte, leitete man Chlor bis zur eben bestehenbleibenden Gelbfärbung des sich am Boden absetzenden Öls ein (Wasserkühlung, Höchsttemp. 25°), wobei schon bald die Mündung des Einleitungsrohrs unmittelbar in die organ. Flüssigkeit eintauchte (Begünstigung der Bildung von α,β -Dichlorhydrin-acetat!). Überschüss. Chlor ließ sich durch Einleiten von Stickstoff beseitigen. Es wurde mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt, die Ätherlösung getrocknet und der Äther verdampft. Die

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 89, 421 [1914].

⁹⁾ B. 37, 4643 [1904].

Destillation ergab nach kurzem Vorlauf: 1.) 6.4 g vom Sdp.₁₂ 83–103.5°, VZ. 854; 2.) 2.8 g vom Sdp.₁₂ 111–117°, VZ. 720; 3.) 2.2 g vom Sdp.₁₂ 117–160°, VZ. 610. Alle drei Fraktionen lieferten beim Verseifen mit Natronlauge Glycerin, das mit überschüssig Benzoylchlorid in Glycerin-tribenzoat übergeführt und durch Mischprobe identifiziert wurde.

$C_{24}H_{20}O_6$ (404.4) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.25 H 5.12 (Frakt. 1, Schmp. 71–73°).
Beim Kochen der Fraktion 1 mit Anilin und Äther entstand kein Niederschlag.

Chlorierung des Trimethylenglykol-diacetats und Verseifung der Chlorierungsprodukte.

I.) Unter Lichtausschluß bei etwa 0°: In einem Quarzkolben mit seitlichem Ansatz befanden sich 20 g Trimethylenglykol-diacetat. Durch ein dünnes, in die Flüssigkeit eintauchendes Glasrohr wurde in den Kolben, der mit einem Kühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand und durch Einstellen in einen Metallbehälter vor Lichtzutritt geschützt war, bei etwa 0° 22 Stdn. ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. In die gelbe Flüssigkeit (27.8 g) leitete man dann zur Entfernung nicht gebundenen Chlors 8 Stdn. Stickstoff; sie war dann wieder farblos und wog 20.3 g. Nach Zusatz von 0.03 g Benzoylperoxyd wurde erneut 16 Stdn. Chlor unter gleichen Bedingungen eingeleitet. Das Gewicht der gelben Flüssigkeit betrug 27.0 g. Nach 7-stdg. Einleiten von Stickstoff war die Flüssigkeit wieder farblos und ihr Gewicht auf 20.3 g zurückgegangen.

II.) Unter Bestrahlen mit UV-Licht bei Zimmertemperatur: 100.2 g Trimethylenglykol-diacetat wurden in der vorstehend beschriebenen Apparatur bei Zimmertemperatur unter Bestrahlen mit einer Quarzlampe (etwa 140 Watt) aus 10 cm Abstand chloriert (Chlorwasserstoff-Entwicklung). Die Temperatur hielt sich infolge der freiwerdenden Reaktionswärme etwa 5 Stdn. bei etwa 70°. Gewichtszunahme 42.4 g (Chlorierungsgrad = $42.4 \cdot 160 / 100.2 \cdot 34.5 = 1.96$).

