

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen von Anschütz und Autenrieth, so muß auch hier die Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels als wesentlich reaktionsfördernd anerkannt werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Juli 1909. Chem. Institut der Universität.

**512. H. Staudinger und H. Stockmann: Oxalylchlorid.
II. Mitteilung¹⁾: Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf
Dimethylanilin.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 15. August 1909.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ beschrieben wir eine einfache Darstellung von Oxalylchlorid durch Einwirkung von 2 Mol. Phosphor-pentachlorid auf 1 Mol. wasserfreie Oxalsäure, und besprachen einige seiner Reaktionen, hauptsächlich sein Verhalten gegenüber Wasser, Alkohol, Aluminiumchlorid.

In seinem Bau steht Oxalylchlorid, $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl} \end{matrix}$, nahe dem Phosgen, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$, und es schien uns deshalb von Interesse, die wichtigen Reaktionen des Phosgens auch mit Oxalylchlorid vorzunehmen. Am interessantesten ist die Einwirkung des Phosgens auf tertiäre Amine; deshalb untersuchten wir die analogen Reaktionen beim Oxalylchlorid, speziell seine Einwirkung auf Dimethylanilin.

Auf Dimethylanilin wirken einige Säurehalogenide entweder gar nicht ein (wie z. B. Acetylchlorid), oder andere, wie Acetylbronid²⁾ oder Benzoylchlorid³⁾ wirken entmethylierend unter Bildung von Acetyl- resp. Benzoyl-monomethylanilin. Zum Unterschied von diesen Säurehalogeniden reagiert Phosgen mit dem *p*-Wasserstoffatom des Dimethylanilins unter primärer Bildung von Dimethylaminobenzoylchlorid, sekundär unter Bildung von Michlers Keton⁴⁾.

Im großen und ganzen schließt sich Oxalylchlorid in seinem Verhalten dem Phosgen an. Man kann sowohl ein Chloratom desselben durch den aromatischen Rest des Dimethylanilins ersetzen und kommt

¹⁾ I. Mitteilung, diese Berichte **41**, 3558 [1908].

²⁾ Stadel, diese Berichte **19**, 2947 [1876].

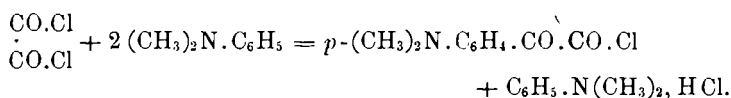
³⁾ Otto Hess, diese Berichte **18**, 685 [1885].

⁴⁾ Michler, diese Berichte **9**, 716, 1900, 1913 [1876].

so zu *p*-Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid¹⁾, als auch beide Chloratome, wobei sich *p*-Tetramethyldiaminobenzil bildet. Die zweite Reaktion tritt aber schwerer als bei Phosgen ein, ferner gehen sekundäre Reaktionen nebenher, wodurch sich der Reaktionsverlauf kompliziert.

Einwirkung von 1 Mol. Oxalylchlorid auf 2 Mol.
Dimethylanilin.

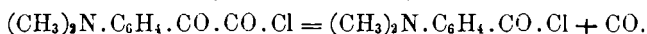
Läßt man 2 Mol. Dimethylanilin auf 1 Mol. Oxalylchlorid in der Kälte einwirken, so verläuft die Reaktion quantitativ nach folgender Gleichung:



Bei Einwirkung von nur 1 Mol. Dimethylanilin auf 1 Mol. Oxalylchlorid bleibt die Hälfte des Oxalylchlorids unverändert.

Das *p*-Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid ist, wie das analoge *p*-(CH₃)₂N.C₆H₄.CO.Cl, nur in Lösung beständig und konnte nicht isoliert werden. Es wurde aber durch Überführen in Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure und in den Ester und das Anilid charakterisiert. Zum quantitativen Nachweis wird es am besten in das Anilid übergeführt.

Die quantitative Darstellung des Chlorids gelingt nur bei guter Kühlung und bei Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln. Bei höherer Temperatur spaltet es fast quantitativ 1 Mol. Kohlenoxyd ab und geht in Dimethylamino-benzoylchlorid über:



Letzteres wurde durch Überführen in die entsprechende Säure identifiziert. Die Zersetzung des Chlorids erfolgt schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar leichter in Benzol- als in ätherischer Lösung.

