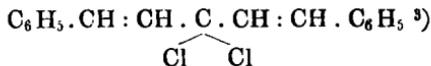


481. F. Straus und O. Ecker: Ueber Dibenzalaceton  
und Triphenylmethan. I.

(Eingegangen am 8. August 1906.)

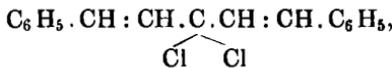
Theoretisches.

In einer Arbeit des Einen von uns <sup>1)</sup> »Zur Kenntniss der Salzsäureadditionsproducte des Dibenzalacetons« ist der Nachweis geführt worden, dass die gefärbten Hydrochloride nicht als Vorstufe der normalen, farblosen Additionsproducte an die Kohlenstoffdoppelbindung aufgefasst werden können, sondern Umwandlungsproducte der Carbonylgruppe darstellen. Es ist dort die Vermuthung ausgesprochen, dass es sich bei der Fähigkeit der Carbonylgruppe zur Bildung dieser gefärbten Mono- und Bis-Hydrohalogenide um eine spezifische Wirkung der Cinnamenylgruppe:  $C_6H_5 \cdot CH : CH$ . in ihrem zweifachen Einfluss auf die Ketongruppe handle; eine Bestätigung dieser Ansicht sollte in etwaigen anomalen Reactionen dieser centralen Gruppe gesucht werden, bei denen der Sauerstoff durch andere, vor allem einwerthige Radicale ersetzt ist <sup>2)</sup>. Dieser Nachweis ist für die Ketochloride dieser Ketone vom Typus



geglückt. Sie zeigen in zahlreichen Reactionen Parallelen zum Verhalten des Triphenylchlormethans und bieten eine weitere und zwar die durchschlagendste Stütze für das Vorgehen von Baeyer's, der beide Gruppen von Erscheinungen von vornherein im Zusammenhang betrachtete.

Das Di-cinnamenyl-dichlor-methan,



erhielt bereits v. Baeyer <sup>4)</sup> aus dem zugehörigen Keton, dem Dibenzalaceton, auf einem Umwege, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das rothe Bishydrochlorid in salzsäuregesättigter, ätherischer Lösung; das so dargestellte Product ist, wie wir uns über-

<sup>1)</sup> F. Straus, diese Berichte 37, 3277 [1904].    <sup>2)</sup> ebenda 3283.

<sup>3)</sup> Die gewählte Nomenclatur dieser Verbindungen und ihrer Umsetzungsproducte soll ihren Zusammenhang mit dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff,

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ ,  
dem Di-cinnamenyl-methan, zum Ausdruck bringen.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2996 [1901].

zeugten, sehr schwer zu reinigen. Die Beschaffung des zu einer eingehenden Untersuchung nothwendigen Materials wurde erst durch die Beobachtung ermöglicht, dass der Ersatz des Sauerstoffs durch Chlor fast momentan und spielend stattfindet, wenn man die berechnete Menge Pentachlorid auf die siedende Benzollösung des Ketons zur Einwirkung bringt; dadurch ist zugleich der Vortheil erreicht, das Reactionsproduct zu isoliren, ohne dass es irgendwie mit Wasser oder Eisessig in Berührung kommt<sup>1)</sup>. Die Reaction verläuft in gleicher Weise bei den *p*-dichlor- und *p*-dijod-substituirten Ketonen, die zu diesem Zwecke aus den entsprechenden Aldehyden nach bekannten Methoden dargestellt wurden, hauptsächlich um den Einfluss einer doppelten *p*-Substitution überhaupt gegenüber dem später zu besprechenden abweichenden Verhalten des *p,p*-Dianisalacetons festzustellen; ihre Derivate erwiesen sich dann weiterhin durch ihre höheren Schmelzpunkte ausserordentlich nützlich zur Aufklärung gewisser Umsetzungen, bei welchen das nichtsubstituirte Keton keine krystallisirten Körper lieferte.

Die Ausbeuten sind durchweg gute, wenn auch zuweilen von der Einhaltung subtiler Bedingungen stark beeinflusst, die bis in ihre letzten Details noch nicht erkannt wurden<sup>2)</sup>.

Die leichte Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf eine Ketongruppe — sie verläuft ziemlich rasch auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Selbsterwärmung — ist sehr auffallend und legt die Frage nahe, inwieweit hierfür die Constitution dieser Ketone von Bedeutung ist. Nach den vorliegenden, spärlichen Angaben in der Literatur reagiren ungesättigte Ketone der aliphatischen Reihe, wie Phoron und Mesityloxyd, schwerer<sup>3)</sup>. Dies führt zu der Vermuthung, dass hier die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe eine Rolle spielt, das Phosphorchlorid sich also primär in ähnlicher Weise addirt, wie das für Säuren und für Quecksilberchlorid<sup>4)</sup> nachgewiesen ist. Da diese Additionsproducte nur in der aromatischen Reihe bekannt sind<sup>5)</sup>, würde sich dadurch der Unterschied erklären. Experimentell — durch Darstellung eines solchen Additionsproductes, das secundär in das Chlorid übergeht — konnte diese Vermuthung bis jetzt nicht bestätigt werden, da bei tieferen Temperaturen Phosphorpentachlorid in organischen Lösungsmitteln zu schwer löslich ist, bei gewöhnlicher Temperatur aber die Reaction sofort unter Bildung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2996 [1901].

<sup>2)</sup> Ausführlicheres über diese eigenartigen Verhältnisse im experimentellen Theil.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 140, 298.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 3277 [1904].    <sup>5)</sup> ebenda S. 3283.

des Ketochlorids weiter verläuft. Wie weit sie in der Reihe der ungesättigten aromatischen Ketone, vor allem auch der der einfach ungesättigten, charakteristisch ist, wird untersucht.

v. Baeyer <sup>1)</sup> hat die Bildung des Ketochlorids aus dem rothen Salzsäure-Additionsproduct zu Speculationen über die Constitution dieses Letzteren verwerthet. Nach den mitgetheilten Beobachtungen ist jetzt aber noch eine andere Auffassung dieser Reaction in Betracht zu ziehen. Es ist nachgewiesen worden <sup>2)</sup>, dass in den gelben Lösungen, wie sie beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Aetherlösung des Ketons sich bilden, ein Gleichgewicht

Keton + Salzsäure  $\rightleftharpoons$  gelbes, labiles Monohydrochlorid besteht; bei genügender Concentration der Salzsäure wird dieses als schwer lösliches, rothes Bishydrochlorid theilweise ausgefällt und kann durch Aetherzusatz wieder in Lösung gebracht werden. Es ist in der Lösung also stets freies Keton vorhanden; in dem Maasse, wie dieses unter der Einwirkung des Pentachlorids in das Ketochlorid übergeht, also dem Gleichgewicht entzogen wird, muss rothes Bishydrochlorid unter Dissociation in Keton, Salzsäure und gelbes Monohydrochlorid in Lösung gehen; die Reaction ist danach nur scheinbar dem rothen Bishydrochlorid eigenthümlich <sup>3)</sup>.

Die untersuchten Dicinnameryl-dichlor-methane besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; sie sind in reinem Zustand vollkommen farblos; da in ihnen das System gekreuzter Doppelbindungen, das bei den gelben Ketonen als Träger der Farbe betrachtet werden muss, unterbrochen ist, fügen sich beide Körperklassen vollkommen den allgemeinen Erfahrungssätzen über den Zusammenhang zwischen Constitution und Farbe.

Für die nähere Untersuchung der Chloride kommen im wesentlichen zwei Klassen von Reactionen in Betracht: Zunächst Additionen an die Kohlenstoffdoppelbindungen. Hier fällt auf, dass unter nor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 583 [1905].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3280 [1904].

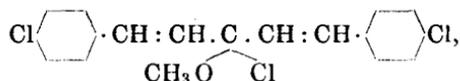
<sup>3)</sup> Wir haben uns überzeugt, dass unter genau den gleichen Erscheinungen Phosphorpentachlorid auf die rothe Quecksilberchlorid-Salzsäure-Verbindung des Ketons (diese Berichte 37, 3278 [1904]) unter Bildung des Ketochlorids einwirkt. Dies musste erwartet werden, nachdem der Eine von uns völlige Analogie in der Rolle des zweiten Moleküls Salzsäure und der Metallchloridmoleküle in diesen rothen Doppelverbindungen nachgewiesen hat.

Die als Nebenproduct stets auftretende rothe Phosphorpentachlorid-Salzsäure-Doppelverbindung des Ketons dürfte deshalb von Pentachlorid so schwer angegriffen werden, weil ihre eine Componente in Aether sehr schwer löslich, der in der Lösung dissociirt enthaltene Antheil demnach sehr gering sein wird.

malen Bedingungen, d. h. in Lösung, selbst in directer Sonne nur ein Molekül Chlor oder Brom aufgenommen wird, trotzdem die Ketone normaler Weise Tetrabromide bilden und Dibromide nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln gefasst werden können <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>.

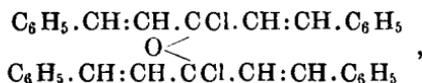
Wichtiger sind die Umsetzungen, bei denen die Gruppe .CCl<sub>2</sub>. theilhaftig ist.

Baeyer erwähnt bereits, dass das Chlorid des Dibenzalacetons mit allen möglichen Substanzen sehr energisch reagire. Diese leichte Umsetzbarkeit zeigt aber nur eines der beiden Chloratome, dem dadurch eine besondere Rolle im Molekül zufällt. Wird das Chlorid mit kaltem Methylalkohol übergossen, so ergiebt die sofort vorgenommene Titration die für den Austritt eines Moleküls berechnete Menge freie Salzsäure; das demnach zu erwartende Reactionsproduct, entstanden durch Ersatz eines Chloratoms gegen Methoxyl, krystallisirt in der Reihe des *p,p*-Dichlorketons und muss als Methyläther des Di-*p*-chlorcinnameryl-chlor-carbinols,



bezeichnet werden. Reactionsverlauf und Eigenschaften der hierbei aus dem im Kern nichtsubstituirtten Chlorid entstehenden Oele lassen keinen Zweifel, dass auch hier die Umsetzung analog erfolgt.

Nach diesem Schema und mit ähnlicher Leichtigkeit findet allgemein die Einwirkung hydroxylhaltiger Körper statt. So löst Eisessig die Chloride unter Salzsäureentwicklung momentan zunächst farblos auf. Schütteln mit Wasser erzeugt aus dem Dibenzalacetonechlorid ein Gemenge zweier Körper, die nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als die Aether der zugehörigen Carbinole <sup>3)</sup>,



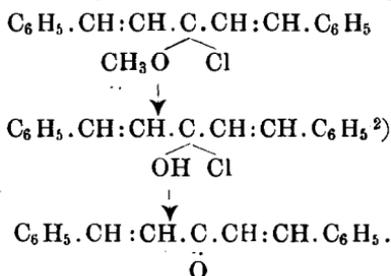
aufzufassen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1497 [1903].