Die Chlorierung wurde abgebrochen und die farblose Flüssigkeit zweimal über eine Widmerspirale destilliert (11 Torr.) (Gew.-Verlust 42 g). Zur Charakterisierung wurden außer der Bestimmung der Verseifungszahlen bei diesem Versuch und den anderen Chlorierungsansätzen bestimmte Mengen jeder Fraktion (etwa 1 g) unter übereinstimmenden Bedingungen mit 15-proz. Natronlauge verseift, das entstandene Glycerin mit Benzoylchlorid als Tribenzoat abgeschieden und das nach Verdampfen des Äthers verbliebene Rohprodukt gewogen. Zur Schmp.-Bestimmung wurde einmal aus Äthanol umkrystallisiert. Bei einiger Übung lassen sich Trimethylenglykol-dibenzoat und Glycerin-tribenzoat auch als Gemisch unter dem Mikroskop leicht erkennen. Das mikroskopische Bild gab in Verbindung mit der beim Vorliegen eines Gemischs beider Komponenten auftretenden Schmp.-Erniedrigung einen ungefähren Einblick in die Zusammensetzung. In allen Fällen, in denen die Umsetzung zu reinem Glycerin-tribenzoat führte (Schmp. um 70°), wurde dieses noch durch eine Mischprobe identifiziert und die gef. Menge Rohprodukt in Prozenten Glycerin-tribenzoat (bez. auf Glycerin- β -chlorhydrin- α,α' -diacetat) ausgedrückt. Alle erhaltenen Fraktionen waren zunächst gelbstichig bis gelb. Sie rauchten an der Luft und dunkelten beim Stehen stark nach. Siedepunkte bei 11 Torr.: 1.) 78–96° (40.9 g, VZ. 919.3, nach 10-monatig. Stehen zu einer dunklen, festen Masse polymerisiert); 2.) 96 bis 114° (12.7 g, VZ. 953.3, krystallisiert z.Tl. i. d. Kälte: Glycerin-tribenzoat (Schmp. 68–71°)); 3.) 114–120° (23.3 g, VZ. 950.0: 8.5% Glycerin-tribenzoat (Schmp. 70–71.5°), $C_{24}H_{20}O_6$ (404.4) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.01 H 4.65;

4.) 120–136° (12.9 g, VZ. 954.0: 3.2% Glycerin-tribenzoat, etwas ölig (Schmp. 62–65°)); 5.) 136–137° (4.4 g, VZ. 874.6: 6.8% Glycerin-tribenzoat (Schmp. 68–70°)); 6.) Rückstand (6.4 g, VZ. 830.2: 5.5% Glycerin-tribenzoat vom Schmp. 68–71°). Die Fraktionen 1–3 lieferten beim Verseifen mit Natronlauge braune, trübe Flüssigkeiten, setzte man bei der Verseifung Natriumsulfid oder Semicarbazid-hydrochlorid hinzu, so entstanden hellere, blanke Lösungen.

III.) Unter Bestrahlen mit UV-Licht bei erhöhter Temperatur: a) Chlorierungsgrad 1.62: 100.7 g Trimethylenglykol-diacetat wurden in der beschriebenen Apparatur auf dem Sandbad auf 150–170° erhitzt. Unter Bestrahlen mit UV-Licht (42 Volt, 2.8 Amp.) wurde bis zu einer Gew.-Zunahme von 35.09 g (Chlorierungsgrad 1.62) in 9 Stdn. chloriert. Die orangefarbene Flüssigkeit wurde mehrmals über eine Widmerspirale destilliert (12 Torr.). Die erhaltenen Fraktionen waren farblos bis gelbstichig, rauchten nicht an der Luft und dunkelten kaum nach. Beim Verseifen mit Natronlauge erhielt man ziemlich helle und blanke Verseifungsflüssigkeiten. Im Gegensatz zu dem unter II.) beschriebenen Ansatz führte die Schotten-Baumann-Reaktion zu Trimethylenglykol-dibenzoat oder in den höheren Fraktionen zu dessen Gemisch mit Gly-