Bei der Zersetzung des Chlorids bildet sich in geringen Mengen Krystallviolett, das durch Kondensation von Dimethylamino-benzoylchlorid mit Dimethylanilin entsteht. Erwärmt man ein Gemisch von 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Oxalylchlorid sofort nach dem Zusammenbringen, also ohne die quantitative Bildung des Ameisensäurechlorids abzuwarten, oder arbeitet man ohne Lösungsmittel, so bilden

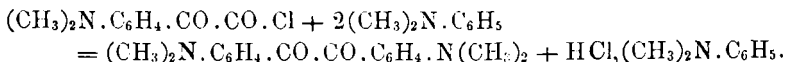
¹⁾ Die analoge Bildung des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäureesters aus Äthylxalsäurechlorid und Dimethylanilin ist von Michler (diese Berichte 10, 2081 [1877]) untersucht worden.

sich viel größere Mengen von Krystallviolett, ein Zeichen, daß sich Dimethylaminobenzoylchlorid leichter mit Dimethylanilin kondensiert als Oxalylchlorid.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf überschüssiges Dimethylanilin.

Bei Einwirkung von 1 Mol. Oxalylchlorid auf 4 Mol. Dimethylanilin geht die Reaktion in der Kälte nur bis zur Bildung des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorids. Nur bei langem Stehen bildet sich, besonders in Benzollösung, langsam Krystallviolett. In der Wärme dagegen treten folgende zwei Reaktionen auf:

Einmal reagiert das Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid mit 2 Mol. Dimethylanilin weiter unter Bildung von Tetramethyldiamino-benzil:



Die Reaktion geht aber nicht quantitativ vor sich. Wie erwähnt, spaltet Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid bei Erwärmung leicht Kohlenoxyd ab unter Bildung von Dimethylaminobenzoylchlorid, und dieses Chlorid kondensiert sich äußerst leicht (die Reaktion verläuft viel leichter, als die des *p*-Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorids mit Dimethylanilin) mit 2 Mol. Dimethylanilin zu Michlers Keton, welches sich seinerseits wieder unter dem kondensierenden Einfluß des Dimethylaminobenzoylchlorids mit salzsaurem Dimethylanilin zu Krystallviolett kondensiert. Dadurch wird eine entsprechende Menge des Dimethylamino-benzoylchlorids, das als Kondensationsmittel dient, in Dimethylaminobenzoessäure verwandelt.

Als Reaktionsprodukte erhält man also neben Dimethylaminobenzoessäure, die durch Sodalösung zu entfernen ist, Tetramethyldiamino-benzil und Krystallviolett, die durch ihre verschiedene Löslichkeit und Basizität leicht zu trennen sind; Michlers Keton konnte nicht nachgewiesen werden.

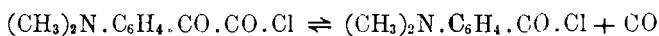
Bei normaler Versuchsanordnung verläuft die Reaktion zwischen 1 Mol. Oxalylchlorid und 4 Mol. Dimethylanilin hauptsächlich unter Krystallviolett-Bildung. Die Ausbeuten an Benzil sind gering (ca. 17 %); man muß deshalb annehmen, daß beim Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid die Kohlenoxyd-Abspaltung schneller vor sich geht, als seine Kondensation mit Dimethylanilin. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob ohne Lösungsmittel oder in kochender Benzollösung gearbeitet wird.

Um die Ausbeuten an Benzil zu erhöhen, boten sich zwei Möglichkeiten: entweder konnte die Kondensation beschleunigt oder die Kohlenoxyd-Abspaltung zurückgedrängt werden.

Es wurde einmal versucht, durch Zusatz einer starken Base wie Pyridin, die bei der Reaktion sich abspaltende Salzsäure zu binden und so die Kondensation zu begünstigen; dabei bildet sich aber kein Tetramethyldiamino-benzil und nur wenig Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure, denn Oxalylchlorid reagiert, ähnlich wie Phosgen¹⁾, mit Pyridin unter Bildung eines Anlagerungsprodukts von der Zusammensetzung: $C_5H_5N(Cl).CO.CO.(Cl)NC_5H_5^2)$, und dieses reagiert nicht mehr mit Dimethylanilin.