<sup>2)</sup> Die Erschwerung des Eintritts weiterer Halogenatome durch bereits vorhandenes Halogen ist häufig beobachtet worden. Es handelt sich aber hierbei meist um Körper, bei denen bereits Halogen an den die ungesättigte Bindung tragenden Kohlenstoffatomen sich befindet. (Vergl. dazu Biltz, Ann. d. Chem. 296, 263; Straus, Ann. d. Chem. 342, 197.)

<sup>3)</sup> Ueber die Möglichkeit ihrer secundären Bildung aus primär entstehendem Carbinol vergl. exper. Theil.

Ein directer Austausch auch des zweiten Chloratoms, nachdem das erste durch Methoxyl<sup>1)</sup> oder Acetoxyl ersetzt ist, findet viel schwerer statt; im Gegentheil ist seine Reactionsfähigkeit gegen die Norm herabgesetzt. So kann der oben beschriebene Methyläther ohne Veränderung mit Eisessig, Methylalkohol, selbst alkoholischem Silbernitrat und Natriummethylat gekocht werden; die Einwirkung dieses Reagens im Ueberschuss bietet sogar die beste Darstellungsmethode. Eine weitere leichte Umsetzung tritt nur ein bei Gegenwart freier Mineralsäure und führt zu den entsprechenden Ketonen. Sie ist nach dem Vorausgehenden aber unzweifelhaft als secundäre Salzsäureabspaltung aus primär durch Verseifung entstandenem Carbinol aufzufassen, da ihre Geschwindigkeit zudem der Säuremenge proportional ist:



Graduelle Unterschiede in der Reactionsfähigkeit am gleichen Kohlenstoff gebundener Halogenatome, wo also die Anwesenheit des zweiten Halogenatoms eine bedingende Rolle spielt, sind häufiger beobachtet<sup>3)</sup>. Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der hier die Umsetzungen erfolgen; sie erinnert an das Verhalten echter Säurechloride

<sup>1)</sup> Nur die erwähnten Anhydride reagiren noch mit Eisessig in der Hitze unter weiterer Salzsäureabspaltung in anscheinend complicirter Weise. Jedenfalls sind sie weit beständiger als die Ketchloride selbst.

Die Einwirkung siedenden Eisessigs auf das zuerst unter Austritt von einem Molekül Salzsäure entstandene Umsetzungsproduct, offenbar das Acetat des Carbinols, dürfte ebenfalls als primäre Verseifung aufzufassen sein (cf. später).

<sup>2)</sup> Versuche zur Darstellung dieses Körpers, der auch durch seine Beziehung zu den Salzsäure-Additionsproducten des Ketons Interesse verdient, werden in Angriff genommen (vergl. Baeyer, diese Berichte 38, 582 [1905]). Aus obigen Beobachtungen geht auch hervor, dass die von Baeyer vorgeschlagene und auch anfangs in dieser Arbeit verwendete Verseifungsmethode durch Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat weniger glatte Resultate liefert, als die Einwirkung von Eisessig allein (cf. exper. Theil).

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. die Reactionen der Tetrahalogenmethane (Nef, Ann. d. Chem. 298, 366 und 308, 329), die Reduction des Chlorobenzils,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (diese Berichte 17, 1161 [1884]).

und wird selbst beim Triphenylchlormethan nicht erreicht, das nach Gomberg<sup>1)</sup> z. B. mit Eisessig in der Kälte nur sehr wenig Salzsäure abspaltet<sup>2)</sup>.

Dieses typische Chloratom der Ketochloride giebt noch zu einer anderen Gruppe auffallender Reactionen Veranlassung. Eine prachtvolle violettrothe Farbreaction des Dibenzalacetonechlorids mit concentrirter Schwefelsäure wurde von dem Einen von uns bereits beschrieben; wir fanden, dass hierbei Salzsäure austritt; sie beruht auf der Bildung eines violetten, noch chlorhaltigen Sulfats, das zwar in krystallisirter, nicht aber in analysenreiner Form bis jetzt erhalten wurde<sup>3)</sup>. Dieses eine Chloratom vermittelt die Vereinigung der Substanz mit einem Molekül Zinntetrachlorid zu einer ebenso gefärbten Doppelverbindung. Die gleiche Farbe zeigen Lösungen der Ketochloride in stark ionisirendem flüssigem Schwefeldioxyd. Die in diesem Lösungsmittel gemessene Leitfähigkeit ist etwa zehn Mal kleiner, als die von Walden<sup>4)</sup> für das Triphenylmethylchlorid beobachtete. Damit stimmt überein, dass z. B. Benzonitril, Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid farblos lösen<sup>5)</sup>:

Es existiren also die an und für sich farblosen Dicinnameryl-dichlormethane, wie das Triphenylchlormethan, in einer zweiten, gefärbten Form; wir schliessen uns in ihrer Formulirung der Auffassung v. Baeyer's an<sup>6)</sup>, der zufolge die Isomerie durch eine Aenderung in der Bindungsart des einen Chloratoms zu Stande kommt:



und



<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 379 [1903].

<sup>2)</sup> Von diesen Umsetzungsproducten scheint sich auch ein Weg zu bieten, um zum Dicinnamethylmethan selber zu gelangen (vergl. dahingehende Beobachtungen im exper. Theil). Ein directer Austausch der Chloratome in den Ketochloriden gegen Wasserstoff ist bis jetzt nicht geglückt, vor allem weil man in der Auswahl der anwendbaren Reducionsmittel ausserordentlich beschränkt ist.

<sup>3)</sup> Seine Reindarstellung, die an dem Fehlen eines nicht hydroxyihaltigen organischen Lösungsmittels für concentrirte Schwefelsäure scheiterte, dürfte durch die inzwischen gemachte Beobachtung ermöglicht werden, dass aus Lösungen beider Componenten in flüssigem Schwefeldioxyd das Sulfat unlöslich ausfällt.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 2023 [1902].

<sup>5)</sup> Ueber gefärbte Lösungen des Triphenylchlormethans in diesen Lösungsmitteln vergl. Gomberg.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 38, 569 [1905].

Bei allen untersuchten Ketochloriden sind die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure, in flüssigem Schwefeldioxyd, die Zinntetrachlorid-Doppelverbindungen und ihre Lösungen in Nitrobenzol gleich, aber in einer durch Kernsubstitution in der Nuance sehr stark beeinflussten Weise gefärbt. Die Lösungen zeigen prachtvollen Dichroismus.

Dibenzalacetoneketochlorid	blauviolett, blauroth fluorescirend.
<i>p</i> -Dichlorketochlorid	indigblau, blutroth fluorescirend.
<i>p</i> Dijodketochlorid	grünblau, grün fluorescirend.

Analoge Beobachtungen machte Gomberg<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Metallen auf im Kern substituirte Triphenylchlormethane.

Eine zweite Klasse gefärbter Metallsalzdoppelverbindungen scheint in den Additionsproducten der Ketochloride mit Quecksilberchlorid vorzuliegen; sie lösen sich, offenbar unter Dissociation in die Componenten, farblos in Aether auf und krystallisiren gefärbt aus der farblosen, concentrirten Lösung. Nach der beim Dibenzalacetoneketochlorid festgestellten Zusammensetzung werden 4 Moleküle des Metallsalzes aufgenommen; sie werden vielleicht am besten nach Werner als Coordinationsverbindungen analog den Kobaltammoniaksalzen aufgefasst.

Die hier für die blaue Verbindungsreihe angenommene Formulirung ist von Baeyer<sup>2)</sup> hypothetischen, gelben Salzsäureadditionsproducten der Ketochloride zugeschrieben worden, auf deren Bildung er die von ihm beobachtete Gelbfärbung mit Salzsäure zurückführt. Mit allen Vorsichtsmaassregeln durchgeführte Versuche ergaben, dass weder das trockne Dibenzalacetonechlorid, noch seine Lösungen in nicht-hydroxylhaltigen Lösungsmitteln diese Reaction zeigen; die Gelbfärbung tritt erst auf Zusatz von Alkohol oder Eisessig ein; nach dem früher Mitgetheilten beruht sie auf der Bildung von Keton, das durch Verseifung der primär gebildeten Umsetzungsproducte des Ketochlorids durch die freie Säure entsteht. Ihr Auftreten in ätherischer Lösung ist darauf zurückzuführen, dass wir in Salzsäure-gesättigtem Aether — erst, wenn das Einleiten so lange fortgesetzt wird, tritt die Färbung auf — eine partielle Spaltung in Alkohol und Chloräthyl anzunehmen haben; thatsächlich hinterbleibt beim Verdunsten solcher gelb gefärbten Aetherlösungen im Salzsäurestrom die Hauptmenge des Chlorids farblos, neben geringen Mengen gelber Verunreinigungen.

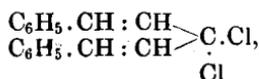
<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1626 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 582 [1905]

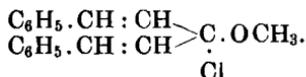


chlormethan in Parallele zu stellen. Es liegt daher nahe zu versuchen, ob sich bei den Ketochloriden nicht die für die Existenz dem Triphenylmethyl analoger Verbindungen notwendigen Bedingungen wiederfinden. Einige Beobachtungen erinnern stark an die dort beobachteten Reactionen. So färbt sich eine Benzollösung des Dibenzalacetoneketochlorids momentan mit metallischem Quecksilber leuchtend gelb und bildet Kalomel; sie scheidet nicht nur aus Jodwasserstoffsäure, sondern selbst aus Jodkalium Jod aus. Diese Versuche werden fortgesetzt.

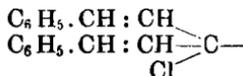
Neuerdings<sup>1)</sup> suchte Werner der Frage nach dem Grund der grossen Reactionsfähigkeit des Halogenatoms in den Triphenylhalogenmethanen näher zu kommen, indem er prüfte, wie diese Eigenschaft sich bei einem Ersatz der Phenylgruppen durch andere negative Reste ändert. Werden die Dicinnamenyldichlormethane von diesem Standpunkt aus betrachtet,



so ist zunächst eine der Phenylgruppen durch Chlor substituiert. Der entscheidende Einfluss der specifischen Natur dieses Substituenten ergibt sich aus dem Verhalten der beschriebenen Umsetzungsproducte gegen Methylalkohol:



Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit der für die entsprechenden Chloride charakteristischen Farbe ohne Entwicklung von Salzsäure; ihre Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist farblos. Nach dem Austausch des einen Chloratoms geht also die typische Function nicht auf das zweite Chloratom über, sondern die Eigenschaften finden sich bei der Methoxylgruppe wieder, die, als Methylalkohol austretend, Veranlassung zur Bildung der violetten Sulfate, nicht aber, als Ion  $\text{OCH}_3$  abdissoziirend, zur Bildung gefärbter Lösungen geben kann. Nur bei dem Rest



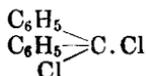
kann die Bindung eines weiteren Atoms in einer Weise erfolgen, die die Existenz der beiden Formenreihen ermöglicht.

