

## 577. H. Staudinger: Oxalylchlorid.

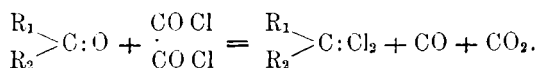
Dritte Mitteilung <sup>1)</sup>:

## Einwirkung von Oxalylchlorid auf carbonylhaltige Verbindungen.

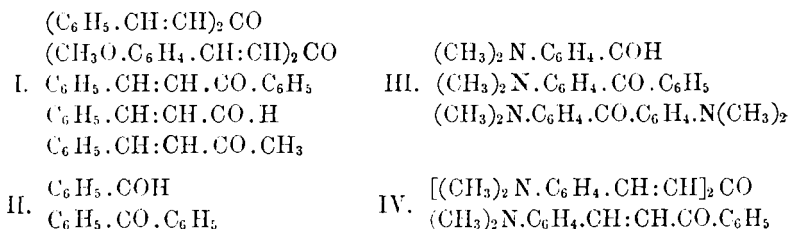
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Oxalylchlorid wirkt auf eine Reihe carbonylhaltiger Verbindungen derart ein, daß die C:O-Gruppe in eine C:Cl<sub>2</sub>-Gruppe verwandelt wird. Es verhält sich also dabei wie ein anorganisches Säurechlorid, z. B. Phosphorpentachlorid:



Die Untersuchungen erstreckten sich bis jetzt auf eine Reihe ungesättigter Verbindungen, die den Cinnamylrest enthalten (Gruppe I und IV), ferner auf einige aromatische Aldehyde und Ketone (Gruppe II und III):



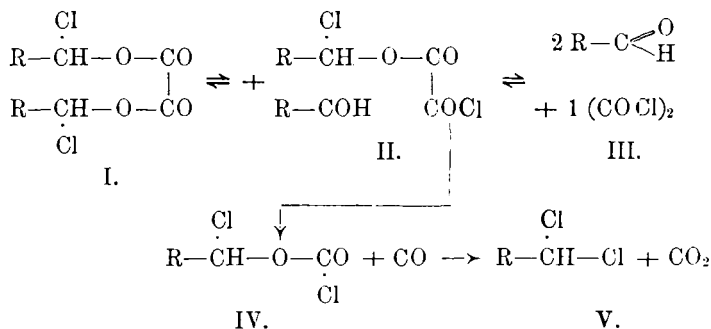
Die Kotochloride fast aller dieser Verbindungen lassen sich leicht nach obiger Reaktion herstellen.

## Zwischenprodukt.

Die Reaktion zwischen Oxalylchlorid und den genannten Verbindungen tritt teils in der Kälte, teils erst bei mehr oder weniger starkem Erhitzen ein. Zwischenprodukte, die Aufklärung über den Reaktionsverlauf geben könnten, wurden in der Regel nicht gefunden; nur aus Zimtaldehyd und Oxalylchlorid entsteht in der Kälte ein beständiges, festes Anlagerungsprodukt von der Zusammensetzung 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.COII + (COCl)<sub>2</sub>; es ist also je eine Aldehydgruppe

<sup>1)</sup> Vorige Mitteilung diese Berichte **42**, 3485 [1909].

mit einer COCl-Gruppe in Verbindung getreten, was sich durch Formel I ausdrücken läßt<sup>1)</sup>:



Das Anlagerungsprodukt zersetzt sich beim Erhitzen einmal unter Rückbildung der Komponenten, hauptsächlich aber unter Zerfall in 1 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Cinnameryl-dichlormethan. Nach obiger Formulierung findet primär eine Dissoziation statt (Reaktion I  $\rightarrow$  II). Dieser Körper II dissoziiert entweder weiter (II  $\rightarrow$  III), oder er zersetzt sich unter Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Abspaltung (II  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  V). Derartige Kohlenoxyd-Abspaltungen erleiden  $\alpha$ -Diketone, hauptsächlich  $\alpha$ -Ketonsäurechloride<sup>2)</sup>, leicht; Kohlensäure-Abspaltungen dieser Art sind jüngst von Einhorn<sup>3)</sup> beim Erhitzen von Phenolkohlensäureestern beobachtet worden.

Das Zwischenprodukt IV sollte durch Anlagerung von Phosgen an Zimtaldehyd zu erlangen sein, ein solches jedoch nicht beobachtet werden. Aber in anderen Fällen reagiert Phosgen mit carbonylhaltigen Verbindungen wie Oxalylchlorid.

#### Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.