Dagegen befördert die Anwendung eines großen Überschusses von Dimethylanilin (10 Mol. statt 4 Mol. auf 1 Mol. Oxalylchlorid) etwas die Bildung des Tetramethyldiamino-benzils, die Ausbeute wächst von 17 % auf 35 %.

Wesentlich günstigere Resultate wurden dagegen auf dem zweiten Wege erhalten³⁾. Wenn man bei der Reaktion:



die aktive Masse des Kohlenoxyds vergrößert, so muß die Zersetzung des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorids zurückgedrängt werden. Nimmt man also die Darstellung des Benzils unter Kohlenoxyd-Druck vor, so steigt die Ausbeute, und zwar umso mehr, je größer der Druck ist. So konnten bei 45 Atmosphären Kohlenoxyd-Druck 50 %, bei 150 Atmosphären 87 % Benzil erhalten werden. Ein Überschuß von Dimethylanilin spielt dabei keine wesentliche Rolle mehr.

Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure und Tetramethyldiamino-benzil.

Die schon bekannte Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure⁴⁾ und auch ihre Derivate, die aus Oxalylchlorid und Dimethylanilin leicht

¹⁾ Phosgen bildet mit Pyridin einen Körper von der Zusammensetzung: $C_5H_5N(Cl).CO.(Cl)NC_5H_5$. Chem. Zentralbl. **1900**, II, 460.

²⁾ Ein derartiges, äußerst unbeständiges Anlagerungsprodukt vom Schmp. 45—47° bildet sich auch aus 2 Mol. Chinolin und 1 Mol. Oxalylchlorid. Vergl. auch Chem. Zentralbl. **1909**, I, 1855.

³⁾ Ich folgte dabei einer Anregung von Hrn. Prof. Haber; bei der Ausführung der Versuche wurde ich von Hrn. Prof. Askenasy und Hrn. Prof. Haber auf das entgegenkommendste mit den nötigen Apparaten unterstützt, wofür ich den beiden Herren auch an dieser Stelle bestens danke.

H. Staudinger.

⁴⁾ Michler, diese Berichte **10**, 2081 [1877]; Chem. Zentralbl. **1901**, I, 237.

gewonnen werden können, sind sehr schwache Basen. Die Säure spaltet als α -Ketonsäure¹⁾ beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure 1 Mol. Kohlenoxyd ab und geht in Dimethylamino-benzoesäure über. Beim Erhitzen mit Anilin gibt sie Dimethylamino-benzyliden-anilin²⁾, mit Dimethylanilin erhitzt: Dimethylamino-benzaldehyd, eine Reaktion, die zur Darstellung dieses Aldehyds benutzt werden kann. Zum Unterschied von der Benzoylameisensäure, die beim Erhitzen sich sowohl unter Abgabe von Kohlensäure, hauptsächlich aber von Kohlenoxyd zersetzt³⁾, spaltet die Dimethylamino-benzoyl-ameisensäure beim Schmelzen quantitativ 1 Mol. Kohlensäure ab und geht in Aldehyd über. Beim Erhitzen in Äther- oder Petrolätherlösung unter Druck verläuft die Bildung des Aldehyds besonders glatt.

Das noch unbekanntes Tetramethyldiamino-benzil ist ebenfalls eine schwache Base, die auffallender Weise trotz Einführung zweier auxochromer Gruppen sich in der Farbe kaum vom einfachen Benzil unterscheidet. Da es in seinem Bau sowohl dem Michlerschen Keton als auch dem Benzil nahe steht, beides Körper mit leicht reagierender Carbonylgruppe, so sollte man in ihm eine an der C:O-Gruppe besonders reaktionsfähige Substanz erwarten. Die Resultate entsprachen dem aber nicht, die Benzilsäure-Umlagerung z. B. tritt nur schwer und erst bei höherer Temperatur (180°) ein. Eine der Krystallviolett-Bildung analoge Kondensation konnte bis jetzt überhaupt nicht durchgeführt werden.

Über diese und einige andere Versuche wird später berichtet.

Experimenteller Teil.

Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid.