Ein principieller Unterschied zwischen Phenyl- und Cinnamyl-Rest besteht nicht; es ist eine allgemeine Erfahrung, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1282 [1906].

sich bei conjugirten Systemen doppelt gebundener Kohlenstoffatome die Einflüsse an den Enden der Kette concentriren; die Phenylgruppen werden ihren specifischen Einfluss auf das centrale Kohlenstoffatom also indirect zur Geltung bringen. In den Halogen-Additionsproducten der Ketochloride ist das eine conjugirte System unterbrochen, die Wirkung einer Phenylgruppe also auf das centrale Kohlenstoffatom ausgeschaltet. Die Körper färben sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure und zeigen nicht mehr die leichte Reactionsfähigkeit mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

Die graduellen Unterschiede giebt ein Vergleich mit dem Benzophenonchlorid:



Wir konnten die Angabe Gomberg's<sup>1)</sup> über eine wenn auch geringe Leitfähigkeit dieses Körpers in flüssigem Schwefeldioxyd bestätigen; diese Lösungen sind, wie sicher nachgewiesen wurde, deutlich, wenn auch schwach, gelb gefärbt. Das Chlorid löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung zunächst mit leuchtend gelber Farbe<sup>2)</sup>, die erst allmählich verschwindet; die farblos gewordene Lösung enthält Benzophenon. Eine rothe Doppelverbindung mit Zinntetrachlorid erwähnt Gomberg<sup>3)</sup>. Mit Methylalkohol in der Kälte werden aber sofort beide Chloratome umgesetzt und das bekannte Dimethoxydiphenylmethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , gebildet, das sich farblos in concentrirter Schwefelsäure löst. Ersatz von Phenyl durch Cinnamenyl hat also neben der enormen Vertiefung der Farbe von gelb nach blau auch eine Verstärkung der »basischen Eigenschaften« des substituirten Methylrestes zur Folge<sup>4)</sup>; die Diffe-

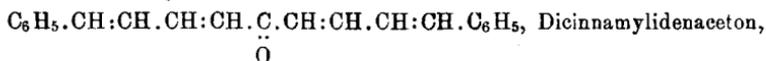
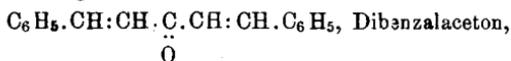
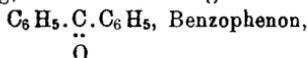
<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2405 [1902].

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich ist in die gleiche Gruppe von Erscheinungen auch die zuerst von Nef (Ann. d. Chem. 298, 241) erwähnte Färbung des Benzhydrols,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , seiner Aether und Ester mit concentrirter Schwefelsäure

OH  
einzureihen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1837 [1902].

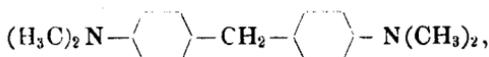
<sup>4)</sup> In dem Einfluss auf die Gruppe C:O zeigt sich die analoge Erscheinung, wie aus dem Vergleich der drei Ketone,



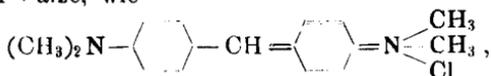
folgt.

renzung in dem Verhalten der beiden Halogenatome tritt jetzt erst klar zu Tage. Dass die Einflüsse in beiden Richtungen aber, wie schon Baeyer erkannte, nicht auch nach der quantitativen Seite parallel verlaufen, ergibt ein Vergleich der gelben Lösungen des Triphenylmethylchlorids mit den violetten der Ketochloride.

Wird daran festgehalten, dass der Eintritt der Cinnamylgruppe für Phenyl einen principiellen Unterschied nicht bedingt, so sind die Dicinnamyl dichlormethane mit den beschriebenen Reactionen in der Reihe der stickstoffhaltigen Farbstoffe gewissen Erscheinungen anzugliedern, die bei Derivaten des Tetramethyldiamidodiphenylmethans,

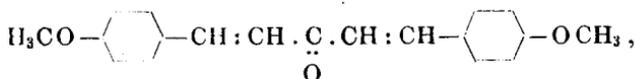


beobachtet sind. Hierher gehört z. B. das blaue Ketochlorid des entsprechenden Ketons, die Blaufärbung des Carbinols mit Säuren, Auftreten blauer Lösungen bei der sauren Oxydation des Kohlenwasserstoffs selbst u. a. Für die bisher gebräuchliche Erklärung durch Bildung chinoider Salze, wie



können daraus die gleichen Schlüsse gezogen werden, wie dies von Baeyer für die Constitution der Farbsalze der Triphenylmethanfarbstoffe aus dem Verhalten des Triphenylchlormethans geschehen ist.

Früher wurde bereits erwähnt, dass sich das Dianisalaceton,



in seinem Verhalten gegenüber Phosphorpentachlorid von den anderen *p*-disubstituirten Ketonen, soweit sie untersucht wurden, auffallend unterscheidet; das Chlorid wurde bis jetzt nur als prachtvolle, grüne Doppelverbindung mit einem Molekül Phosphorpentachlorid isolirt, die sich auffallend leicht, schon in der Kälte, momentan und quantitativ bildet<sup>1)</sup>. Die Fähigkeit zur Bildung analoger Doppelverbindungen geht den anderen Ketochloriden ab<sup>2)</sup>. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau; es existirt hier also eine zweite Reihe von Doppelverbindungen von abweichender Farbe. Die besondere Bedeutung, welche dem Eintritt von Methoxylgruppen in diesem ganzen Complex von Erscheinungen zukommt, geht aus zahlreichen Beob-

<sup>1)</sup> Ueber eine merkwürdige, noch unaufgeklärte weitere Umwandlung, die zu einem um 2 Chloratome reicheren Körper führt wie es die Formel des Ketochlorids verlangt, vergl. den experimentellen Theil.

<sup>2)</sup> Ueber Grünfärbung des 2.5-Dimethoxybenzophenonchlorids mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid vergl. Ann. d. Chem. 344, 52.

achtungen Baeyer's hervor; sie wurde bisher als eine Steigerung in quantitativer Richtung, bedingt durch den »basischen Charakter« der Methoxylgruppe, aufgefasst<sup>1)</sup>. Man wird zur Vermuthung gedrängt, als existirten hier auch gefärbte Derivate von echt chinoïdem Typus. Es hinge also von der Natur der eingeführten Substituenten in jedem Falle ab, ob das abdissoziirende Ion in der Bindungssphäre des centralen Kohlenstoffatoms bleibt, also Verbindungen von Carboniumtypus entstehen, oder in die Bindungssphäre der substituierenden Gruppe tritt unter Umlagerung des Moleküls zu einem echten Chinoïd. Dem ersten Typus, für den das Potenzgesetz<sup>2)</sup> gilt, entsprechen u. a. die gefärbten Derivate des Triphenylchlormethans und seiner Halogensubstitutionsproducte; die stickstoffhaltigen Farbstoffe sind echte Chinoïde. Die Methoxylgruppe, eine Mittelstellung einnehmend, kann Veranlassung zur Bildung beider Reihen von gefärbten Derivaten geben. Die Frage lässt sich vielleicht an der Hand der beschriebenen Beobachtungen entscheiden; damit wäre zugleich die Lösung gefunden, warum sich einer einheitlichen Durchführung jeder der beiden Auffassungen, die sich heute bekämpfen, solche Schwierigkeiten entgegenstellen.

#### Experimentelles.

Dicinnameryl-dichlor-methan (Ketochlorid des Dibenzalacetons),  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CCl_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

Die kochende Lösung von 20 g Dibenzalacetone<sup>3)</sup> in 100 ccm Benzol wird vom Wasserbade entfernt und 18 g (= 1 Mol.) fein ge-

<sup>1)</sup> Wir haben beim Dianisalacetone selbst einige Beobachtungen gemacht, die sich vielleicht für diese Frage werthvoll erweisen werden. Während Dibenzalacetone und seine *p,p* Halogensubstitutionsproducte sich in Eisessig mit genau dem gleichen Farbton wie in anderen Lösungsmitteln lösen, ist eine Eisessiglösung des Dianisalketons intensiv gelb und fluorescirt roth. Ebenso löst sich das Keton in flüssigem Schwefeldioxyd tief orangefarben auf, im Gegensatz zu den anderen Ketonen, die auch hier keine Farbänderung zeigen; beim Abdunsten hinterbleibt das Keton als röthliche Krystallmasse, die sich gegen 120° plötzlich gelb färbt und den reinen Schmelzpunkt des gewöhnlichen Ketonen zeigt. Die Erscheinungen werden weiter verfolgt; vor allem soll die Leitfähigkeit dieser Lösungen untersucht, auch das Tetramethyldiamidodibenzalacetone (vergl. diese Berichte 35, 3575 [1902]) mit herangezogen werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3019 [1902].

<sup>3)</sup> Zur Darstellung grösserer Mengen des Ketonen ist es nicht nöthig, in den von Claisen (Ann. d. Chem. 223, 141) angegebenen grossen Verdünnungen zu arbeiten. Wir lösten 150 g Benzalacetone und 105 g Benzaldehyd in 900 g Alkohol + 600 ccm Wasser und condensirten mit 180 g 10-procentiger Natronlauge. Das getrocknete Rohproduct wird aus Essigester umkrystallisirt.

pulvertes Phosphorpentachlorid in drei Portionen eingetragen; peinlichste Trockenheit von Material und Gefässen ist wesentlich. Die Flüssigkeit siedet, besonders bei Zugabe der beiden ersten Portionen heftig auf; die zuerst rothgelbe Farbe schlägt in ein röthliches oder gelbliches Braun um (cf. unten). Zum Schluss wird kurze Zeit erhitzt, bis die letzten Reste des Pentachlorids gelöst sind, dann rasch in Eis abgekühlt und Benzol + Phosphoroxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand erstarrt zu einem braunen Krystallkuchen; er wird zur Entfernung von Phosphorchloriden in 50 ccm Ligroin (Sdp. 70—100) kochend gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in braunen Blättern (Kühlung mit Eis ist nicht rätlich). In diesem Zustand ist das Chlorid einigermaassen haltbar. Zur weiteren Reinigung wird es zunächst einmal aus absolutem Aether krystallisirt (50 g geben aus 90 ccm beim Kühlen in Kältemischung und Verarbeiten der ersten Lauge etwa 40 g eines noch bräunlichen, aber haltbaren und zu den meisten Versuchen brauchbaren Präparates. Schmp.  $72-74^{\circ}$ ); es wird in warmem Benzol gelöst; nach Zusatz des gleichen Volumens Petroläther scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen einer röthlichen Verunreinigung in Flocken ab; die davon filtrirte Lösung wird einige Minuten mit trockner Thierkohle gekocht und im Vacuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand krystallisirt jetzt aus Ligroin oder absolutem Aether in grossen, silberglänzenden Blättern, die sich häufig zu Warzen anordnen. Schmp.  $77^{\circ}$ . Das trockne, reine Chlorid erstarrt wenige Grade unter seinem Schmelzpunkt<sup>1)</sup>. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, schwerer in Aether, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther.

