

und Cobb. Diese Differenz ist zu groß, als daß sie übersehen werden könnte. Da unser Ferrichlorid zuverlässig frei war von Ferrosalz und sonst der ganzen Untersuchung kein Fehler anhaften kann, der das Resultat einschlagend beeinflussen würde, so ist es wohl erlaubt, Baxters Ferrobromid-Analysen kritisch zu betrachten und nach einer denselben möglicherweise anhaftenden Fehlerquelle zu suchen.

Sein niedrigerer Wert ließe sich erklären, wenn sein Ferrobromid Spuren von Ferrisalz enthalten hat. Nun enthielt tatsächlich sein auf nassem Wege dargestelltes Ferrobromid immer etwas Ferrisalz, das er beim Schmelzen des ersteren im Bromwasserstoff-Strom durch Sublimation entfernte. Es erscheint fraglich, ob es möglich ist, auf diesem Wege jede Spur des Ferrisalzes zu entfernen; denn Baxter und seine Mitarbeiter waren nicht imstande, völlige Abwesenheit von Ferrisalz nachzuweisen, sie geben vielmehr zu, daß ihr Analysenmaterial, unter allen Vorsichtsmaßregeln in einer frisch ausgekochten Lösung von Ammoniumrhodanid gelöst, eine schwach positive Ferri-Reaktion gab. Sein Analysenmaterial mußte 0.025% Ferribromid enthalten haben, damit so die Differenz zwischen unserem und seinem Wert erklärt werden könnte. Wenn wir auch nicht entscheiden können, ob ein relativ so hoher Gehalt an Ferrisalz bei seiner Arbeitsweise möglich war, so erscheinen uns doch Zweifel an der Richtigkeit des niederen Wertes, der sich aus den Ferrobromid-Analysen ergibt, berechtigt.

Das Mittel aus dem Resultat der Ferrioxyd-Analyse von Baxter und Hoover und dem der vorliegenden Untersuchung ist  $\text{Fe} = 55.850$ . Diese Zahl scheint uns der Wahrheit sehr nahe zu kommen und wir halten uns für berechtigt den Wert  $\text{Fe} = 55.85$  als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Eisens anzuspochen.

#### Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Darstellung und zur exakten Analyse von wohldefiniertem, sublimiertem Ferrichlorid ausgearbeitet.

Die Analyse wurde nach zwei Methoden ausgeführt und ergab für das Atomgewicht des Eisens durch Ermittlung der Verhältnisse  $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag} : 3 \text{AgCl}$  als Mittel von 25 Einzelbestimmungen den Wert

$$\text{Fe} = 55.85$$

den wir als den derzeit wahrscheinlichsten für diese Konstante betrachten.

### 220. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die katalytische Reduktion von Säurechloriden, VI.: Karl W. Rosenmund und G. Weiler: Die Darstellung ungesättigter Aldehyde.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. April 1923.)

Im Nachfolgenden ist die Anwendungsmöglichkeit der Aldehyd-Gewinnung durch katalytische Reduktion von Säurechloriden weiterhin<sup>1)</sup> geprüft worden. Insbesondere wurde untersucht, ob die Darstellung ungesättigter Aldehyde möglich sei, bei welcher insofern Komplikationen zu erwarten waren, als die mehrfache  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung Angriffspunkte für die Katalyse bot. Es war die Frage offen, ob durch Partialvergiftung der Katalysator wie in den bisher behandelten Fällen —  $\text{CO}$ -,  $\text{NO}_2$ -Gruppe — spezifisch im wesentlichen auf das Chloratom des Säurechlorids eingestellt werden konnte.

<sup>1)</sup> V. Mitteilung: B. 55, 609 [1922].

Die hier beschriebenen Versuche über die Darstellung des Zimt- und *o*-Chlor-zimtaldehyds haben gezeigt, daß dies der Fall ist. Allerdings wiesen die im Anfang schwankenden Ergebnisse darauf hin, daß bestimmte beteiligte Faktoren in ihrer Art und Bedeutung nicht völlig erkannt sind. Befriedigende und gleichmäßige Resultate wurden nur dann erhalten, wenn von reinsten Palladium-Präparaten ausgegangen und diese durch Zusätze beeinflusst wurden. Weniger reine Katalysatoren, auch solche, mit denen sonstige Reduktionen glatt durchzuführen waren, versagten häufig insofern, als bei ihrer Gegenwart höher molekulare Produkte, aber weniger Aldehyd entstanden.