Zu diesen wie den folgenden Versuchen diente ein weithalsiger Bromierungskolben von ca. 400 ccm Inhalt, der mit Kugelkühler und Azotometer verbunden war. In den Kolbenhals führte ein Tropftrichter und ein durch Quecksilberschluß abgeschlossener Rührer. Um das Kohlenoxyd messen zu können, haben wir trockne Kohlensäure durch den Apparat geleitet und eventuell entwickeltes Kohlenoxyd im Azotometer aufgefangen.

6.5 g Oxalylchlorid (1 Mol.), in 50 ccm trockenem Äther gelöst, wurden in den Kolben eingefüllt und unter Eiskühlung und Turbinieren durch den Tropftrichter langsam während ca. 1/2 Stunde 12.1 g

¹⁾ Claisen, diese Berichte **12**, 631 [1879].

²⁾ Vergl. D. R.-P. 94018.

³⁾ Claisen, diese Berichte **10**, 1667 [1877].

Dimethylanilin (2 Mol.) in 50 ccm Äther zulaufen gelassen. Die Lösung färbt sich dabei schmutzig-braun, und es scheiden sich beim Stehen braune Krystalle ab. Man läßt das Gemisch 15 Stunden in der Kälte stehen, wobei keine oder nur sehr geringe Kohlenoxyd-Abspaltung eintritt.

Um die Menge des gebildeten Chlorids zu bestimmen, haben wir unter Kühlung Anilin (10 g in 50 ccm Äther) zufließen gelassen. Nach Zusatz von Wasser zur Entfernung des salzsauren Anilins wird das in Äther und Wasser fast unlösliche Anilid der Dimethylaminobenzoylameisensäure abfiltriert. Gewonnene Menge: 12.5 g statt 13.2 g.

Bei einem Versuch, das Chlorid zu isolieren, wobei die ätherische Lösung von der Krystallmasse, die hauptsächlich aus salzsaurem Dimethylanilin besteht, abfiltriert und im Vakuum in einer Saugflasche abgedunstet wurde, trat Zersetzung ein, und es schieden sich dunkel gefärbte Massen aus.

Zur quantitativen Bildung des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorids muß man, wie schon erwähnt, das Reaktionsgemisch längere Zeit (15 Stunden) stehen lassen; nach kürzerer Zeit (z. B. 4 Stunden) ist noch unverändertes Oxalylchlorid in der Lösung.

Versetzt man ferner 1 Mol. Oxalylchlorid (6.5 g) mit nur 1 Mol. Dimethylanilin (6 g) und arbeitet nach 15 Stunden, wie oben beschrieben, mit Anilin auf, so erhält man 11.9 g Anilid (statt 12.6 g), dieses ist aber ein Gemisch von Oxanilid und Dimethylaminobenzoyl-ameisensäureanilid; letzteres kann als schwache Base von dem neutralen Oxanilid durch Behandeln mit starker Salzsäure getrennt werden. Menge des Oxanilids: 5.9 g, ber. 6.0 g für $\frac{1}{2}$ Mol. Menge des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäureanilids: 6.0 g, ber. 6.6 g für $\frac{1}{2}$ Mol. Die Hälfte des Oxalylchlorids ist also unter diesen Bedingungen nicht in Reaktion getreten.

Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure und ihre Derivate.

Zur Darstellung der Säure versetzt man die Lösung des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorids mit Wasser (ca. 20 ccm). Zur Bindung der entstehenden Salzsäure gibt man noch 2.5 g Soda ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 20 ccm Wasser gelöst zu. Die in Äther und Wasser schwer lösliche Säure scheidet sich aus (7.0 g = 80 %) und wird abfiltriert. Aus der ätherischen Lösung kann durch Eindampfen noch eine geringe Menge erhalten werden.

Die Säure kann aus viel heißem Wasser oder aus wenig Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden; sie bildet goldgelbe

Blättchen, die bei 186—187° unter Zersetzung¹⁾ (Kohlensäure-Entwicklung) schmelzen.

0.3108 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. N 7.27. Gef. N 7.25.