0.1987 g Sbst.: 0.1985 g AgCl.

$C_{17}H_{14}Cl_2$ . Ber. Cl 24.56. Gef. Cl 24.71.

Die Ausbeute an rohem, einmal aus Ligroin krystallisirtem Chlorid schwankte zwischen 55 und 85 pCt. vom angewandten Keton bei den einzelnen Operationen; trotz zahlreicher Versuche war die Ursache nicht zu ermitteln.

Wechsel des Lösungsmittels (Chloroform oder Schwefelkohlenstoff statt Benzol) oder das Arbeiten in kleineren Portionen boten keine Vortheile. Auch das Licht scheint ohne Einfluss; eine Rolle spielt dagegen die Qualität des verwendeten Phosphorpentachlorids<sup>2)</sup>. Bei gut verlaufener Operation ist die Lösung durchsichtig und hell röthlichbraun; die schlechten Ausbeuten fallen mit einer mehr oder weniger dunklen gelbbraunen Farbe zusammen; dieser

<sup>1)</sup> cf. dagegen Baeyer, diese Berichte 34, 2696 [1901].

<sup>2)</sup> Aehnliche Beobachtungen machte im hiesigen Institut Hr. Dr. Staudinger bei der Chlorirung der Diphenylenglykolsäure. (Privatmittheilung.)

Farbumschlag tritt häufig erst nach beendeter Chlorirung plötzlich ein. Während oft bei vier hintereinander durchgeführten Operationen die Ausbeuten innerhalb eines Grammes übereinstimmen, gaben umgekehrt mit den gleichen Materialien, neben einander in scheinbar absolut gleicher Weise ausgeführte Chlorirungen Schwankungen im obigen Betrage.

Durchweg schlecht verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

Wird das Keton mit Benzol und Phosphorpentachlorid in den oben angegebenen Mengenverhältnissen in der Kälte geschüttelt, so ist bei Verwendung von 10 g Keton in 5' alles in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei auf ca. 30°. Nur bei einem derartig durchgeführten Versuch liessen sich auf die übliche Art 4 g sehr dunkles Ketchlorid isoliren (aus Aether krystallisirt, Schmp. 73—74°). Meist hinterbleiben dunkle Schmierer, wie sie beim Arbeiten in der Hitze nie beobachtet wurden. Der Versuch wurde mit dem gleichen Erfolg und unter Verwendung von Materialien, die in der Wärme gute Ausbeuten gaben, öfters wiederholt.

Das Chlorid addirt ein Molekül Chlor oder Brom.

Dichlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

2 g Ketchlorid, in 40 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, wurden mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Chlor in Chloroform versetzt, bis die Chlorfarbe auch bei längerem Stehen in directer Sonne bestehen blieb. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum hinterblieb ein weisser Körper. Radial angeordnete feine Nadelchen aus Benzol-Petroläther, oder Essigester. Schmp. 133° unter schwacher Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung.

0.1435 g Sbst.: 0.2266 g AgCl.

$C_{17}H_{14}Cl_4$ . Ber. Cl 39.44. Gef. Cl 39.07.

Dibromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CCl_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

2 g Ketchlorid, in 40 ccm Chloroform, entfärbten die für ein Molekül berechnete Menge Brom bei Kühlung in Kältemischung momentan. Weitere Entfärbung trat auch bei mehrstündigem Stehen in directer Sonne bei Zimmertemperatur nicht ein. Der nach Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum bleibende Rückstand wird mit Petroläther ausgekocht und aus Benzol-Petroläther umkrystallisirt. Feine, farblose Prismen. Schmp. 153° (Zers.). Keine Färbung mit concentrirter Schwefelsäure.

0.1631 g Sbst.: 0.2402 g AgCl + AgBr = 0.1569 g Ag met.

$C_{17}H_{14}Cl_2Br_2$ . Ber. Br 35.63, Cl 15.51.

Gef. » 35.28, » 16.02.

Salzsäure und Dicinnamendichlormethan.

Die Versuche sollten experimentelles Material zur Prüfung der Annahme v. Baeyer's liefern, dass die beobachtete Gelbfärbung des

Chlorids mit concentrirter Salzsäure auf die Bildung einer Doppelverbindung zurückzuführen sei <sup>1)</sup>.

Verwendet wurde reines, farbloses Chlorid. Die apparative Anordnung war so getroffen, dass zunächst der Apparat mit der eingefüllten Substanz neben Phosphorpentoxyd 24—48 Stunden unter Vacuum stand; das über Natrium stehende Lösungsmittel konnte, ohne zu öffnen, eingesaugt und durch ein T-Stück scharf getrocknete, gasförmige Salzsäure eingeleitet werden.

Das ungelöste Chlorid blieb in einer Salzsäureatmosphäre vollkommen farblos.

Die mit Salzsäuregas gesättigte Benzollösung ist vollkommen farblos (auch nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen). Auf Zusatz von Eisessig, rascher von absolutem Alkohol, tritt tiefgelbe Färbung auf.

Die Lösung in Aether bleibt zunächst farblos; erst wenn Sättigung eingetreten ist, färbt sie sich deutlich gelb. Die Farbe vertieft sich auf Zusatz von Alkohol.

Daraus folgt, dass die Gelbfärbung nur bei Gegenwart hydroxylhaltiger Körper eintritt, also den Umsetzungsproducten des Chlorids mit diesen zukommt.

#### Concentrirte Schwefelsäure und Dicinnamendichlor-methan.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorid unter Salzsäure-Entwicklung zunächst zu einer blauvioletten, rothviolett fluorescirenden Flüssigkeit; die Reaction ist sehr empfindlich. Bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, schlägt die Farbe in braunorange um; eine Bestimmung der abgespaltenen Salzsäure (cf. Gomberg, diese Berichte 35, 2400 [1902]) konnte daher nicht durchgeführt werden. Wird die rothviolette Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich ein grünlichweisser, amorpher Körper ab, der kein Keton ist. In Aether aufgenommen, hinterbleibt er beim Eindunsten in der Hauptmenge als Oel; daneben wurden geringe Mengen in Aether schwer löslicher Krystalle erhalten, die sich bei 119—120° stürmisch zersetzen. Das Sulfat wurde krystallisirt, wenn auch nicht in analysenreiner Form erhalten durch Behandeln von concentrirter Schwefelsäure mit einer Schwefelkohlenstofflösung überschüssigen Chlorids.

2 g concentrirter Schwefelsäure wurden mit einer Lösung von 3 g Chlorid in reinem Schwefelkohlenstoff übergossen; saugt man die sich entwickelnde Salzsäure von Zeit zu Zeit im Vacuum ab, so bewirkt man dadurch zugleich ein Durchmischen der beiden Flüssigkeiten. Die Schwefelsäure-Schicht erstarrt zu violetten, prachtvollen Krystallen, die enorm feuchtigkeitsempfindlich sind. Sie entwickeln nach einigem Stehen im Exsiccator von neuem Salzsäure, wohl

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2696 [1902]; 38, 582 [1905]; vergl. dazu den theoret. Theil.

unter der Einwirkung anhängender Schwefelsäure. Die Analyse eines kurze Zeit getrockneten Präparates ergab einen Gehalt von 5 pCt. Chlor und 55.7 pCt. Schwefelsäure (ber. für  $C_{17}H_{14}Cl.SO_4.H_2SO_4$ ) Cl 7.9 pCt.,  $H_2SO_4$  43.5 pCt.). Der Chlorgehalt ist jedenfalls zu hoch, als dass er auf eingeschlossenes Chlorid zurückzuführen sein könnte; offenbar wird zunächst nur ein Chlortom durch den Schwefelsäurerest ersetzt.

Die von Baeyer<sup>2)</sup> vorgeschlagene Verwendung von wasserfreiem Chloral als Lösungsmittel bei der Darstellung derartiger Sulfate erwies sich hier als ungeeignet, da das Chlorid sich anscheinend darin verändert. Neuerdings wurde in flüssigem Schwefeldioxyd ein beide Componenten lösendes Mittel gefunden, in welchem das Sulfat schwer löslich ist. Die Reindarstellung des Sulfats und damit der theoretisch bedeutsame exacte Nachweis seines Chlorgehalts wird nach dieser Methode versucht werden, sobald das Arbeiten mit Schwefeldioxyd nicht mehr durch die hohe Aussentemperatur derart erschwert ist.

Uebergiessen mit absolutem Aether zersetzt die violetten Krystalle sofort; die gelbbraune Aetherlösung gab neben einem chlorhaltigen Oel Dibenzalaceton (Schmp.  $111\frac{1}{2}$ — $112$ , Mischprobe).

#### Flüssiges Schwefeldioxyd und Dicinnamyl-dichlor-methan.

Flüssiges Schwefeldioxyd löst das Chlorid leicht zu einer gefärbten Flüssigkeit, die im Farbton genau mit der Lösung in concentrirter Schwefelsäure übereinstimmt.

Die Lösung zeigt eine immerhin beträchtliche Leitfähigkeit, wenn auch ihr Werth nicht die Grössenordnung der für das Triphenylchlor-methan in dem gleichen Lösungsmittel gefundenen erreicht.