Auch bei Abwesenheit von Zusatzstoffen wird kein Aldehyd gebildet. Den Zusatzstoffen muß im Falle der Herstellung ungesättigter Aldehyde größere Aufmerksamkeit zugewandt werden, da frisch hergestelltes geschwefeltes Chinolin — Chinolin-S — gleichmäßigere Resultate gibt als ältere Präparate. Dagegen gab krystallisiertes Thiochinanthren stets gute Aldehyd-Ausbeuten.

Für die Darstellung des Zimt- und *o*-Chlor-zimtaldehyds fanden wir es zweckmäßig, unter vermindertem Wasserstoff-Druck zu arbeiten.

Weiterhin wird die Darstellung des Vanillins, des Phenoxyacetaldehyds und des Anisaldehyds beschrieben.

### Beschreibung der Versuche.

Vanillin aus *O*-Acetyl-vanillinsäurechlorid.

Zur Darstellung des Chlorides der *O*-Acetyl-vanillinsäure wurde die Säure mit der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid 2 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum bei ca. 50° vollständig abgedampft. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wurde mit Benzol herausgelöst und aus Petroläther umkrystallisiert. Die Ausbeute an Acetyl-vanillinsäurechlorid betrug 92%. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Xylol, ziemlich löslich in siedendem Petroläther. Aus letzterem umkrystallisiert, erstarrt es zu weißen Krystallen vom Schmp. 57°.

0.1281 g Subst.: 0.0807 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4Cl$ . Ber. Cl 15.51. Gef. Cl 15.58.

Acet-vanillinsäure-anilid und -amid.

1. Anilid aus dem Chlorid (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.). Unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Benzol. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert, Schmp. 160–161°.

0.2543 g Subst.: 11.2 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ . Ber. N 4.91. Gef. N 4.97.

2. Amid aus dem Chlorid in Benzol-Lösung und gasförmigem Ammoniak. Aus Alkohol krystallisiert, Schmp. 175°.

0.1675 g Subst.: 9.38 ccm N (14°, 772 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N$ . Ber. N 6.7. Gef. N 6.69.

2 g *O*-Acetyl-vanillinsäurechlorid wurden mit 0.7 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in 10 ccm reinem Xylol unter Zusatz von 10 mg Chinolin-S als Katalysatorgift im Wasserstoff-Strom reduziert. Anfangs war die Salzsäure-Entwicklung sehr lebhaft, bis sie allmählich nachließ und nach 2½ Stdn. völlig aufhörte. Hiermit war der Versuch beendet. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen vom Katalysator abfiltriert und zur Gewinnung des Aldehydes mit 8 ccm einer 40-proz. Natriumbisulfat-

Lösung gut durchgeschüttelt. Zur Prüfung, ob sich Vanillinsäure gebildet hatte, war vorher mit einigen ccm Kaliumbicarbonat-Lösung durchgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen worden, doch war beim Ansäuern der Carbonat-Lösung keine Abscheidung von Vanillinsäure eingetreten. Zur vollständigen Ausrückung des Aldehydes wurde die Bisulfit-Lösung mit der Xylol-Lösung noch 24 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde abfiltriert und die Aldehyd-bisulfit-Verbindung mit Äther gewaschen. Diese wurde zur Gewinnung des freien Aldehydes mit wenigen ccm 20-proz. Schwefelsäure schwach erwärmt. Das sich abscheidende Öl wurde mit Äther extrahiert und der Äther verdampft. Es hinterblieben 1.1 g von einem krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren den Schmp.  $80^{\circ}$  des Vanillins hatte. Die Ausbeute betrug 82.5%.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Phenyl-hydraxon hergestellt. Es krystallisierte aus heißem Petroläther in silberglänzenden Blättchen aus, die den bekannten Schmp.  $105^{\circ}$  zeigten.

Das *O*-Acetyl-vanillin, das durch die Reduktion hätte entstehen müssen, konnte in keinem Falle isoliert werden. Beim Eindampfen der Xylolrückstände der Reduktionsversuche wurde eine geringe Menge eines stark nach Vanillin riechenden dunkeln Oles erhalten.

#### Darstellung des Phenoxy-acetaldehyds.

Die durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Phenol und Monochlor-essigsäure in alkalischer Lösung erhaltene Phenoxy-essigsäure wurde mit der doppelten Menge Thionylchlorid am Rückflußkühler erwärmt, und nach völliger Lösung wurde das Reaktionsprodukt bei vermindertem Druck abdestilliert. Bei  $142^{\circ}$  und 25 mm Druck ging das Phenoxy-acetylchlorid als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit über. Es wurde in kleinen Portionen in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt, da es leicht Chlor abspaltet.

