

$C_{17}H_{17}O_3N$, HCl. Ber. Cl 11.1, C 63.8, H 5.7, N 4.4.
 Gef. » 11.1, 11.1, » 63.7, » 5.9, » 4.5.

Zur Darstellung des freien Esters wurde das Reaktionsgemisch nach Abscheidung des Chlorhydrates zur Vollendung der Reaktion noch 16 Stdn. im Eisschrank sich selbst überlassen und dann, ohne erst abzusaugen, mit einem Überschuß kalter 2-n. Natronlauge zersetzt. Der Ester scheidet sich dabei ölig ab. Er wird mit Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge geht unter 13 mm Druck bei 220° als außerordentlich zähflüssiges Öl über. Die Ausbeute betrug 60% der Theorie. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Petroläther und Benzol. Aus Alkohol kristallisiert er in weißen körnigen Krystallen, die bei 66° schmelzen.

0.1321 g Subst.: 0.3486 g CO_2 , 0.0728 g H_2O (nach Dennstedt). —
 0.2594 g Subst. lieferten so viel NH_3 , wie 9.1 ccm 0.1-n. HCl entspr.

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.1, H 6.1, N 4.9.
 Gef. » 72.0, » 6.2, » 4.9.

Zur Verseifung des Esters wurde 1 Mol. mit 10 Mol. Salzsäure in 2-n. Lösung gekocht. Nach 10 Stdn. war die Verseifung beendet. Es wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand zweimal aus Wasser umkristallisiert. Die so gereinigte Säure schmilzt unter Zersetzung bei $255-258^\circ$.

0.0848 g Subst.: 0.2192 g CO_2 ; 0.0410 g H_2O (nach Dennstedt).

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70.6, H 5.1.
 Gef. » 70.5, » 5.4.

90. K. Ziegler: Über die Einwirkung monomolekularen Formaldehyds auf Grignardsche Verbindungen.

[Eingegangen am 29. Januar 1921.]

Zur Darstellung primärer Alkohole kann man bekanntlich Formaldehyd auf Grignardsche Verbindungen einwirken lassen. Bei dem von Grignard¹⁾ selbst angegebenen Verfahren nimmt man an Stelle von Formaldehyd dessen leicht rein und trocken zu erhaltendes Polymeres, das Trioxymethylen. So allgemein anwendbar diese Methode auch anscheinend ist, so entbehrt sie doch nicht einer gewissen Schwerfälligkeit. Das in Äther schwer lösliche Trioxymethylen depolymerisiert sich nämlich nur ganz allmählich, und daher muß man das Reaktionsgemisch, wie Grignard selbst angibt,

¹⁾ C. r. 134, 107 [1902].

2—3 Tage lang kochen und zum Schluß noch nach teilweisem Abdampfen des Äthers auf höhere Temperatur erhitzen, um vollständige Umsetzung und damit gute Ausbeuten an primären Alkoholen zu erhalten.

Es war vorauszusehen, daß sich dieser Mangel der ursprünglichen Grignardschen Methode durch Verwendung von monomolekularem Formaldehyd würde beseitigen lassen.

Ich habe nun gefunden, daß die Einwirkung dieses Aldehyds außerordentlich einfach möglich wird, wenn man in die gut turbinierte Grignardsche Lösung die Dämpfe von trocken destilliertem, also depolymerisiertem Trioxymethylen einleitet. Dieselbe Umsetzung, die bei Verwendung von Trioxymethylen 2—3 Tage dauert, ist hierbei in 10—15 Min. vollendet.

Soweit meine bisher angestellten Vorversuche schon jetzt ein Urteil zulassen, sind die Ausbeuten bei diesem Verfahren zum mindesten gleich den von Grignard erhaltenen, wenn nicht noch besser.