$v$	$\mathcal{A}$
32.15 . . . . .	0.659
64.3 . . . . .	0.752
128.6 . . . . .	0.782

$t = 0^{\circ}$ ; die Leitfähigkeit des verwendeten Schwefeldioxyds ( $k = 3.10^{-6}$ ) ist bei obigen Werthen in Abzug gebracht. Eine zur Controlle ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmung von Triphenylchlor-methan (Schmp.  $102.5$ — $104^{\circ}$ ) ergab für  $v_{36.3} : \lambda$  10.0, für  $v_{72.6} : \mathcal{A}$  13.9. Das verwendete Gefäss zeigte gegenüber den von Walden<sup>3)</sup> und Gomberg<sup>4)</sup> vorgeschlagenen eine Abänderung; es trug am Boden einen schräg nach abwärts gerichteten Auslass mit Hahn und war von 10 zu 10 ccm kalibriert; die einzige Oeffnung war central; sie blieb nach dem Zugeben der Substanz fest mit der Vorrathsflasche des Lösungsmittels verbunden. So war es möglich, die Verdünnung in der gewöhnlichen Weise vorzunehmen und das immerhin lästige Zugeben neuer Substanz wurde vermieden. Die Elektroden waren eingeschmolzen; die Leitungsdrähte wurden von aussen zugeführt.

<sup>1)</sup> Vergl. die Sulfate der Triphenylcarbinole, diese Berichte 38, 1157 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1161 [1905].

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. organ. Chem. 30, 151. <sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 2044 [1904].

Verbindungen des Diccinnamenyl-dichlor-methans mit  
Metallchloriden.

1.  $C_{17}H_{14}Cl_2 + SnCl_4$ .

Die Lösung von 1 g Chlorid, in 10 ccm trockenem, alkoholfreiem Chloroform wurde in eine filtrirte Auflösung von 6 g Zinntetrachlorid in 25 ccm Chloroform gegeben (ber. für 2 Mol. = 1.8 g) Es beginnt sofort die Abscheidung violetter, bronceglänzender Krystallblättchen, die abgesaugt und zuerst mit Chloroform, dann mit Petroläther (Sdp. 40') gewaschen wurden. Sämmtliche Operationen müssen unter peinlichstem Ausschluss von Feuchtigkeit im geschlossenen Apparat ausgeführt werden.

I. 0.3758 g Sbst.: 0.1023 g  $SnO_2$  und 0.5692 g  $AgCl$ <sup>1)</sup>. — II. 0.3177 g Sbst.: 0.0862 g  $SnO_2$ .

$C_{17}H_{14}Cl_2 \cdot SnCl_4$ . Ber. Sn 21.63, Cl 38.73.  
Gef. » I. 21.45, II. 21.38, » 37.47.

Trotz des Ueberschusses an Metallchlorid hat also nur eines der beiden Chloratome reagirt.

Das trockne Salz raucht an der Luft. Schwer löslich in Chloroform. Lösung in durchfallendem Licht blau, in auffallendem Licht roth. Leicht löslich in Nitrobenzol, dem vortheilhaft etwas Zinnchlorid zugesetzt ist, mit der charakteristischen Färbung der Schwefelsäurelösung des Chlorids. Reinsten Aether zersetzt momentan; die gelbe Aetherlösung giebt mit concentrirter Schwefelsäure und mit Zinntetrachlorid in Nitrobenzol die Reactionen des Ketchlorids.

2.  $C_{17}H_{14}Cl_2 + 4HgCl_2$ .

Wird eine kalte Lösung von 4 g Quecksilberchlorid in 100 ccm absolutem Aether mit 2 g Chlorid in 25 ccm Aether versetzt, so scheiden sich aus der vollkommen farblos bleibenden Flüssigkeit violettbraune, aus feinen Nadeln bestehende, voluminöse Warzen ab. Sie werden unter Feuchtigkeitsabschluss filtrirt und mit Aether gewaschen.

0.7017 g Sbst.: 0.7303 g  $AgCl$ <sup>2)</sup>. — 0.7139 g Sbst.: 0.4760 g  $HgS$ .

$C_{17}H_{14}Cl_2 \cdot 4HgCl_2$ . Ber. Cl 25.85,  $Hg$  58.26.  
Gef. » 25.75, » 57.48.

<sup>1)</sup> Für Analyse I wurde die Substanz durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter zersetzt. das Zinn mit Salpetersäure gefällt und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Bei Analyse II wurde die Substanz mit Alkohol befeuchtet, salzsäurehaltiges Wasser zugegeben, von der organischen Substanz filtrirt und im Filtrat das Zinn als Dioxyd nach Löwendahl bestimmt.

<sup>2)</sup> Ueber die Ausführung der Analyse vergl. diese Berichte 37, 3284, Anmerkung 2.

Da die Lösung in Aether farblos ist, so ist die Verbindung offenbar in ihre Componenten zerfallen; beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die violette Doppelverbindung. Alkohol zersetzt momentan. Beim Verreiben mit concentrirter Kochsalzlösung lässt sich Keto-chlorid abscheiden.

### Einwirkung von Methylalkohol und Eisessig auf Dicinnamyl-dichlor-methan.

Die Erscheinungen sind ganz analog den bei den entsprechenden Derivaten des Di-*p*-chlorbenzylidenacetons beobachteten, wo krystallisirende Körper erhalten wurden (cf. später). Die Versuche waren theils vorher angestellt, theils wurden sie nachträglich als Parallelversuche durchgeführt. Sie bedürfen theilweise noch der Ergänzung.

Wird das Chlorid mit Methylalkohol übergossen, also in saurer Lösung gearbeitet, so ist von wesentlichem Einfluss die Menge des Alkohols, d. h. die Concentration der freien Säure. Der Austausch des einen Chloratoms findet fast momentan schon in der Kälte statt.

1. Das Chlorid wurde mit kaltem Methylalkohol übergossen, auf 100 ccm aufgefüllt, jeweils 25 ccm der Lösung in Wasser gegossen und nach Entfernung der öligen Fällung mit Aether die freie Säure titrimetrisch bestimmt. Die in Klammern beigesetzten Zahlen beziehen sich auf eine zweite Versuchsreihe, bei der das Chlorid mit 50 ccm kochendem Methylalkohol übergossen, sonst aber in gleicher Weise verfahren wurde.

Angewandte Substanz: 0.9836 g (0.9J44).

Zeit	ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH	Gef. Cl pCt.	Ber.:
5 Minuten . .	8.9 (9.4)	12.8 (13.4)	für 1 Cl =
4 Stunden . .	9.6 (10.1)	13.8 (14.4)	12.28 pCt.
21 » . .	10.8 (13.0)	15.6 (18.5)	für 2 Cl =
45 » . .	13.6 (15.6)	19.6 (22.3)	24.57 pCt.

2. Verfahren wie bei Versuch 1, nur wurde die gesammte Flüssigkeit sofort aufgearbeitet.

Menge des Methylalkohols: 13 ccm.

Zeit . . . . . : 15 Stunden.

Sbst.: 0.5147;  $\frac{n}{10}$ -NaOH: 36.5 ccm = 25.17 pCt. Cl.

Sbst.: 0.4712; » : 33 » = 24.86 » »

Die anfangs farblose Lösung war rein gelb geworden. Der Aetherauszug hinterliess etwas öliges Dibenzalacetone.

3. Wiederholung von Versuch 2 bei gleicher Methylalkoholmenge mit der doppelten Menge Chlorid.

Sbst.: 0.9865;  $\frac{n}{10}$ -NaOH: 66.5 ccm = 23.93 pCt. Cl.

Die Lösung war rothorange gefärbt; ein rother, krystallisirter Körper war abgeschieden. Die Entstehung dieses Körpers scheint an diese Concentrations-

verhältnisse gebunden zu sein; es gelang nicht, ihn umzukrystallisiren; er ist spielend löslich in Aether und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Unter siedendem Methylalkohol schmilzt er zu einem Oel. Dibenzalaceton kann also nicht vorliegen.

Mit Natriummethylat entsteht aus dem Chlorid ein farbloses Oel, das bis jetzt nicht krystallisirt erhalten wurde, in seinen Eigenschaften aber vollständig mit dem Umwandelungsproduct aus Di-*p*-dichlorcinnameryl-dichlor-methan übereinstimmt.

1 g Chlorid wurde, wie dort beschrieben, mit 0.099 g Natrium in 38 ccm Methylalkohol umgesetzt und aufgearbeitet (berechnet für 1 Atom = 0.08 g). Auch nach dem Erhitzen reagirte die Lösung alkalisch. Das Reactionsproduct ist ein gelbliches Oel, das sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Salzsäureentwicklung mit der für das Chlorid charakteristischen, violettrothen Farbe löst. Eisessig und Zinkstaub reducirt in der Wärme; Kochen mit Alkohol und Zinkstaub ist anscheinend ohne Einwirkung.

Ueberführung in Keton: Das Reactionsproduct aus 1 g Keton wurde in 20 ccm Methylalkohol heiss gelöst; Zusatz von 2 ccm methylalkoholischer Salzsäure bewirkte intensive Gelbfärbung. Nach 25 Minuten langem Kochen wurde eingekühlt; es krystallisirten 0.5 g Dibenzylidenaceton (Schmp 112°; Mischprobe, Schwefelsäurereaction): die Mutterlauge lieferte g<sup>l</sup>eichfalls Keton in weniger reinem Zustand (Schmp. 100—105° roh).

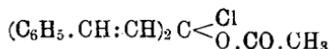
Ganz analog liegen die Verhältnisse für die Einwirkung von Eisessig:

1. Das Chlorid ging, mit 100 ccm Eisessig übergossen, rasch farblos in Lösung; nach dem Eingiessen in Wasser wurde in Aether aufgenommen, die Salzsäure quantitativ mit Wasser ausgeschüttelt und im aliquoten Theil mit Silbernitrat bestimmt.

0.987 g Sbst.: 0.497 g AgCl

Ber. 1 Cl 12.29. Gef. 1 Cl 12.45.

Es wird also momentan 1 Chlor ausgetauscht. Der mit Bicarbonat sorgfältig entsäuerte Aether hinterlässt ein farbloses Oel, in welchem offenbar ein Essigester des Carbinols:

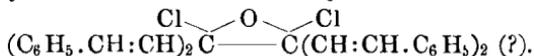


vorliegt. Bei langem Stehen im zugedickten Gefäss scheiden sich allmählich Krystalle der unten beschriebenen Carbinolanhydride aus; zugleich tritt der Geruch nach Essigsäure auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Salzsäure-Entwicklung violettroth mit der für das Ketochlorid charakteristischen Farbe. Eisessig löst in der Kälte farblos; erst beim Kochen tritt Salzsäure-Entwicklung und Gelbfärbung ein. Wird die farblose Eisessiglösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, so verschwindet die zuerst auftretende violette Färbung rasch und geht in ein reines Gelb über; die Lösung enthält reines Keton (Schmp. 109—110°).

Ist eine Lösung von 0.5 g Keton in 15 ccm Eisessig einige Stunden stehen geblieben, so hat sie sich intensiv gelb gefärbt. In gewöhnlicher Weise aufgearbeitet, giebt sie neben etwas Oel Dibenzalaceton, das, mit wenig Aether angerieben, sofort rein ist (Schmp. 110.5—111.5°).