Der Methylester wird durch Zusatz von überschüssigem Methylalkohol zu der Chloridlösung dargestellt. Nach Zugabe einer wäßrigen Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol. Soda scheidet sich der Ester aus, ein geringer Teil wird durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewonnen. Ausbeute 7.3 g = 70 %. Aus Methylalkohol erhält man den Ester in hellgelben Blättchen, die bei 108—109° ohne Zersetzung schmelzen.

0.2204 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{11}H_{13}NO_3$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.77.

Die Darstellung des Anilids ist bereits erwähnt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 158—159° aus Alkohol oder Eisessig. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist viel beständiger als die der Säure und spaltet erst bei höherer Temperatur Kohlenoxyd ab. Aus der heißen, konzentrierten, salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in weißen Nadeln aus.

0.1698 g Sbst.: 0.4457 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.2523 g Sbst.: 23.1 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71.59, H 6.01, N 10.47.

Gef. » 71.59, » 5.99, » 10.35.

Zersetzung der Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure (Bildung von Dimethylamino-benzaldehyd).

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120° gibt die Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure quantitativ 1 Mol. Kohlenoxyd ab. Der Versuch wurde in einem Reagenrohr mit Ansatz vorgenommen und das Kohlenoxyd über Kalilauge im Azotometer aufgefangen.

0.5585 g Sbst.: 64.7 ccm CO (0°, 760 mm); ber. 64.2 ccm CO (0°, 760 mm).

Aus der schwefelsauren Lösung läßt sich nach Zusatz von genügend Natriumacetat die Dimethylamino-benzoesäure ausfällen. Schmp. 235°.

Beim Erhitzen mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbad verwandelt sich die Dimethylaminobenzoyl-ameisensäure in eine neue, gelbe, in den gebräuchlichen Solvenzien unlösliche Säure, die unscharf bei 200° unter Zersetzung schmilzt. Sie stellt wohl das Anil der Säure $[(CH_3)_2N.C_6H_4.C(:N.C_6H_5).COOH]$ dar, wurde aber nicht näher untersucht.

¹⁾ Michler, diese Berichte **10**, 2081 [1877]: Schmp. 186—187°. Ein Sintern bei 150° und Zersetzung bei ca. 195°, wie Chem. Zentralbl. **1901**, I 237 angegeben, zeigt der Körper nach längerem Aufbewahren.

Bei zweistündigem Erhitzen mit 2 Mol. Anilin auf 180° tritt völlige Kohlensäure-Abspaltung ein unter Bildung von Dimethylamino-benzyliden-anilin (Schmp. 100° aus Alkohol)¹⁾.

Mit Dimethylanilin (6 g) geht die Säure (3 g) bei 180° unter Kohlensäure-Entwicklung fast quantitativ in Dimethylamino-benzaldehyd über, der nach Vertreiben des Dimethylaulilins durch Wasserdampf aus Petroläther oder Äther leicht zu reinigen ist.

Ebenso entsteht beim 1/2-stündigen Erhitzen der Säure (5 g) im Bombenrohr auf 200° mit Äther oder Petroläther (je 10 ccm) in guter Ausbeute Dimethylaminobenzaldehyd²⁾. Weniger rein entsteht der Aldehyd beim Erhitzen der Säure allein ohne Lösungsmittel auf 200°, die Kohlensäure-Abspaltung ist zwar quantitativ, der Aldehyd ist aber stark verunreinigt und kann nur durch Extraktion mit Petroläther rein erhalten werden.

Zum Nachweis der quantitativen Abspaltung von Kohlensäure wurde der Versuch unter Durchleiten von Wasserstoff in einem Reagensglas mit Ansatz vorgenommen und die Kohlensäure in einer Spiralwaschflasche in überschüssigem Barytwasser aufgefangen.

0.4572 g Sbst.: Verbrauch 46.84 ccm 1/10-n. Barytwasser. Ber. 47.37 ccm 1/10-n. Barytwasser.

Viel besser sind die Ausbeuten an Aldehyd, wenn die Zersetzung der Säure im Vakuum bei 200° (in einem Anschütz-Kolben) vorgenommen wird, wobei der entstehende Aldehyd sofort überdestilliert³⁾.

Beim Erhitzen der Säure mit Wasser im Rohr auf 200° tritt völlige Verschmierung ein, keine Zersetzung dagegen beim Kochen mit Wasser. Das Natriumsalz der Säure ist auch gegen längeres Erhitzen in wäßriger Lösung auf 200° unempfindlich.