In dieser Modifikation des Grignardschen Verfahrens liegt m. E. eine Methode vor, nach der beliebige primäre Alkohole wirklich leicht und einfach zu gewinnen sind. Auf die schon von dem genannten Autor erkannte Wichtigkeit dieser Tatsache brauche ich nicht besonders hinzuweisen. Betonen möchte ich nur noch, daß sich in vielen Fällen auch die Darstellung von Aldehyden durch Oxydation der so gewonnenen Alkohole empfehlen wird, wo dies nach den Gattermannschen Methoden nicht, bzw. nur umständlich oder mit schlechten Ausbeuten, geschehen kann. Ich werde dies unten bei der Darstellung des α -Naphthaldehyds zeigen. Ich gedenke, meine Methode noch weiter durcharbeiten und für verschiedene Zwecke zu verwenden und bitte daher, mir dieses Gebiet einige Zeit ungestört zu überlassen.

Versuche.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf die Grignardschen Lösungen geschieht am besten in einer dreihalsigen Woulffschen Flasche. Durch die mittelste Öffnung führt der durch Quecksilber-Verschluß gedichtete Rührer. Von den beiden andern Hälsen dient der eine als Durchlaß für einen recht weiten, bis auf den Boden der Flasche reichenden Vorstoß, der andere gestattet den überschüssigen Äther- und Formaldehyd-Dämpfen den Austritt. Sie werden am besten ins Freie oder in einen Abzug geleitet.

Der Formaldehyd-Dampf wird in einer kleinen Jenenser Retorte durch trockne Destillation von Trioxymethylen entwickelt und durch den Vorstoß eingeleitet. Das Trioxymethylen wird vorher durch 1—2 tägiges Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ich habe bisher meist das $1\frac{1}{2}$ —2fache der theoretischen Menge angewandt, um ganz sicher eine voll-

ständige Umsetzung zu erzielen. Während der Reaktion steht die Woulffsche Flasche in Eiswasser, um eine übermäßige Erhitzung zu vermeiden. Man leitet den Formaldehyd unter kräftigem Turbinieren ein, nimmt die Retorte, sobald das Trioxymethylen darin verschwunden ist, von dem Vorstoß ab, was bei Verwendung von 20–30 g Trioxymethylen meist nach 15–20 Min. geschehen kann, und rührt noch etwa $\frac{1}{4}$ Std. weiter.

Die besten Ausbeuten habe ich bei diesem Verfahren bisher bei zwei aromatischen Alkoholen, dem Benzylalkohol und dem α -Naphthyl-carbinol erhalten, während die Methode für die Gewinnung des einzigen aliphatischen Alkohols, den ich bisher dargestellt habe, des *n*-Propylalkohols, noch verbesserungsbedürftig ist.

Aus 80 g Brom-benzol, 12 g Magnesium, 250 ccm abs. Äther und 25 g Trioxymethylen erhielt ich 38 g Benzylalkohol oder 70% der Theorie. Grignard erzielte nur 45%.

Zur Darstellung des α -Naphthyl-carbinols¹⁾, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$, brachte man zunächst 8 g Magnesium in 30 ccm abs. Äther mit 3 g Jodäthyl in Reaktion und ließ in das kräftig siedende Gemisch 64 g α -Brom-naphthalin, gelöst in 150 ccm abs. Äther, einfließen. Nach etwa 30 Min. war bei stürmisch verlaufender Umsetzung der Hauptteil des Magnesiums gelöst, der Rest ging bis auf 0.5 g übrig bleibende Flitter beim nachfolgenden Erwärmen während $\frac{1}{4}$ Std. in Lösung. Es ist wesentlich, die Grignardsche Lösung jetzt sofort zu verarbeiten. Andernfalls scheiden sich Krystalle ab, die sich mit dem Formaldehyd schwieriger umsetzen. Auf die Organomagnesiumverbindung ließ man den aus 25 g Trioxymethylen entwickelten Formaldehyd einwirken. Bei der Aufarbeitung erhielt man 28 g eines konstant bei 162–163° (11") siedenden dicken, klaren Öles; das sind 58% der Theorie. Grignard, der den analogen Versuch mit Trioxymethylen schon ausführte, gibt keine Ausbeute an.