Anhydride des Dicinnamyl-chlor-carbinols,



Zwei Körper dieser Zusammensetzung entstehen bei längerem Durchschütteln der Aetherlösung des Dicinnamyl-dichlor-methans mit Wasser.

3 g wurden in absolutem Aether gelöst und mit Wasser 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die wässrige Lösung verbrauchte zur Neutralisation 66.2 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge = 7.83 pCt. Chlor (ber. für 1 Atom = 12.28 pCt.). Der Aether hinterliess ein gelbes Oel, das beim Stehen mit wenig Aether 0.75 g farbloser Krystalle abschied. Die ätherische Mutterlauge, in gleicher Weise behandelt, ergab neuerdings 0.3 g Krystalle (Verbrauch an  $n_{10}$ -Natronlauge = 11.8 ccm), bei einer weiteren Wiederholung 0.1 g (Verbrauch an  $n_{10}$ -Natronlauge = 8.9 ccm). Gesammtmenge des abgespaltenen Chlors: 10.28 pCt.

Obwohl der Versuch nur ein angenähertes Bild giebt, folgt doch, dass auch hierbei nur ein Chloratom in Reaction tritt.

Um die zur Untersuchung des krystallinischen Körpers nöthigen Mengen zu gewinnen, habe ich bald die beim Umkrystallisiren des Ketchlorids erhaltenen ätherischen Mutterlaugen, bald direct das Rohproduct, wie es beim Chloriren des Dibenzylidenacetons gewonnen wird, der Behandlung mit Wasser unterworfen. Auffallend ist, dass die Krystalle trotz ihres hohen Schmelzpunkts nicht direct beim Abdestilliren des Aethers hinterbleiben; sie scheiden sich erst ab, wenn das ölige Reactionsproduct in wenig Aether aufgenommen wird und längere Zeit (12—36 Stunden) stehen bleibt. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, dass sie sich erst secundär, vielleicht durch Wasserabspaltung, bilden. Die Ausbeute beträgt ca. 40—45 pCt. des Chlorids.

Der übrige Theil des Reactionsproducts stellt ein noch chlorhaltiges Oel dar, das, mit Wasser behandelt, keine Krystalle mehr liefert. Eine Probe, in Schwefelkohlenstofflösung mit überschüssigem Brom behandelt, ergab eine kaum wägbare Menge von Dibenzalacetontetrabromid (Schmp. 208—209°, Zersetzung). Keton wird also bei der Reaction nur ganz untergeordnet gebildet.

Die Krystalle erweisen sich unter der Lupe als ein Gemenge zweier Körper, deren Trennung am besten auf mechanischem Wege gelingt.

Aus Benzol-Petroläther krystallisiren bei ruhigem Stehen grosse, harte, durchsichtige Prismen, theils einzeln, theils radial angeordnet, neben feinen, leichten, weichen Nadelchen; diese lassen sich theilweise von den schweren

Prismen abschlämmen; theils werden sie vortheilhaft mittels eines feinen Siebes getrennt, wobei die Nadelchen beim Verreiben mit einem Pinsel als elektrisches Pulver durchfallen. Durch öfteres Wiederholen dieser mechanischen Operationen mit den jeweils erneut umkrystallisirten Fractionen wurden schliesslich einheitliche Körper erhalten:

1. Prismen, die sich bei  $147^{\circ}$  stürmisch zersetzen, ohne vorher zu schmelzen; die Schmelze ist intensiv gelb.

0.1536 g Sbst.: 0.4413 g  $\text{CO}_2$ , 0.0699 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1547 g Sbst.: 0.0841 g  $\text{AgCl}$ . — 0.3495 g Sbst. in 17.6 g Benzol: Erniedrigung des Gefrierpunktes =  $0.192^{\circ}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{OCl}_2$ . Ber. C 78.01, H 5.35, Cl 13.58, M 523.

Gef. » 78.35, » 5.06, » 13.45, » 507.

2. Feine Nadelchen, die sich bei  $167\text{--}169^{\circ}$  zersetzen, ohne vorher zu schmelzen; die Schmelze ist gelb.

0.1725 g Sbst.: 0.4924 g  $\text{CO}_2$ , 0.0819 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1754 g Sbst.: 0.0958 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2435 g Sbst. in 17.6 g Benzol: Erniedrigung des Gefrierpunktes =  $0.135^{\circ}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{OCl}_2$ . Ber. C 78.01, H 5.35, Cl 13.58, M 523.

Gef. » 77.85, » 5.28, » 13.51, » 502.

Beide Körper zeigen also gleiche Molekulargrösse und elementare Zusammensetzung; in concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich langsam mit grüner Farbe und braunrother Fluorescenz. Verschieden ist dagegen ihr Verhalten gegenüber Eisessig in der Wärme.

2 g des 1 Körpers wurden mit 15 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Salzsäureentwicklung und Gelbfärbung geht zunächst alles in Lösung; bald beginnt die Abscheidung feiner Nadelchen aus der heissen Lösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Essigester behielten sie einen gelben Schimmer. Schmp.  $159\text{--}161^{\circ}$ . Die Analyse ergab für die Formel  $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{ClO}$  stimmende Zahlen, für die eine Deutung bis jetzt nicht gegeben werden kann.

(Ber. C 83.91, H 5.79, Cl 7.09.)  
(Gef. » 83.72, » 5.78, » 7.16.)

Körper 2 wird von Eisessig weit schwerer angegriffen. Er geht schliesslich ebenfalls unter Salzsäure-Entwicklung mit gelber Farbe in Lösung; die in der Hitze klar bleibende Flüssigkeit schied beim Erkalten ein Oel ab, das nicht krystallisirte.

Di-*p*-chlorbenzyliden-aceton,  $(\text{Cl} \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{CH}:\text{CH})_2 \text{CO}$ .

30 g *p*-Chlorbenzaldehyd<sup>1)</sup> und 5.5 g reines Aceton werden in 350 g Sprit gelöst und mit 120 ccm Wasser verdünnt. Nach Zusatz

<sup>1)</sup> Der technische *p*-Amidobenzaldehyd, der als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Halogenbenzaldehyde diente, enthält als Verunreinigung nicht unbeträchtliche Mengen *p*-Toluidin. Die Aldehyde müssen über die Bisulfid-Verbindung von den daraus entstandenen Halogentoluolen befreit werden.

von 55 g 10-procentiger Natronlauge beginnt rasch die Abscheidung des Ketons in gelben Krystallen. Prachtvolle, gelbe Blättchen aus Essigester. Schmp. 193°.

0.1672 g Sbst.: 0.4128 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 0.1578 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>O. Ber. C 67.33, H 3.69, Cl 23.43.

Gef. » 67.33, » 3.86, » 23.78.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange, läuft roth-orange ab und fluorescirt röthlich; die Eisessiglösung wird auf Zusatz von Schwefelsäure tiefgelb (Dibenzylidenaceton: mit Schwefelsäure orange, gelb ablaufend; Eisessiglösung mit Schwefelsäure: grünstichig gelb). Schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit schwach gelber Farbe (keine Farbvertiefung gegenüber einer Aetherlösung des Ketons).

Di-*p*-chlorcinnamenyl-dichlor-methan  
(Ketochlorid des Di-*p*-chlorbenzyliden-acetons),



10 g Keton werden in 100 ccm Benzol nach dem für das Dibenzylidenaceton angegebenen Verfahren und unter Einhaltung der gleichen Vorsichtsmaassregeln mit 7.2 g Phosphorpentachlorid (1 Mol. = 6.88 g) chlorirt. Völlige Lösung des Ketons tritt erst nach Zugabe der ersten Portion Pentachlorid ein. Die rein gelbe Benzollösung wird zunächst braun, dann rein smaragdgrün. Das Chlorid hinterbleibt meist als bräunliches Oel, das häufig spontan erstarrt. Vortheilhaft löst man aber das rohe Reactionsproduct in absolutem Aether und saugt das Lösungsmittel langsam ab; der jetzt feste Rückstand wird in einer Reibschale mit Ligroin verrieben und bildet ein weisses Krystallpulver, das bei Feuchtigkeitsausschluss in dieser Form haltbar ist (Schmp. 94—96°). Dicke, farblose, radial angeordnete Prismen aus Aether. Schmp. 102—103°. Wiedererstarren der geschmolzenen Masse wurde nicht beobachtet. Aus Benzol-Petroläther zu Warzen vereinigte Blättchen.

0.2219 g Sbst.: 0.4623 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O. — 0.2068 g Sbst.: 0.3314 g AgCl<sup>1)</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 56.98, H 3.35, Cl 39.67.

Gef. » 56.82, » 3.37, » 39.64.

Auch hier zeigt sich ein ähnliches Schwanken der Ausbeute (50—75 pCt. an Rohproduct), nur drückt sich der Verlauf der Chlorirung nicht so deutlich in der Farbe der Reactionsflüssigkeit aus.

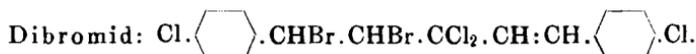
<sup>1)</sup> Das analysirte Präparat schmolz bei 95—96°; erst durch Krystallisation aus Aether ging der Schmelzpunkt weiter in die Höhe.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper unter Salzsäureentwicklung mit rein indigoblaue Farbe und prachtvoll blutrother Fluorescenz. Beide Farbentöne zeigen also gegenüber der Lösung des im Kern nicht substituirten Chlorids eine Vertiefung.

Die Farbe der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd correspondirt auch hier vollkommen mit dem Farbton der Schwefelsäurelösung. Das Chlorid ist deutlich schwerer löslich als das nicht substituirte Keto-chlorid.

#### Ueberführung in Keton<sup>1)</sup>.

0.4 g Chlorid wurden mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Eisessig übergossen, 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und stehen gelassen. Es schieden sich 0.2 g gelber Krystalle aus, die durch Wasser von etwas Chlorkalium getrennt und nach dem Umkrystallisiren aus Essigester durch Schmelzpunkt (191—193<sup>0</sup>), Mischprobe und Farbreaction mit concentrirter Schwefelsäure als Keton identificirt wurden. Aus der Eisessig-Mutterlauge konnten noch weitere 0.1 g Keton isolirt werden. Es hat also eine ziemlich glatte Verseifung stattgefunden.



2 g Chlorid wurden, wie oben für das entsprechende Derivat des Dibenzylidenacetons angegeben, mit 0.3 ccm Brom (1 Mol. = 0.28 ccm) bromirt. Zum Schluss blieb schwache Bromfarbe bestehen. Der nach Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum bleibende feste Rückstand wird mit Ligröin angerieben. Farblose, zu Warzen vereinigte, feine Nadeln aus Benzol-Petroläther. Schmp. 124—125<sup>0</sup>.