cerin-tribenzoat (Schmp., Schmp.-Erniedrigung, mikroskop. Bild): 1.) Sdp.₁₂ 22–39° (2.7 g, SZ. 149.3, VZ. 661.4); 2.) Sdp.₁₂ 39–50° (3.5 g, SZ. 28.4, VZ. 714.3; die gelbstich. Flüssigkeit erstarrte nach einiger Zeit; aus Benzol Schmp. 55–56°; Beilsteinprobe positiv); 3.) Sdp.₁₂ 50–80° (4.6 g, SZ. 62.9, VZ. 756.5; Trimethylenglykol-dibenzoat, (Schmp. 54–57°); 4.) Sdp.₁₂ 80° (0.7 g, VZ. 816.2); 5.) Sdp.₁₂ 90–97.5° (30.2 g, VZ. 760.5; Trimethylenglykol-dibenzoat, Schmp. 53–56°); 6.) Sdp.₁₂ 97.5–100° (24.4 g, VZ. 758.0; Trimethylenglykol-dibenzoat, Schmp. 54–56°); 7.) Sdp.₁₂ 108–121° (10.4 g, VZ. 804.7; Trimethylenglykol-dibenzoat + Glycerin-tribenzoat, Schmp. 44–54°); 8.) Sdp.₁₂ 121–131° (12.9 g, VZ. 741.5; Trimethylenglykol-dibenzoat + Glycerin-tribenzoat, Schmp. 47–53°); 9.) Sdp.₁₂ 131–140° (6.9 g, VZ. 740.6; Trimethylenglykol-dibenzoat + Glycerin-tribenzoat, Schmp. 46–49°); 10.) Sdp.₁₂ 140° (3.1 g, VZ. 710.1; Trimethylenglykol-dibenzoat + Glycerin-tribenzoat, Schmp. 46–56°); 11.) Rückstand, schwarze Krusten + Öl (2.8 g, VZ. des Öls 817.3; Glycerin-tribenzoat, Schmp. 69–72°).

b) Chlorierungsgrad ~ 2.3 : 20.5 g Trimethylenglykol-diacetat wurden mit 0.03 g Benzoylperoxyd vermischt und in der beschriebenen Apparatur zum Sieden erhitzt. Dann wurde unter Bestrahlen mit UV-Licht Chlor eingeleitet. Nach 3 Stdn. war die Flüssigkeit rotbraun (Gew.-Zunahme 2 g). Eine Probe wurde nach Schotten-Baumann umgesetzt; mikroskop. wurde Trimethylenglykol-dibenzoat vom Schmp. 54–56° nachgewiesen. Das verbliebene Reaktionsgemisch (22 g) wurde bei nahezu Siedetemperatur 5 Stdn. weiterchloriert; erneute Chloraufnahme 6.01 g (Chlorierungsgrad ~ 1.8). Mit einer Probe wurde die Schotten-Baumannsche Reaktion wiederholt; es wurden sternförmige Krystalle von nicht ganz reinem Glycerin-tribenzoat (Schmp. 63.5–66.5°) erhalten. 26.2 g der noch verbliebenen Substanz wurden 3 Stdn. weiterchloriert. Zusätzliche Chloraufnahme 2.1 g (Chlorierungsgrad ~ 2.3). Die orangefarbene Flüssigkeit wurde durch Destillation zerlegt: 1.) Sdp.₁₂ 22–50°, 2.) Sdp.₁₂ 50–90°, 3.) Sdp.₁₂ 90–95°, 4.) Sdp.₁₂ 107–113°, 5.) Sdp.₁₂ 133–146°. Mit Ausnahme der Fraktion 1) ließ sich aus allen Fraktionen nach Schotten-Baumann das Tribenzoat erhalten.

IV.) Im Dunkeln bei erhöhter Temperatur: 20 g Trimethylenglykol-diacetat wurden mit 0.03 g Benzoylperoxyd vermischt und wie beschrieben im Luftbad unter völligem Ausschluß von Licht unter Erhitzen auf 190–200° bis zu einem Chlorierungsgrad 2.83 chloriert. Mit der portweinroten Flüssigkeit wurden folgende Versuche durchgeführt: 1.) 1.04 g des Chlorierungsprodukts wurden mit 15 cem 15-proz. Natronlauge verseift, das hellbraune Verseifungsgemisch mit 3 cem Benzoylchlorid eine Zeitlang geschüttelt und die ausgeschiedene Substanz mit Äther extrahiert; die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther verdampft. Es hinterblieben 0.32 g gelbliches Öl, das bald erstarrte (= 19.6% d.Th., bez. auf Trimethylenglykol-diacetat): aus Methanol Glycerin-tribenzoat (Schmp. 71–73°, Vergleichspräparat und Mischprobe ebenso). 2.) Nach 3-stdg. Kochen von 4.4 g Chlorierungsprodukt mit 10.5 g Anilin und 200 cem Äther schied sich nach dem Erkalten kein Niederschlag ab. 3.) Beim Erhitzen einer Probe des Chlorierungsprodukts mit Alkohol trat kein Geruch nach Essigester auf; erst nach weitgehendem Eindampfen war dieser Geruch und der nach Salzsäure festzustellen. 4.) Durch Umsetzen des Chlorierungsprodukts mit konz. Ammoniak-Lösung, Ausschütteln mit Äther und fraktionierte Krystallisation des Eindampfrückstands aus Aceton + Benzin erhielt man Nadeln vom Schmp. 118–119° und Blättchen vom Schmp. 129–130°; Beilsteinprobe in beiden Fällen positiv.