Vergleicht man die einzelnen, oben genannten Verbindungen in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxalylchlorid, so ergibt sich Folgendes: Die Ketochloride der Gruppe I entstehen leichter, als

<sup>1)</sup> Nach v. Baeyer und Villiger (diese Berichte **35**, 1211 [1902]) ist die ähnlich zusammengesetzte Verbindung von 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Oxalsäure ein Oxoniumsalz; obige Verbindung ist eventuell analog zu formulieren. Einwirkung von Oxalylchlorid auf das beständige Chlorcarbinol des Dibenzalacetons, die zu einem dem Körper I analogen Produkt führen müßte, kann darüber Aufklärung geben. Die Untersuchung wird in Angriff genommen.

<sup>2)</sup> z. B. Oxalchlorid, vergl. diese Berichte **41**, 3558 [1908]; Dimethylamidobenzoyl-ameisensäurechlorid, diese Berichte **42**, 3486 [1909].

<sup>3)</sup> Einhorn, diese Berichte **42**, 2237 [1909].

die der Gruppe II. Der Cinnamylrest erhöht also die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls gegenüber Oxalylchlorid; übereinstimmend damit reagiert Dibenzalaceton am leichtesten, und zwar schon in der Kälte; Zimtaldehyd und Benzalacetophenon reagieren schwerer, nämlich erst beim Erwärmen, Benzaldehyd und Benzophenon endlich erst beim Erhitzen im Bombenrohr. (Bei Benzalaceton verläuft die Reaktion komplizierter, da hier eine Kondensation an der Methylgruppe eintritt.)

Ein besonderer Einfluß der Cinnamylgruppe auf benachbarte Gruppen zeigt sich also hier wie auch in anderen Fällen. So ist gegenüber Diphenylketen<sup>1)</sup> das Carbonyl im Dibenzalaceton reaktionsfähiger als im Benzalacetophenon und Zimtaldehyd, und da wieder mehr als im Benzophenon und Benzaldehyd.

Der gleiche Einfluß zeigt sich ferner bei der Bildung farbiger Oxoniumsalze<sup>2)</sup>; endlich in der Wirkung der Cinnamylgruppe auf eine benachbarte C:Cl<sub>2</sub>-Gruppe in Bezug auf die abnorme Reaktionsfähigkeit ihrer Chloratome<sup>3)</sup>. Einführung einer *p*-ständigen Methoxygruppe in das Phenyl führt nach v. Baeyer<sup>4)</sup> und nach Straus<sup>5)</sup> eine Erhöhung dieser Effekte herbei. Dianisalaceton, das viel tiefer gefärbte Salze bildet, und dessen Ketochlorid sehr viel reaktionsfähiger ist als das des Dibenzalacetons, wirkt auch stürmischer als dies auf Oxalylchlorid ein.

Auffallend ist die große Reaktionsfähigkeit der C:O-Verbindungen der Gruppe III im Vergleich zu denen der Gruppe II. Am leichtesten entsteht das Chlorid des Dimethylamidobenzaldehyds, und zwar schon in ganz verdünnten Lösungen, etwas schwerer das aus Michlers Keton, und wieder träger als dieses das des um ein (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N ärmeren Dimethylamidobenzophenons. Benzaldehyd und Benzophenon wirken, wie gesagt, erst bei hohem Erhitzen auf Oxalylchlorid ein. Die Verbindungen der Gruppe IV reagieren ebenfalls leichter als die der Gruppe I. Die *p*-ständige Dimethylamidogruppe erhöht also ganz auffallend die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Auf sonstige eigenartige Einflüsse dieser auxochromen Gruppe hat in letzter Zeit besonders Kauffmann<sup>6)</sup> aufmerksam gemacht. Beim Eintreten in chromogene Körper vertieft die Dimethylamidogruppe die Farbe, die nach Nietzki, O. N. Witt, Kauffmann u. a. in Zusammen-

<sup>1)</sup> Vergl. H. Staudinger, diese Berichte **41**, 1495 [1908].

<sup>2)</sup> v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1189 [1902]; **38**, 582 [1905].

<sup>3)</sup> Vergl. F. Straus und Hüsey, diese Berichte **42**, 2168 [1909].

<sup>4)</sup> v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1189 [1902].

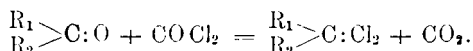
<sup>5)</sup> F. Straus und Hüsey, diese Berichte **42**, 2168 [1909].

<sup>6)</sup> H. Kauffmann, Die Auxochrome. Ahrens'sche Sammlung Bd. XII.

hang steht mit der ungesättigten Natur einer Verbindung; es müssen dann chromogene Körper mit einer Dimethylamidogruppe ungesättigter sein, als solche ohne diese. Bei der Annahme, daß in unserem Fall die erhöhte Reaktionsfähigkeit auf eine Verstärkung des ungesättigten Zustandes des Carbonyls zurückzuführen ist, geben die hier erwähnten Versuche eine Stütze für die oben angeführten Theorien über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution.