0.1529 g Subst. (mit Kalk geglüht)<sup>2)</sup>: 0.2848 g AgCl + AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Br}_2$ . Ber. AgCl + AgBr 0.2804 g.

Das Bromid färbt sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure. Bei Verwendung der doppelten Menge Brom (0.6 ccm = 2 Mol.) blieb die Bromfarbe nach Zugabe der Hälfte bestehen. Entfärbung der gesammten Menge erfolgte auch nicht nach 2-tägigem Stehen, theilweise in directem Sonnenlicht. Isolirt wurde nur das Dibromid.

#### Zinnchlorid-Doppelverbindung, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_4 + \text{SnCl}_4$ .

Ueber Darstellung und Analyse vergleiche das entsprechende Derivat des Dibenzylidenacetons.

Die Doppelverbindung fällt momentan in feinen Krystallwarzen aus, die leichter sind als Chloroform; sie zeigen in trockenem Zustand Metallglanz. In mit etwas Zinnchlorid versetztem Nitrobenzol lösen sie sich mit der indigo-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 35, 2696 [1902]

<sup>2)</sup> Die Derivate des *p,p*-Dichlorketons geben, nach Carius analysirt, leicht zu niedere Werthe für Halogen.

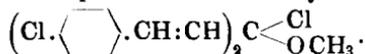
blauen Farbe und blutrothen Fluorescenz der Schwefelsäurelösung des Keto-chlorids. Feuchter Aether zersetzt momentan; die farblose Aetherlösung giebt mit concentrirter Schwefelsäure die charakteristische Reaction des Chlorids.

0.2453 g Sbst.: 0.0581 g  $\text{SnO}_2$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_4 + \text{SnCl}_4$ . Ber. Sn 19.22. Gef. Sn 18.67.

Trotz Verwendung eines starken Ueberschusses von Metallchlorid hat also auch hier nur eines der in Betracht kommenden Chloratome reagirt.

Methyläther des Di-*p*-chlorcinnameryl-chlor-carbinols,



5 g Keto-chlorid werden in wenig Benzol gelöst und zu einer Auflösung von 0.33 g Natrium in 130 ccm Methylalkohol gegeben (ber. für 1 Mol. = 0.32 g). Die Lösung wird gelb. Nach  $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen in der Kälte wird auf dem Wasserbade auf das halbe Volumen eingeeengt; die Farbe schlägt nach weinroth um; die Flüssigkeit reagirt schwach alkalisch. Die mit Wasser entstehende Fällung wird in Aether aufgenommen und die rothe Aetherlösung durch Stehen über Chlorcalcium und Thierkohle entfärbt und getrocknet. Der Körper hinterbleibt als schwachgelbe Krystallmasse (4.4 g). Weisse, aus feinen Nadeln bestehende Warzen aus Methylalkohol. Schmp. 95—96.5°.

0.1577 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 0.1950 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1506 g Sbst.: 0.3387 g  $\text{CO}_2$ , 0.0542 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OCl}_3$ . Ber. C 61.10, H 4.24, Cl 30.13.

Gef. » 61.33, » 4.00, » 30.59.

Einmal wurde der Körper aus einer Mutterlage krystallisirend in einzelnen feinen, blendend weissen Blättchen beobachtet. Sie zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Beim ersten Umkrystallisiren des Rohproducts bleibt häufig ein Oel ungelöst; es giebt bei erneutem Auskochen weitere Mengen des Aethers an Methylalkohol ab; schliesslich hinterbleiben geringe Mengen des Ketons, das sich spurenweise also auch in alkalischer Lösung bildet (cf. unten).

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Aether eine Lösung, die von der des Keto-chlorids nicht zu unterscheiden ist; dabei wird keine Spur Salzsäure entwickelt. Auch die Farbenreaction mit Zinntetrachlorid in Nitrobenzollösung ist mit der des Chlorids identisch (cf. dieses). Dagegen löst er sich in flüssigem Schwefeldioxyd leicht, aber ohne Färbung. (Die Flüssigkeit war schwach gelblich; nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb der Körper schwach gelblich, Schmp. 83—84°; er gab mit concentrirter Schwefelsäure die charakteristische blaurothe Farbenreaction. Offenbar war nur eine minimale Zersetzung eingetreten.)

Der Austausch auch des zweiten Chloratoms gegen Methoxyl gelingt nicht auf die eben beschriebene Weise:

1 g Ketochlorid wurde mit der für ein Atom berechneten Menge Natrium in der Kälte umgesetzt und vor dem Erhitzen die  $1\frac{1}{2}$ -fache Menge weiterhin zugegeben. Es resultirte ausschliesslich der gleiche Körper. (Schmp. 94.5—96°.

Damit stimmt überein, dass beim Kochen mit Methylalkohol oder Eisessig Salzsäure nicht abgespalten wird.

Bei Gegenwart von Mineralsäuren geht der Aether in das Keton über:

0.4 g in 10 ccm Methylalkohol wurden unter Zusatz von 1 ccm methylalkoholischer Salzsäure erhitzt. Die Lösung färbt sich sofort intensiv gelb. Nach 15 Minuten haben sich 0.2 g Keton ausgeschieden (Schmp. 186—188°). Die Lauge enthält Keton und etwas Schmiere.

Deshalb ist das Arbeiten in alkalischer Lösung vorzuziehen, obwohl das Chlorid auch mit Methylalkohol allein momentan reagirt:

1.65 g Chlorid wurden, in 10 ccm Benzol gelöst, zu 40 ccm Methylalkohol gegeben. Die Flüssigkeit reagirte sofort sauer. Nach einstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und in einem aliquoten Theil der wässrigen Flüssigkeit die abgespaltene Salzsäure bestimmt:

Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -NaOH: 40.0 ccm.

Ber. für 1 Mol. HCl 10.19. Gef. 8.85.

Der Aether enthielt den Methyläther und relativ viel Keton.

Wird das Chlorid mit wenig Methylalkohol verrieben, so verwandelt es sich, ohne in Lösung zu gehen, in die charakteristischen Warzen des Methoxylkörpers.

Ein Austausch des zweiten Chloratoms gegen Wasserstoff gelang weder mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung, noch durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol und Zinkstaub. In beiden Fällen wurde der Körper unverändert wiedergewonnen. 14-stündiges Stehen mit Eisessig und verkupferten Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur veränderte den Körper wenig. (Das niedriger schmelzende Reactionsproduct gab, aus Methylalkohol krystallisirt, reichliche Mengen des Ausgangsmaterials.) Wird die Mischung aber zum Kochen erhitzt, so ist bereits nach kurzer Zeit die charakteristische Farbreaction der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure verschwunden. Neben hochschmelzenden Reactionsproducten lässt sich ein farbloser Körper isoliren, der aus Ligroin in Warzen krystallisirt und bei 100.5—102° schmilzt. Nach den Erfahrungen beim Triphenylcarbinol erscheint nicht ausgeschlossen, dass hierbei auch die Methoxylgruppe gegen Wasserstoff ersetzt wird. Die Versuche werden fortgesetzt.

Di-*p*-jodbenzyliden-aceton,  $(\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$ .

40 g *p*-Jodbenzaldehyd und 2.6 g reines Aceton werden in 580 g 96-proc. Alkohol und 220 g Wasser gelöst. Auf Zusatz von 42 ccm 10-proc. Natronlauge beginnt bald die Abscheidung des Ketons als

sehr feines Krystallpulver. Nach zwei Tagen wurde filtrirt. Ausbeute an Rohproduct 37 g. Schöne, gelbe Blättchen aus Pyridin, die bei 254—255° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.2488 g Sbst.: 0.3813 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. — 0.2063 g Sbst.: 0.1998 g AgJ.

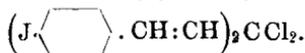
C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>OJ<sub>2</sub>. Ber. C 41.98, H 2.47, J 52.26.

Gef. » 41.79, » 2.41, » 52.35.

Das Keton ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich. Es krystallisirt ausser aus Pyridin auch aus Xylol, Nitrobenzol und Anisol in dünnen Lamellen; doch liegen die Schmelzpunkte der Proben weit tiefer.

Concentrirte Schwefelsäure löst zu einer gelbstichig rothen Flüssigkeit, die blauröth an den Wänden abläuft. Die Eisessiglösung ist gelb, im Farbton von der Lösung in Alkohol nicht unterschieden; Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt rein orange.

Di-*p*-jodcinnameryl-dichlor-methan,  
(Ketochlorid des Di-*p*-jodbenzyliden-acetons),



Die Reindarstellung des Chlorids war recht mühsam, da geringe Mengen unangegriffenen oder durch nachträgliche Zersetzung zurückgebildeten Ketons in Folge der Schwerlöslichkeit dieses Körpers stets mit dem Chlorid ausfallen.

5 g Di-*p*-jodbenzylidenaceton werden mit 50 ccm Benzol übergossen und zur siedenden Flüssigkeit 2.5 g Phosphorpentachlorid (ber. für 1 Mol. = 2.1 g) zugegeben. Nach 5 Minuten langem Kochen ist alles gelöst; die Flüssigkeit ist gelblichbraun gefärbt; man erhitzt noch eine Viertelstunde. Die beim Abdestilliren des Lösungsmittels bleibende Krystallmasse — meist scheidet sich ein Theil des Chlorids schon während des Eindampfens aus — wird mit wenig Ligroin gewaschen und dann wiederholt mit viel Ligroin ausgekocht; aus den Auszügen scheidet sich das Chlorid in weissen, warzigen Krystallmassen ab, die aus Benzol als weisse Nadeln krystallisiren. Schmp. 146—147° unter Braunfärbung und Gasentwicklung (allmählich zunehmende Gelbfärbung schon ab 130°). Der in Ligroin unlösliche Theil giebt mit concentrirter Schwefelsäure die rothe Farbenreaction des Ketons.

0.1733 g Sbst.: 0.2395 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Sbst.: 0.2004 g (AgJ + AgCl) = 0.1527 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 37.71, H 2.22, J 46.95, Cl 13.12, (AgJ + AgCl) = 0.2000 g.

Gef. » 37.69, » 2.34, » 46.33, » 13.31.