Reduktion: 2 g Phenoxy-acetylchlorid wurden mit 0.7 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator unter Zusatz von 15 mg Chinolin-S als Katalysatorgift in 10 ccm reinem Xylol bei  $133^{\circ}$  — Ölbadtemperatur ca.  $150^{\circ}$  — im Wasserstoff-Strom reduziert. Die erst sehr erhebliche Salzsäure-Entwicklung war nach  $3\frac{1}{2}$ -ständiger Dauer so schwach, daß der Versuch abgebrochen wurde. Das Reaktionsgemisch, das stark nach Flieder roch, wurde vom Katalysator abfiltriert und mit Soda geschüttelt. Beim Ansäuern schied sich keine Phenoxy-essigsäure ab. Nach Waschen mit wenig Wasser wurde der Aldehyd durch Schütteln mit 10 ccm 40-proz. Natriumbisulfit-Lösung abgeschieden. Nach 24 Stdn. hatten sich 2.4 g Bisulfit-Verbindung gebildet, was einer Ausbeute von 72% Aldehyd entspricht. Zur Gewinnung des freien Aldehydes wurde die Bisulfit-Verbindung mit 20-proz. Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und der Äther verdampft. Zur Identifizierung des Aldehyds wurde das Phenyl-hydraxon hergestellt, das aus Alkohol hellgelbe Prismen vom bekannten Schmp.  $86^{\circ}$  lieferte.

#### Anisaldehyd aus Anissäurechlorid

wurde in einer Ausbeute von 81% erhalten. Das zur Identifizierung hergestellte Phenyl-hydraxon zeigte den Schmp.  $120^{\circ}$ .

#### Zimtaldehyd.

Die Versuche wurden zweckmäßig zur Verminderung der Wasserstoff-Konzentration unter vermindertem Druck ausgeführt. Hierbei wurde der

Wasserstoff-Strom zur Feststellung der Reduktionsdauer und zur quantitativen Messung der abgespaltenen Salzsäure durch einen Absorptionsapparat mit normaler Lauge geleitet. Dieser war an die Vakuumpumpe angeschlossen. Für 2 g Zimtsäurechlorid beträgt die theoretische Menge der abgespaltenen Salzsäure 0.4876 g, was 12 ccm *n*-Lauge entspricht.

1. Versuch: Der verwandte Palladium-Bariumsulfat-Katalysator war aus frischem Palladiumchlorür hergestellt worden: 2 g Zimtsäurechlorid wurden mit 0.7 g Katalysator in 10 ccm Xylol unter Zusatz von 15 mg Chinolin-S bei 560 mm Druck und 122° im Wasserstoff-Strom reduziert. Von der zugegebenen *n*-Natriumlauge wurden die ersten 9 ccm in 160 Min., weitere 2.75 ccm in 120 Min. neutralisiert. Der Versuch wurde hiermit abgebrochen. Bei der Aufarbeitung wurden 0.5 g Bisulfit-Verbindung erhalten, was einer Ausbeute von 18% an Aldehyd entspricht.

2. Versuch: Der verwandte Katalysator war aus Palladiumchlorür hergestellt, das durch Auflösen in Säuren und Eindampfen regeneriert war. Die angewandten Mengen, Druck und Temperatur blieben wie bei Versuch 1. Zur Neutralisation von 9 ccm wurden 235 Min. gebraucht, für weitere 1 $\frac{1}{2}$  ccm 70 Min. Bei der Aufarbeitung wurde keine Ausbeute an Aldehyd erhalten.

3. Versuch: Das zum Katalysator benutzte Palladium war über das Palladosaminchlorid gereinigt worden. Die Mengenverhältnisse, Druck und Temperatur blieben wie bei Versuch 1. Die ersten 9 ccm wurden in 40 Min. neutralisiert, weitere 2 $\frac{1}{2}$  in 70 Min. Es wurde eine Ausbeute von 1.7 g = 56% Bisulfit-Verbindung erhalten.

4. Versuch: Der Katalysator war aus chemisch reinem Palladiumblech hergestellt. Als Katalysatorgift wurden 15 mg Thiochinanthren genommen, im übrigen die Mengen, Druck und Temperatur wie bei Versuch 1. Die Dauer der Neutralisation betrug bei den ersten 9 ccm 160 Min., bei weiteren 1 $\frac{1}{2}$  ccm 75 Min. Der Versuch wurde hiermit abgebrochen. Die Ausbeute an Bisulfit-Verbindung betrug 1.8 g = 60%.