V.) Chlorierung mit Sulfurylchlorid und Verseifung des Chlorierungsprodukts: Ein Gemisch aus 102 g Trimethylenglykol-diacetat, 90 g Sulfurylchlorid und 0.1 g Benzoylperoxyd wurde allmählich bis auf 137° erwärmt (bei 70° heftige Gas-Entwicklung). Das braune Reaktionsgemisch wurde destilliert (116 g), dabei zurückgehaltene Ausgangsmaterial nochmals mit Sulfurylchlorid in gleicher Weise nachbehandelt und alles erneut destilliert: 1.) Sdp.₁₂ 91–111°, etwa 40 cem; 2.) Sdp.₁₂ 111–126.5°, etwa 20 cem (VZ. 871.9). Beide Fraktionen wurden vereinigt und mit 25-proz. Natronlauge verseift. Die in unzweckmäßiger Weise vorgenommene und daher mit erheblichen Substanzverlusten verbundene Verarbeitung des Verseifungsgemischs auf Glycerin führte zu etwa 5 cem eines dickflüssigen, süß schmeckenden Öls (Sdp.₁₃ 110–153°) von schwach positiver Beilstein-Reaktion. Der relativ niedrige Siedepunkt dürfte auf Wassergehalt zurückzuführen sein. 1.36 g ergaben nach Schotten-Baumann behandelt 2.20 g hellgelbes Öl, das beim Erkalten erstarrte; aus Alkohol Schmp. und Misch-Schmp. 71–73°; Glycerin-tribenzoat.

$C_{24}H_{40}O_8$ (404.4) Ber. C 71.28 H 4.99 Gef. C 71.05 H 4.82.

Thermische Abspaltung von Acetylchlorid: 5.1 g eines bei Zimmertemperatur unter Bestrahlen mit UV-Licht chlorierten Produkts vom ungefähren Chlorierungsgrad 2

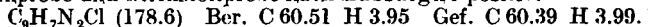
(farblos, raucht a. d. Luft) wurden bei Atmosphärendruck langsam destilliert. Bei einer Badtemp. 150–170° gingen im Laufe von 3 Stdn. unter Chlorwasserstoff-Entwicklung 2 g farblose Flüssigkeit zwischen 53° und 100°/744.5 Torr über (Geruch nach Acetylchlorid; raucht a. d. Luft).

0.47 g wurden vorsichtig mit 0.56 g Anilin versetzt. Es trat lebhafte Reaktion unter Braunfärbung ein; das Erstarrungsprodukt, mehrmals aus Wasser umkrystallisiert (Blättchen), hatte den Schmp. 113–115° des Acetanilids; Misch-Schmp. unverändert.

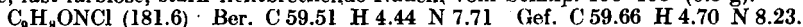
Chloromalondialdehyd. a) durch Spaltung mit Alkohol: 4.25 g eines nach II bis zur beendigten Chloraufnahme chlorierten Produkts (Chlorierungsgrad etwa 3.3) wurden in einem Destillierkolben mit 50 ccm absol. Alkohol vorsichtig erhitzt, wobei ein Gemisch aus Essigester, Chlorwasserstoff und Alkohol allmählich abdestillierte (die abdestillierende Flüssigkeit wurde durch frischen Alkohol ersetzt); Dauer 4 Stunden. Alkohol und Salzsäure wurden auf dem Wasserbad vertrieben. Das zurückgebliebene braune Öl gab beim Verreiben mit wenig kaltem Chloroform braune Krusten, die mit Chloroform und Tierkohle gekocht wurden. Beim Filtrieren schieden sich sofort farblose Nadeln ab; Schmp. 145–146° (Zers.).