Das Öl erstarrte bald zu einer harten Krystallmasse, die fast den richtigen Schmp. zeigte. Einmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und wenig Benzol lieferte den Körper in Gestalt feiner, weißer Nadeln mit dem von Bamberger und Lodter²⁾ angegebenen Schmp. 59.5–60°.

Die nach der von diesen Autoren angegebenen Vorschrift ausgeführte Oxydation lieferte aus 20 g Carbinol 16 g über die Bisulfitverbindung gereinigten α -Naphthaldehyd vom Sdp.₁₁ 149.4–150.4°, das sind, auf das Carbinol berechnet, 80%, oder auf das Brom-naphthalin bezogen, 46% der Theorie. Bei der Darstellung der Bisulfit-

¹⁾ Die folgenden Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. stud. chem. Wulff ausgeführt.

²⁾ B. 21, 259 [1888].

Verbindung erwies es sich als zweckmäßig, den anfangs aus Aldehyd und Bisulfidlauge erhaltenen dünnen Krystallbrei mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol zu versetzen und einige Zeit stehen zu lassen. Erst dann wird die Abscheidung so gut wie vollständig.

Von den bisher zur praktischen Darstellung des α -Naphthaldehyds hauptsächlich bekannt gewordenen Verfahren¹⁾ kann m. E., was Ausbeute und Einfachheit der Ausführung betrifft, nur die von Gattermann angegebene Umsetzung von *N*-Äthoxymethylen-anilin mit Magnesiumbromnaphthyl, die 45—50% der Theorie liefert, sich mit dem oben angegebenen Verfahren messen. Jedoch ist Äthoxymethylen-anilin gegenwärtig eine so kostbare Substanz, daß seine Verwendung zur Darstellung größerer Mengen Aldehyd ausgeschlossen ist. Dagegen gestattet meine Methode, in zwei Arbeitstagen beliebige Mengen Aldehyd billigst darzustellen.

Von den aliphatischen Alkoholen habe ich bisher nur den *n*-Propylalkohol aus Äthylmagnesiumbromid und Formaldehyd aufgebaut. Hierbei ist es mir noch nicht gelungen, so gute Ausbeuten wie in den beiden beschriebenen Fällen zu erzielen, was z. T. daher rührt, daß neben dem Alkohol auch in größerer Menge Methylenglykol-diäthyläther $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ gebildet wird. Ich bin damit beschäftigt, die Verwendbarkeit der Methode auch in der aliphatischen Reihe auszuarbeiten und zu verbessern.

Marburg, Chemisches Institut der Universität.

91. Alfred Stock und Karl Somieski:

Siliciumwasserstoffe, X.: Stickstoffhaltige Verbindungen.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 17. Januar 1921.)

Bisher waren folgende Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und Wasserstoff-Stickstoff beschrieben: $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$, SiN_2H_2 (wohl $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$), SiHN , $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$ (wohl $\text{NSi} \cdot \text{NH} \cdot \text{SiN}$), Si_3N_4 , Si_2N_3 (?) und SiN (?), alles feste, nichtflüchtige²⁾ Stoffe von unbekannter Molekülgröße. Sicher entspricht die letztere in keinem Falle der einfachen

¹⁾ Bamberger und Lodter, a. a. O.; Gattermann, A. 393, 227; Byron L. West, C. 1920, III 835.

²⁾ Bei der von Ruff und Albert (B. 38, 2222 [1905]) erwähnten »Sublimation« des SiHN (in Mischung mit NH_4Cl) bei 300° unter vermindertem Druck dürfte es sich um keine Verflüchtigung der unzersetzten Verbindung handeln, sondern um vorübergehende Entstehung von SiHCl_3 und Rückverwandlung desselben in SiHN .