Ein weiterer Versuch, der bei gleichen Mengen und gleichem Katalysator mit 15 mg ungeschwefeltem Chinolin als Gift ausgeführt wurde, ergab eine Ausbeute von 56.7%.

Eine Reduktion, die mit 15 mg frischem Chinolin-S und einem guten Katalysator ausgeführt wurde, der bereits gebraucht und durch Auskochen und Waschen mit Alkohol und Äther gereinigt war, ergab eine Ausbeute von 53.5%.

#### Aufarbeitung der Reduktionsversuche.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch mit einigen ccm Soda geschüttelt, und mit wenig Wasser nachgewaschen. Im Soda-Auszug befanden sich fast stets geringe Mengen Zimtsäure, ca. 0.05—0.1 g. Zur Abscheidung des Aldehyds wurde das Reaktionsgemisch dann mit einer 40-proz. Natriumbisulfit-Lösung kräftig durchgeschüttelt. Die Krystallabscheidung erfolgt ziemlich bald, doch war sie meist erst nach 3-tägigem Stehen beendet.

Zur Feststellung, ob das gewonnene Produkt Zimtaldehyd-bisulfit oder ein Additionsprodukt — das Natriumsalz der sulfo-zimtaldehyd-schwefligen Säure — war, wurde es mit verd. Schwefelsäure gekocht, wobei schweflige Säure entwich. Das ausgeschiedene Öl war schwefel-frei. Es konnte demnach nur die einfache Bisulfit-Verbindung vorliegen. Diese wurde nun durch schwaches Erwärmen mit verd. Schwefelsäure zersetzt, der gebildete Zimtaldehyd mit Äther extrahiert und im Vakuum destilliert. Bei 20 mm Druck ging zwischen 120° und 135° eine wasserklare, ölige Flüssigkeit über, die stark nach Zimtaldehyd roch. Das destillierte Öl gab mit Phenylhydrazin einen krystallinischen Körper vom Schmp. 168°, der mit dem des Zimtaldehyd-phenylhydrazons identisch ist. Zur weiteren Identifizierung

wurde das Anil hergestellt, dessen Schmp.  $109^{\circ}$  ebenfalls mit dem des Anils des Zimtaldehyds übereinstimmte. Hiermit war festgestellt worden, daß eine Reduktion zum Hydrozimtaldehyd in wesentlichem Umfange nicht stattgefunden haben konnte.

#### Katalytische Darstellung des *o*-Chlor-zimtaldehyds.

Als Ausgangsmaterial diente der *o*-Chlor-benzaldehyd, aus dem die *o*-Chlor-zimtsäure dargestellt wurde. Diese wurde chloriert und das Säurechlorid zur katalytischen Reduktion verwandt.

Darstellung des *o*-Chlor-zimtsäurechlorids: *o*-Chlor-zimtsäure wird mit der 5-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird hierauf abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht zwischen  $155^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  bei 12 mm Druck eine fast wasserklare Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Das Chlorid ist leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich löslich in heißem Petroläther. Aus Petroläther umkrystallisiert, wird es in weißen Krystallen vom Schmp.  $40^{\circ}$  erhalten. Die Ausbeute beträgt 72%.

Gibt man zu der Benzol-Lösung des *o*-Chlor-zimtsäurechlorids die berechnete Menge Anilin in Benzol-Lösung, so scheidet sich das Anilid unter sehr lebhafter Reaktion sofort ab. Es ist in heißem Alkohol oder Benzol löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren, Schmp.  $176^{\circ}$ .

0.1580 g Sbst.: 7.3 ccm N ( $16^{\circ}$ , 755 mm).

$C_{15}H_{13}ONCl$ . Ber. N 5.43. Gef. N 5.34.

*o*-Chlor-zimtaldehyd: Bei der Reduktion von *o*-Chlor-zimtsäurechlorid wurde von vornherein von einem Palladium-Katalysator ausgegangen, der aus chemisch reinem Palladiumblech hergestellt worden war. Als Katalysatorgift wurde nur frisch dargestelltes Chinolin-S benutzt. Einige Versuche, die völlig negativ verliefen, waren durch starke Verunreinigung des Wasserstoffs verursacht. Reduktionen von größeren Mengen Säurechlorid verliefen glatt.