Bildung von Dimethylamino-benzoylchlorid.

Eine Lösung von Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid aus 6.5 g Oxalychlorid (1 Mol.) und 12.1 g Dimethylanilin (2 Mol.) in 100 ccm Benzol erleidet bei 15-stündigem Stehen, im Gegensatz zu der Lösung in Äther, eine ziemlich erhebliche Zersetzung, die an der Violettfärbung (Krystallviolett-Bildung) und Kohlenoxyd-Entwicklung

¹⁾ Sachs, diese Berichte **35**, 3573 [1902].

²⁾ Anmerkung. Beim Erhitzen einer Benzollösung (5 g in 10 ccm) gleiche Zeit auf gleiche Temperatur tritt merkwürdigerweise keine Zersetzung ein. Die Säure wird unverändert wieder erhalten. Bei 220° bildet sich etwas Dimethylaminobenzoesäure und unreiner Dimethylaminobenzaldehyd.

³⁾ Vergl. F. Sachs und P. Steinert, diese Berichte **37**, 1733 [1899], über die Destillation des Aldehyds.

(ca. 100 ccm) bemerkbar ist. Um die Bildung des Dimethylaminobenzoylchlorids zu vervollständigen, haben wir das Reaktionsgemisch dann noch bis zur Beendigung der Kohlenoxyd-Abspaltung auf dem Wasserbad erhitzt (3 Stunden), wobei sich noch ca. 820 ccm Kohlenoxyd entwickelte: im ganzen also 920 ccm Kohlenoxyd, berechnet 1200 ccm (bei 0° und 760 mm). Die Lösung färbt sich durch das entstehende Krystallviolett tief violett. Nach Zusatz von überschüssiger Sodalösung werden aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf Benzol und Dimethylanilin entfernt; dabei tritt Entfärbung der Lösung ein, da das Krystallviolett in seine Carbinolbase verwandelt wird. Es wird dann die alkalische Lösung der Dimethylaminobenzoesäure von der unlöslichen Carbinolbase abfiltriert, mit Eisessig angesäuert und so die schwach basische Dimethylamino-benzoesäure als noch stark blau gefärbtes (durch Krystallviolett) Pulver ausgefällt. Weiße Nadeln vom Schmp. 234—235° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig¹⁾.

0.2370 g Sbst.: 17.3 ccm N (20.5°, 759.5 mm).

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. N 8.50. Gef. N 8.49.

Läßt man 1 Mol. Oxalylchlorid mit nur 1 Mol. Dimethylanilin reagieren und kocht nach 15-stündigem Stehen, so bildet sich nur $\frac{1}{2}$ Mol. Dimethylamino-benzoylchlorid. Auf Zusatz von Wasser entstand durch Zersetzung des unveränderten Oxalylchlorids starke Gasentwicklung, und es könnten nur 3.4 g Dimethylaminobenzoesäure isoliert werden, berechnet für $\frac{1}{2}$ Mol. 4.2 g.

Also kann sich das schwach basische Dimethylaminobenzoylchlorid wie das Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid nicht mit salzsaurem Dimethylanilin weiter umsetzen.

Einwirkung von 1 Mol. Oxalylchlorid auf 4 Mol. Dimethylanilin.

Ein Reaktionsgemisch von 1 Mol. Oxalylchlorid (6.5 g) und 4 Mol. Dimethylanilin (24.2 g), in 100 ccm Äther gelöst, wurde nach 15 Stunden Stehen in der Kälte mit 20 g Anilin versetzt und so 12.9 g Dimethylaminobenzoyl-ameisensäureanilid erhalten (ber. 13.2 g).

Während also hier in der Kälte die Reaktion auf der ersten Stufe stehen bleibt, gestaltet sich der Versuch in der Wärme folgendermaßen:

¹⁾ Michler, diese Berichte **9**, 401 [1876], Bischoff, diese Berichte **22**, 341 [1899]; Schmp. 235°.