#### Einwirkung von Phosgen auf die Carbonylgruppe.

Bei dem ähnlichen Bau und den mannigfachen Analogien in den Reaktionen des Oxalylchlorids und Phosgens lag es nahe, die eben beschriebenen Reaktionen auch mit Phosgen vorzunehmen; und in der Tat reagiert Phosgen ebenso wie Oxalylchlorid mit dem Carbonyl, also nach folgender Gleichung:



Nur verläuft die Reaktion in allen Fällen träger als beim Oxalylchlorid, ein Zwischenprodukt konnte nie beobachtet werden. Auf Körper der Gruppe I wirkt Phosgen bei tiefer Temperatur nicht ein, bei höherer dagegen unter völliger Zersetzung; Ketochloride dieser Gruppe ließen sich also mit ihm nicht darstellen. Nur die sehr reaktionsfähigen Verbindungen der Gruppe III und IV reagieren leicht, und zwar der Dimethylamidobenzaldehyd wieder besser, als das Michlersche Keton.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch Thionylchlorid,  $SOCl_2$ , das ja im Bau und in den Reaktionen (z. B. gegenüber Dimethylanilin)<sup>1)</sup> in naher Beziehung zu dem Phosgen,  $COCl_2$ , steht, entgegen den bisherigen Angaben<sup>2)</sup> auch mit Carbonylverbindungen reagieren kann, hauptsächlich mit den reaktionsfähigen der Gruppe III. Endlich kann die Reaktion überhaupt auf Säurechloride ausgedehnt werden, und Vorversuche ergaben, daß Zimtaldehyd mit dem Äthyl-oxalsäurechlorid, Dimethylamidobenzaldehyd mit diesem und mit Chlorkohlensäureestern in Verbindung tritt. Hier dürften in vielen Fällen die Zwischenprodukte recht beständig sein, die Zersetzungsprodukte bei normalem Reaktionsverlauf zu interessanten neuen Körpern führen.

#### Reaktionsprodukte der Gruppe I und II.

Die Reaktionsprodukte der Gruppe II (Benzalchlorid, Benzophenonchlorid und ähnliche Verbindungen) sind auch auf andere

<sup>1)</sup> Michaelis, Ann. d. Chem. **310**, 148.

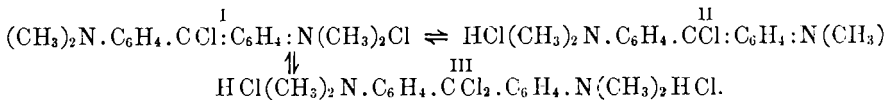
<sup>2)</sup> Lassar-Cohn, Organische Arbeitsmethoden. Bd. II, S. 459.

Weise leicht zugänglich, so daß sich die beschriebene Methode zur Darstellung dieser Verbindungen nicht empfehlen dürfte.

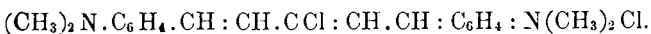
Dagegen können die sehr unbeständigen Chloride der Gruppe I — z. B. die Ketochloride des Dibenzalacetons und Dianisalacetons — die sonst nur schwer zugänglich sind<sup>1)</sup>, nach diesem Verfahren bequem und in reinem Zustand erhalten werden. Es soll untersucht werden, wie weit sich die Reaktionen auf andere ungesättigte Ketone, z. B. Dicinnamyldenacetone, werden ausdehnen lassen, und ob so weitere sonst nicht oder nur schwer zugängliche Vertreter der Ketochloride<sup>2)</sup> zu erhalten sind, die nach den Untersuchungen von Straus<sup>3)</sup> besondere Beachtung verdienen.

#### Reaktionsprodukte der Gruppe III und IV.

Noch gar nicht rein dargestellt und untersucht sind Chloride der Gruppe III und IV. Das Ketochlorid des Michler'schen Ketons ist zwar vielfach schon als Zwischenprodukt beobachtet und als blaue Verbindung von chinoider Struktur beschrieben worden<sup>4)</sup>, ohne jedoch isoliert worden zu sein. Mittels der beschriebenen Methoden kann es leicht dargestellt werden. Es ist ein blauer Farbstoff (Formel I)<sup>5)</sup>, der vielfach Analogien zu den Triphenylmethanfarbstoffen, speziell zu dem Krystallviolett, aufweist. Seine blaue Lösung bildet mit wäßriger Salzsäure ein grünes saures Salz (Formel II), mit trockenem Salzsäuregas entsteht das weiße Salz des echten Ketochlorids (III); beides Verbindungen, die ganz analog den entsprechenden Krystallviolettsalzen zusammengesetzt sind.



Ganz ähnlich verhält sich auch das Tetramethyldiamidodicinnamenyl-dichlormethan, ein rotviolettes, ebenfalls chinoides Salz.