b) durch Spaltung mit konz. Schwefelsäure: 4.7 g des Chlorierungsprodukts wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt (Chlorwasserstoff-Entwicklung); das Reaktionsgemisch blieb dann 14 Stdn. sich selbst überlassen. Da noch immer Chlorwasserstoff-Entwicklung erfolgte, erwärmte man 10 Min. auf 40°. Dann wurde mit 25 ccm Wasser vermischt und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther verdampft. Das zurückgebliebene braungelbe Öl wurde in Chloroform aufgenommen und wie vorstehend beschrieben weiterbehandelt. Farblose Krystalle vom Schmp. 145–146° (Zers.).

4-Chlor-1-phenyl-pyrazol: 5 g eines nach II.) hergestellten Chlorierungsprodukts (Chlorierungsgrad ~ 3) wurden mit 40 ccm Alkohol und 3 g Phenylhydrazin-hydrochlorid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf behandelt und das dabei übergegangene Öl, das z.Tl. krystallisierte, abgetrennt. Es wurde in wäbr.-alkohol. Lösung mit Entfärbungskohle gekocht. Lange Nadeln vom Schmp. 74 bis 76°; Beilsteinprobe und Stickstoffprobe nach Lassaigne positiv.

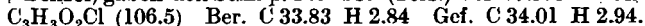


Monoanil des Chloromalondialdehyds: 6.5 g eines nach II.) hergestellten Produkts (Chlorierungsgrad ~ 3.5) wurden mit 250 ccm Äther und 15.5 g Anilin $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. 7.5 g der abgeschiedenen (8.2 g) kanariengelben Krystallfilze (Schmp. 125–161°) wurden mit 200 ccm Wasser kurz aufgeköcht und heiß filtriert. Die ausgeschiedenen hellgelben Krystalle wurden mit 300 ccm Wasser auf 100 ccm eingedampft; dabei schied sich ein hellbrauner, körniger Niederschlag ab (0.8 g). Aus verd. Alkohol lange, fast farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 190–193° (0.5 g).



Eine Probe des Präparats wurde in Methanol gelöst und mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und Anilin gekocht: kanariengelbe filzartige Krystalle vom Schmp. 216–218° (Zers.).

Verseifung: 0.3 g des Monoanils kochte man einige Minuten mit einer Lösung von 0.4 g Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser. Das ausgeschiedene Öl (Anilin) wurde mit Äther entfernt, die wäbr. Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther verdampft. Die zurückgebliebenen Krystalle (aus Aceton + Benzol) gaben den Schmp. 145–146° (Zers.) des Chloromalondialdehyds.



Weitere Umsetzungen mit Anilin: In ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben wurden aus einem nach II.) hergestellten Chlorierungsprodukt (Chlorierungsgrad 1.92) durch Umsetzen mit Anilin in Äther hellgelbe Krystalle vom Schmp. 190–209° (Zers.) erhalten. Durch Verseifung mit Kalilauge erhielt man braune, rechteckige Krystalle vom Schmp. 110–113° (Gef. C 80.29 H 6.24 N 12.08). Diese wurden zur Feststellung des Basencharakters mit Salzsäure gekocht: watteartige gelbe Krystalle vom Schmp. 218° (Gef. C 64.58 H 6.28 N 9.80).

Die Fraktionen II, 1.), II, 3.) und II, 4.) lieferten bei der Umsetzung mit Anilin in Äther gelbe Niederschläge. Die Umsetzungsprodukte der beiden ersten Fraktionen gaben gelbe, filzartige Krystalle vom Schmp. 216–218°. Im Gegensatz hierzu ergaben zwei aus Chlorierungen bei höherer Temperatur stammende Produkte der Chlorierungsgrade 0.89 und 2.82 bei gleicher Behandlung keine krystallinen Abscheidungen.