Ein Reaktionsgemisch von 1 Mol. Oxalylchlorid (6.5 g) und 4 Mol. Dimethylanilin (24.2 g) in 100 ccm Benzol wird nach 15-stündigem Stehen in der Kälte, nachdem sich also das Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid gebildet hat, so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich kein Kohlenoxyd mehr entwickelt (3 $\frac{1}{2}$ Stunden 800 ccm Kohlenoxyd, ber. 1210 ccm für 1 Mol. bei 0° und 760 mm). Dann wird die violette Lösung mit Sodalösung (20 g in 100 ccm Wasser) alkalisch gemacht, Dimethylanilin und Benzol mit Wasserdampf entfernt und nach dem Erkalten die nun farblose Lösung von einer dunklen, festen Masse, welche Tetramethyldiamino-benzil und die Carbinolbase des Krystallvioletts enthält, abfiltriert. Das Filtrat liefert nach Zusatz von Eisessig Dimethylamino-benzoessäure: 3.0 g = 37 %.

Der Rückstand wird mit Aceton behandelt und so das in der Kälte schwer lösliche Benzil von der leicht löslichen Carbinolbase nahezu getrennt. Das so gewonnene Benzil ist schon fast rein (Ausbeute 2.5 g = 17 %).

Zum Nachweis des Krystallvioletts werden die von mehreren Versuchen vereinigten Acetonlösungen der Carbinolbase abdestilliert und der Rückstand in warmer, verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei etwas schwach basisches Benzil ungelöst bleibt. Die salzsaure Lösung wird dann mit Sodalösung neutralisiert, bis die grüne Farbe in das tiefe Violett der Krystallviolettlösung umgeschlagen ist; dabei fällt noch eine weitere geringe Menge des Benzils in unreinem Zustande aus. Das violette Filtrat ergab nach dem Eindampfen die charakteristischen Prismen des Krystallvioletts, das außer durch die Farbreaktion mit Salzsäure und Verwandlung in die Carbinolbase noch durch Überführung in das von Hantzsch¹⁾ beschriebene Leukocyanid charakterisiert wurde. Farblose, glänzende Würfel vom Schmp. 294—295° aus Dichloräthylen¹⁾).

0.1560 g Subst.: 18.8 ccm N (10°, 749 mm).

C₂₆H₃₀N₂. Ber. N 14.07. Gef. N 13.78.

Ganz ähnlich gestalten sich die Versuche ohne Lösungsmittel, bei denen 1 Mol. Oxalylchlorid mit 4 oder mehr als 4 Mol. Dimethylanilin reagiert. Das Oxalylchlorid wurde in demselben Apparat wie bei dem ersten Versuch langsam und unter Kühlung mit Kältemischung und Turbinieren zu dem Dimethylanilin zutropfen gelassen; nach 15-stündigem Stehen in der Kälte wurde bis zur Beendigung

¹⁾ Hantzsch und G. Osswald, diese Berichte **33**, 306 [1900]. Schmp. 288—290° aus Alkohol; aus Dichloräthylen ist die Substanz leichter zu reinigen.

der Kohlensäure-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt und die tief violette, dickflüssige Masse in derselben Weise aufgearbeitet. In der Regel ergaben sich dieselben Resultate wie bei dem obigen Versuche¹⁾, nur die Ausbeuten an den einzelnen Körpern unterschieden sich von einander, wie folgende Tabelle zeigt.

Verhältnis der molekularen Mengen $(\text{COCl})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Lösungsmittel	Ausbeute an Tetramethyldiaminobenzil in %	Ausbeute an Dimethylaminobenzoesäure in %	Menge des Krystallvioletts
I. 1 : 20	—	29	13	sehr viel
II. 1 : 10	—	35	15	» »
III. 1 : 4	—	16	27	» »
IV. 1 : 4	Benzol	17	37	» »

Einwirkung von Oxalylchlorid auf Dimethylanilin unter Kohlenoxyd-Druck.

Darstellung von Tetramethyldiamino-benzil.