1. Versuch: 2 g *o*-Chlor-zimtsäurechlorid wurden mit 0.7 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator unter Zusatz von 15 mg Chinolin-S in 10 ccm Xylol als Lösungsmittel im Wasserstoff-Strom reduziert. Der Versuch wurde bei einem Vakuum von 560 mm und einer Temperatur von  $125^{\circ}$  ausgeführt. Die Apparatur war die gleiche wie beim Zimtaldehyd. Die abgespaltene Salzsäure wurde in *n*-Lauge aufgefangen, und zwar werden von 2 g Chlor-zimtsäurechlorid 0.354 g Salzsäure abgespalten, was 10 ccm *n*-Lauge entspricht, vorausgesetzt daß das Kern-Chloratom unberührt bleibt. Die zuerst gegebenen 9 ccm *n*-Lauge wurden in 135 Min. neutralisiert, weitere 1 ccm in 195 Min. Der Aldehyd wurde als Bisulfit-Verbindung abgeschieden und auf diese Weise 1.6 g gewonnen, was einer Ausbeute von 81% entspricht.

2. Versuch: 4 g *o*-Chlor-zimtsäurechlorid wurden mit 1 g Katalysator und 25 mg frischem Chinolin-S in 20 ccm Xylol reduziert. Druck und Temperatur blieben wie beim 1. Versuch. Die ersten  $15\frac{1}{2}$  ccm wurden in 165 Min. neutralisiert, weitere  $2\frac{1}{2}$  ccm in 90 Min. Hiermit wurde der Versuch abgebrochen. Die Ausbeute an Bisulfit-Verbindung betrug 4.8 g = 92%.

Der Aldehyd wurde bei allen Reduktionsversuchen als Bisulfit-Verbindung abgeschieden. Hierbei war die Beschaffenheit der Bisulfit-Lösung nicht ohne Bedeutung. Mit sehr konz. Lösungen, die stark nach Schwefeldioxyd rochen, wurde keine vollkommene Abscheidung erzielt. Die besten Resultate lieferte eine Lösung, bei der der Geruch nach Schwefeldioxyd kaum noch wahrnehmbar war. Die Abscheidung der Aldehyd-Verbindung trat

nach einigen Minuten kräftigen Schüttelns sofort ein und brauchte nicht länger als 24 Stdn. zu stehen.

Zur Gewinnung des freien Aldehydes wurden die Bisulfit-Krystalle mit 20-proz. Schwefelsäure unter schwacher Erwärmung zersetzt. Hierbei schied sich ein Öl ab, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Es wurde mit Äther extrahiert und der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert. In Eiskühlung schied es sich als rein weißes Produkt in nadelförmigen Krystallen ab, Schmp. 50°.

Als Derivat wurde das Oxim dargestellt. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und Petroläther. Sehr gut läßt es sich aus Benzol + Petroläther umkrystallisieren. In Eiskühlung scheidet es sich daraus in schönen nadelförmigen Krystallen ab. Der Schmp. des Oxims ist 96°, doch fängt es bereits bei 92° an zu sintern.

0.1703 g Sbst.: 0.3700 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.1773 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 779 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ONCl. Ber. C 59.50, H 4.44, N 7.72.

Gef. » 59.25, » 4.55, » 7.79.

#### Darstellung von *o*-Chlor-zimtaldehyd durch Kondensation von *o*-Chlor-benzaldehyd mit Acetaldehyd.

Die Reaktion erfolgt analog der Kondensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd zu Zimtaldehyd in alkalischer Lösung. Statt Alkali wurde hierbei als Base Diäthylamin in alkoholischer Lösung verwandt.