Die Trennung von dem Keton, das wahrscheinlich auch bei Darstellung der anderen beschriebenen Ketochloride als Verunreinigung vorhanden ist,

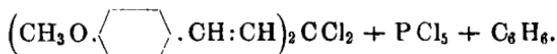
hier aber leicht in den Mutterlaugen bleibt, lässt sich auch erreichen, indem man aus ziemlich viel Benzol krystallisirt, von dem zuerst Ausgeschiedenen filtrirt und die Lauge concentrirt; hierbei krystallisirt reines Chlorid aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst unter Salzsäureentwicklung zu einer rein grünen Flüssigkeit, die rein blau abläuft. Den gleichen Farbton zeigt die Lösung in Nitrobenzol auf Zusatz von Zinntetrachlorid und die in flüssigem Schwefeldioxyd; in diesem ist das Chlorid sehr schwer löslich. Die Farbreaction mit Schwefelsäure ist das schärfste Kriterium für die Reinheit des Chlorids; minimale Mengen von Keton, die den Schmelzpunkt kaum beeinflussen, verrathen sich durch einen deutlich violetten Ton der Lösung, der besonders nach einigem Stehen hervortritt. (In gleicher Weise bei künstlich hergestellten Gemischen beobachtet.)

Kochen mit Kaliumacetat in Eisessig bildet das Keton zurück.

0.4 g Chlorid wurden in eine heiss gesättigte Kaliumacetat-Eisessig-Lösung eingetragen; beim Umschütteln erfolgte Lösung. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und schied 0.2 g Keton ab (Schmp. 255–256°, einmal aus Pyridin krystallisirt). In der Eisessig-Mutterlauge ist noch ein zweiter Körper enthalten.

Phosphorpentachlorid-Doppelverbindung  
des Di-*p*-methoxycinnamyl-dichlor-methans,



Die Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dianisalacetone sind noch unvollständig und werden weitergeführt; sie wurden begonnen, ehe die Erfahrungen über das Verhalten der Ketochloride gewonnen waren; trotzdem geht aus ihnen bereits der spezifische Einfluss der Methoxylgruppen gegenüber anderen, in gleicher Stellung befindlichen Substituenten auch in der Reihe der Ketochloride klar hervor (cf. theoretischer Theil).

12 g Phosphorpentachlorid (ber. für 3 Mol. = 10.5 g) werden in 100 ccm trockenem Benzol heiss gelöst und zur wieder erkalteten Lösung 5 g Dianisalacetone in 30 ccm alkoholfreiem Chloroform zugefügt. Es scheiden sich sofort grüne Krystallblättchen ab, die unter sorgfältigstem Ausschluss von Feuchtigkeit filtrirt und mit Benzol und Aether gewaschen werden können. Die Mutterlauge zeigt einen kaum zu beschreibenden, eigenthümlich dichroitischen Farbton; durch erneutes Kochen mit Phosphorpentachlorid erfolgt keine weitere Abscheidung. Ausbeute: 9 g. Zur Analyse wurde die wie oben dargestellte Substanz nach Carius zersetzt und im Filtrat vom Halogensilber die Phosphorsäure bestimmt.

0.5089 g Sbst.: 0.7664 g AgCl. — 0.7038 g Sbst.: 1.0715 g AgCl,  
0.1224 g  $Mg_2P_2O_7$ .

$C_{19}H_{18}O_2Cl_2 + PCl_5 + C_6H_6$ . Ber. Cl 39.10, P 4.88.  
Gef. » 37.25, 37.56, » 4.84.

Wie die Analyse zeigt, enthält der Körper ein Molekül Krystallbenzol, das beim Stehen im Vacuum nicht entweicht. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rein blauer Farbe.

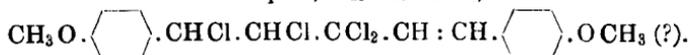
Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Ketochlorid selbst aus der Doppelverbindung darzustellen.

Zersetzt man sie, in Benzol suspendirt, durch Schütteln mit Eiswasser, so erhält man eine schwach braune Lösung, die, mit Phosphorpentachlorid erhitzt, den grünen Körper regenerirt, mit concentrirter Schwefelsäure die blaue Reaction der Doppelverbindung liefert und beim Einleiten von Salzsäure ein grünes Hydrochlorid abscheidet. Alle Versuche, aus diesen Lösungen, auch bei Ersatz des Benzols durch Schwefelkohlenstoff oder Aether, nach dem Trocknen das Chlorid zu isoliren, ergaben keine krystallisirten Körper. Meist war die Farbenreaction der Lösungen statt rein blau violett geworden, was auf eine Zersetzung hindeutet; die inzwischen constatirte enorme Empfindlichkeit der Ketochloride gegen hydroxyhaltige Lösungsmittel erklärt diese Erscheinungen.

Die Bildung einer Doppelverbindung mit Phosphorpentachlorid, wie auch die Fällung durch Salzsäure zeigt keines der anderen dargestellten Ketochloride.

Eisessig löst die Doppelverbindung zunächst rein blau; die Farbe schlägt rasch in violett um.

Körper,  $C_{19}H_{18}O_2Cl_4$ ,



Werden 5 g Dianisalacetone zur heissen Lösung von 12 g Phosphorpentachlorid in 100 ccm Benzol gegeben und ohne Rücksicht auf die zunächst ausfallende grüne Doppelverbindung noch  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, so ist nach dieser Zeit alles gelöst. Eine Abscheidung der Doppelverbindung beim Abkühlen findet nicht mehr statt. Die Flüssigkeit hinterlässt beim Abdestilliren im Vacuum einen festen grauen Körper, der mit wenig Aether von etwas grünlicher Schmiere und durch Verreiben mit kalter, verdünnter Salzsäure von beigemengtem Pentachlorid befreit werden kann. Radial angeordnete, farblose Prismen aus Schwefelkohlenstoff. Schmp. 106–107° (Zersetzung, Dunkel-färbung).

0.1874 g Sbst.: 0.2550 g AgCl. — 0.1523 g Sbst.: 0.3045 g  $CO_2$ ,  
0.0618 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{18}O_2Cl_4$ . Ber. C 54.29, H 4.29, Cl 33.81.  
Gef. » 54.53, » 4.51, » 33.66.

Concentrirte Schwefelsäure löst unter Salzsäure-Entwicklung mit grüngelber Farbe, die rasch in orange umschlägt; dieses Verhalten steht im Widerspruch mit der Auffassung des Körpers als Analogon der beschriebenen Halogenadditionsproducte der Ketochloride, wofür die analytischen Daten, sowie seine Beständigkeit sprechen. Seine Entstehung unter diesen Bedingungen ist um so merkwürdiger, als die reine Doppelverbindung sich in heissem Benzol löst und auch nach längerem Kochen, selbst bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid, unverändert beim Erkalten auskrystallisirt.

#### Umsetzungen des Benzophenonchlorids.

1. 5 g Chlorid (Sdp. 186°, p = 26 mm) wurden mit 25 ccm Methylalkohol übergossen. Beim Umschütteln erfolgte Lösung. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung grosser, glänzender Krystallblätter (3.8 g), die bei 107° schmolzen (Dimethoxy-diphenylmethan: Schmp. 106—107°<sup>1)</sup>).

Die Mutterlauge gab, mit Wasser gefällt, an Aether ein Oel ab (1 g), das beim Impfen mit Benzophenon sofort erstarrte. Schmp. 49°.

Es hat also ein Austausch der beiden Chloratome gegen Methoxyl stattgefunden, zugleich eine theilweise Verseifung des Acetals durch die frei gewordene Säure (vergl. Soc. 69).

2. Wird 1 g Chlorid mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen, so geht es unter Salzsäure-Entwicklung mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit wird dunkelgelb, grün, schliesslich dunkelbraun. Wird nach 2-tägigem Stehen auf Eis gegossen, so fällt farbloses Benzophenon aus. Schmp. 48—48.5°.

3. Die farblose Lösung des Chlorids in absolutem Aether blieb beim Sättigen mit trockner Salzsäure vollkommen farblos.

4. Farbloses Chlorid wurde in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst. Die Lösung ist deutlich, wenn auch schwach gelblich. Zur Controlle wurde der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibende Rückstand in dem entsprechenden Volumen absoluten Aethers aufgenommen: die Lösung ist vollkommen farblos. Eine Zersetzung des Chlorids kann also nicht Ursache der Färbung sein. Auch wir constatirten eine geringe Leitfähigkeit der Lösung, die mit dem von Gomberg<sup>2)</sup> angegebenen Werth ziemlich übereinstimmt.

$$t = 0^{\circ}. \quad v_{22.8} : \lambda = 0.078.$$

$$v_{45.7} : \lambda = 0.033.$$

Bei der leichten Zersetzlichkeit des Chlorids (es raucht an der Luft) und der Kleinheit der Werthe ist bei den von uns eingehaltenen

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 69, 987.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2405 [1902].

Cautelen die Genauigkeit keine allzu grosse. Die Leitfähigkeit der schwefligen Säure ist in Abzug gebracht.

Hrn. Dr. Ecker danke ich auch an dieser Stelle für seine treffliche Unterstützung. .

Strassburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

#### 482. Franz Sachs:

##### Eine neue Darstellungsweise für aromatische Amine\*).

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

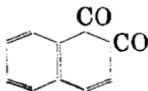
(Eingeg. am 8. August 1906; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli 1906.)

Das Ziel, welches ich bei Beginn dieser Arbeit vor Augen hatte, hängt zwar mit den Resultaten, die erzielt wurden, nicht zusammen; ich will es aber doch kurz skizziren, da ich auf das mir anfangs gestellte Problem später zurückzukommen gedenke.

Ausser den beiden bekannten Chinonen des Naphtalins, dem  $\alpha$ -Naphtochinon (I) und dem  $\beta$ -Naphtochinon (II), könnte es noch ein drittes Chinon, das 2,3-Chinon (III) geben, dessen Darstellung bis jetzt von verschiedenen Seiten, jedoch stets mit negativem Erfolge, versucht worden ist, vergl. z. B. Zincke<sup>1)</sup>. Endlich lässt sich aus der Naphtalinformel noch eine vierte Substanz,  $C_{10}H_6O_2$ , ableiten, die zwar kein eigentliches Chinon ist, aber diesem in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen sollte und die Formel IV besitzen müsste.



I.



II.



III.



IV.

Zu einer derartigen Verbindung sollte man durch Oxydation des 2,6-Dioxy-naphtalins gelangen. Ueber das Verhalten dieses Kör-

\*) Die vorliegende Arbeit wurde im Laufe der letzten fünf Semester zunächst in Gemeinschaft mit den HHrn. Th. Sutter (Abschnitte A—D, G (4) des experimentellen Theiles) und K. Schädel (Abschnitte D—G) ausgeführt. Später beteiligten sich an ihr auch die HHrn. V. Herold, E. Appenzeller und B. Mylo. Vergl. auch mein D. R.-P. 173522 vom 8. XII. 1904 und D. R.-P. Anm. S. 21522 vom 23. VIII. 1905, ausgelegt October 1906.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 334, 342.