Die Versuche wurden in einer auf 300 Atmosphären geprüften Stahlbombe von ca. $\frac{3}{4}$ l Inhalt vorgenommen, deren abschraubbarer Deckel mit einem Manometer und durch ein Ventil nach Le Rossignol, das langsames Einströmen des Kohlenoxyds gestattete, mit einer Kohlenoxydbombe verbunden war. Die Bombe wurde durch ein Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem in die Bombe passenden Glaszylinder und wurde unter Kohlenoxyd-Druck 15 Stunden in der Kälte stehen gelassen, damit die Bildung des Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorids ohne Kohlenoxyd-Abspaltung verlief, und dann noch 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die dunkelblaue Reaktionsmasse wurde, wie bei den vorigen Versuchen, auf Dimethylaminobenzoesäure, Tetramethyldiaminobenzil und Krystallviolett aufgearbeitet.

Es ist noch zu bemerken, daß bei der Versuchsanordnung geringe Fehler entstehen können, da beim Einführen des Glasgefäßes in die Bombe Feuchtigkeit der Luft nicht völlig auszuschließen ist. Nach Versuch V zersetzt sich das Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid auch unter Kohlenoxyd-Druck völlig in Dimethylaminobenzoylchlorid. Über die Resultate gibt folgende Tabelle Aufschluß.

¹⁾ Bei einer Reaktion zwischen 1 Mol. Oxalylchlorid und 4 Mol. Dimethylanilin in Benzollösung konnte ein schwach basischer Körper vom Schmp. ca. 100° isoliert werden, der aber nicht wieder aufgefunden und auch noch nicht näher untersucht wurde.

Verhältnis der molekularen Mengen (COCl) ₂ und C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	Lösungsmittel	Ausbeuten an Tetramethyl- diaminobenzil in o/o	Ausbeuten an Dimethylamino- benzoesäure in o/o	Mengen des Kristallvioletts	Kohlenoxyd-Druck	
					Kälte 15 Stdn.	100° 6 Stdn.
					Atm.	Atm.
I. { 1:20 1:20 1:20	—	29	13	sehr viel	0 ¹⁾	0 ¹⁾
	—	40	16	viel	1 ²⁾	1 ²⁾
	—	58	—	wenig	46	55
II. { 1:10 1:10 1:10	—	35	15	sehr viel	0 ¹⁾	0 ¹⁾
	—	50	6	wenig	46	55
	—	87	3	sehr wenig	150	197
III. { 1:4 1:4 1:4	—	16	27	sehr viel	0 ¹⁾	0 ¹⁾
	—	54	5	viel	46	54
	—	77	8	sehr wenig	150	193
IV. { 1:4 1:4	Benzol	17	37	sehr viel	0 ¹⁾	0 ¹⁾
	Benzol	40	7	viel	43	50
V. 1:2	—	keine	80	viel	43	53

Tetramethyldiamino-benzil.

Das Tetramethyldiamino-benzil, dessen Hauptmenge bei den vorigen Versuchen gewonnen wurde, kann durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem Aceton oder Eisessig gereinigt werden und bildet kleine, dunkelgelbe Würfel vom Schmp. 197—198°. Als schwache Base ist es nur in starker Salzsäure löslich und wird durch Wasserzusatz ausgefällt. Die Salzsäure-Lösung färbt Wolle hellgelb.

0.1494 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.2992 g Sbst.: 24.4 ccm N (19°, 758 mm). — 0.2232 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 749 mm).

C₁₈H₂₀N₂O₂. Ber. C 72.96, H 6.76, N 9.46.

Gef. » 72.78, » 6.79, » 9.51, 9.47.

Zur Charakterisierung wurde das Benzil (7.4 g = 1 Mol.) durch 2-stündiges Kochen mit Phenylhydrazin (5.4 g = 2 Mcl.) in Eisessiglösung in das Osazon verwandelt; dieses scheidet sich in rotgelben Nadeln aus der heißen Lösung aus (4 g). Zur Analyse wird es aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 259—260°.

0.1391 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 24.2 ccm N (16°, 749 mm).

C₃₀H₃₂N₆. Ber. C 75.63, H 6.72, N 17.65.

Gef. » 75.39, » 6.91, » 17.45.

Aus der Eisessig-Mutterlauge scheidet sich beim Eindampfen noch ein hellgelb gefärbter Körper aus, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, der aber kein Isomeres des Osazons und kein Monophenylhydrazon darstellt.

¹⁾ Versuche im Kohlensäure-Strom. ²⁾ Versuch im Kohlenoxyd-Strom.