20 g *o*-Chlor-benzaldehyd und 10 g Acetaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 5 Tropfen Diäthylamin versetzt. Hierbei trat eine intensive Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Das Gemisch wurde 24 Stdn. stehen gelassen und dann noch 3 Tropfen der Base hinzugefügt. Nach 2 weiteren Tagen wurde der Versuch aufgearbeitet. Um eine Oxydation des Aldehyds zu vermeiden, wurde der Versuch unter Wasserstoff-Druck ausgeführt. Zur Isolierung des Aldehyds wurde der Alkohol in einer Wasserstoff-Atmosphäre im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Soda mehrfach durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Zur Trennung des Chlor-benzaldehyds vom Chlor-zimtaldehyd wurde bei möglichst niedrigem Druck fraktioniert. Bei 12 mm Druck ging zwischen 110° und 130° noch unverbrauchter Chlor-benzaldehyd über, dann stieg die Temperatur allmählich, und von 140—160° ging reiner *o*-Chlor-zimtaldehyd über, der bereits im Ansatzrohr und in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Es hinterblieb immer ein erheblicher Rückstand, der völlig verharzt war. Die nach 130° übergegangenen Fraktionen wurden in wenig siedendem Äther gelöst und mit Petroläther versetzt. Unter Eiskühlung krystallisierte der *o*-Chlor-zimtaldehyd in rein weißen, nadelförmigen Krystallen aus. Aus Petroläther umkrystallisiert, hatte er den Schmp. 50°, der identisch ist mit dem des katalytisch gewonnenen Aldehyds. Die Ausbeute betrug 25%.

0.1939 g Sbst.: 0.4589 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>OCl. Ber. C 64.87, H 4.24. Gef. C 64.57, H 4.44.

Aus dem Aldehyd wurde durch Versetzen mit essigsaurem Hydroxylamin das Oxim dargestellt, das dieselben Eigenschaften wie das aus katalytisch hergestelltem Aldehyd erzeugte Oxim hatte. Der Schmp. lag bei 96°, doch fing es bereits bei 92° an zu sintern.

0.0975 g Sbst.: 0.2126 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ONCl. Ber. C 59.50, H 4.44. Gef. C 59.49, H 4.27.

Aus dem Oxim wurde das Acetat dargestellt, indem 1 g Oxim in einigen ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und unter guter Kühlung mit 1 g Pyridin versetzt wurde. Nach einiger Zeit wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Das Acetat schied sich in weißen sternförmigen Krystallen ab, die, aus Petroläther umkrystallisiert, den Schmp. 71–72° hatten. Es wurde nicht analysiert.

#### Darstellung des $\gamma$ -o-Chlorphenyl-*n*-propylamins.

Die Darstellung erfolgte durch Reduktion des Oxims mit Natrium-amalgam, es wurde 4-proz. Natrium-amalgam in Eisessig als Lösungsmittel verwandt. Das erhaltene Amin wurde als Chlorhydrat abgeschieden. 3 g Oxim wurden in einem Gemisch von je 5 ccm Alkohol und Eisessig gelöst und 4-proz. Natrium-amalgam in Anteilen von ca. 10 g zugegeben. Der nächste Anteil folgte immer erst, wenn alles Natrium-amalgam verbraucht war. Als die Wasserstoff-Entwicklung durch ausgeschiedenes Natriumacetat stark nachließ, wurde noch einigemal etwas Wasser und Eisessig + Alkohol zugegeben. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser trat sehr starke Trübung ein, doch ließ sie sich durch weitere Zugabe von Natrium-amalgam nicht zum Verschwinden bringen. Es wurde daher mehrfach ausgeäthert und dann das Amin mit 30-proz. Kalilauge abgeschieden. Das Amin wurde mit Äther extrahiert, der Äther mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wurde es als Chlorhydrat gefällt.

Es ist ziemlich löslich in Alkohol und heißem Aceton und läßt sich aus letzterem umkrystallisieren. Es hält hartnäckig Feuchtigkeit zurück und muß im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Erwärmen auf 80° getrocknet werden. Es schmilzt dann bei 167°.

0.1467 g Sbst.: 0.2824 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O. — 0.1187 g Sbst.: 6.5 ccm N (13°, 761 mm). — 0.1617 g Sbst.: 0.2230 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NCl, HCl. Ber. C 52.43, H 6.36, N 6.80, Cl 34.41.

Gef. » 52.51, » 6.47, » 6.46, » 34.12.

#### Salicyloxy-essigsäuredichlorid.

Zur Darstellung ihres Dichlorids wurde die Salicyloxy-essigsäure mit der 5-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde hierauf im Vakuum verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Beim 17 mm Druck und 174° ging eine wasserklare Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Aus Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 60°.

0.1096 g Sbst.: 9.3 ccm  $\pi$ /<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 30.36. Gef. Cl 30.10.

Zur Benzol-Lösung des Säurechlorids wurde die berechnete Menge Anilin gegeben. Unter lebhafter Reaktion schied sich das Anilid ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 171–172°.

0.1163 g Sbst.: 8.1 ccm N (17°, 749 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.09. Gef. N 7.96.

Die Reduktionsversuche mit dem Salicyloxy-essigsäuredichlorid verliefen ergebnislos.