<sup>1)</sup> v. Baeyer und Villiger, diese Berichte **34**, 2695 [1901]. Straus und Hüsey, diese Berichte **42**, 2168 [1909], und frühere Arbeiten.

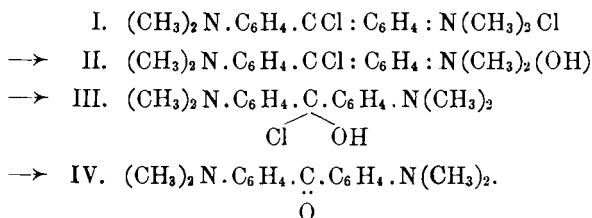
<sup>2)</sup> Z. B. ist die Untersuchung der Einwirkung von Oxalylehlorid auf Chinone, Dimethylpyron, in Angriff genommen.

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Michler, diese Berichte **12**, 1168 [1879]. Nietzki, org. Farbstoffe 129 [1906]. Ferner D. R.-P. 27789.

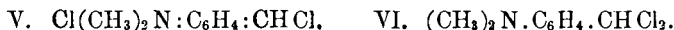
<sup>5)</sup> Über weitere Diphenylmethan-Farbstoffe vergl. Albrecht, diese Berichte **27**, 3294; Hantzsch, diese Berichte **33**, 284 [1900].

Zum Unterschied von den Triphenylmethan-Farbstoffen ist der Diphenylchlormethan-Farbstoff resp. der Dicinnamylchlormethanfarbstoff unbeständig; sie zerfallen beim Erwärmen in wäßriger Lösung; z. B. ersterer in folgender Weise:



Die Chinonbase (II) des Farbstoffs konnte, wenn auch nicht rein, isoliert werden. Dagegen war das Chlorcarbinol (III) nicht zu fassen.

Von den übrigen Ketochloriden konnte bisher nur das Dimethylamido-benzalchlorid rein dargestellt werden, es ist ein farbloser Körper. Die beiden anderen (Dimethylamido-benzophenonchlorid, Dimethylamido-cinnamyl-phenyldichlormethan) wurden bis jetzt nur in Lösungen beobachtet; über ihre Farbe kann nichts gesagt werden. Sie sind keine chinoiden Salze (Formel V), sondern echte Ketochloride (Formel VI).



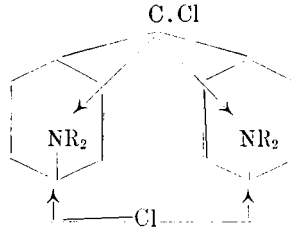
Charakteristisch für alle drei Verbindungen ist ihre äußerst leichte Zersetzlichkeit, hauptsächlich ihre Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. In ihrer Unbeständigkeit erinnern sie an die unbeständigen Säurechloride; die *p*-ständige Dimethylamidogruppe erhöht also die Reaktionsfähigkeit der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe ganz bedeutend<sup>1)</sup>. Bei Einwirkung von Wasser bilden sich bei allen Chloriden primär intensiv gefärbte Körper, deren Konstitution nicht aufgeklärt ist<sup>2)</sup>.

Vergleicht man die verschiedenen Ketochloride, so findet man, daß nur die mit zwei Dimethylamidogruppen chinoid sind; dies findet

<sup>1)</sup> Ebenso ist  $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$  bedeutend unbeständiger als  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ ; vergl. ferner *o*-Amidobenzylchlorid, diese Berichte **27**, 3514 [1894].

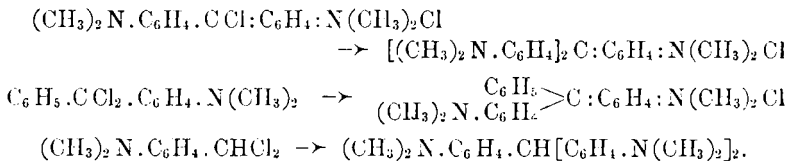
<sup>2)</sup> Auch hier ließen sich Chlorcarbinole nicht nachweisen. Obwohl die Verbindungen der Gruppe III in bezug auf die Reaktionsfähigkeit des Carbons gegenüber Oxalylchlorid, wie auch gegen Diphenylketen, Beziehungen zum Dibenzalacetone aufweisen, verhalten sich ihre Ketochloride anders wie das des Dibenzalacetons, sie liefern keine beständigen Chlorcarbinole. Vergl. Straus und Ecker, diese Berichte **39**, 2977 [1906].

durch folgende Formulierung seinen Ausdruck, in Anlehnung an die v. Baeyersche<sup>1)</sup> Auffassung der Triphenylmethan-Farbstoffe<sup>2)</sup>:

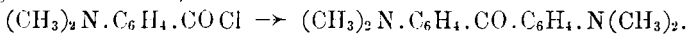


Bei den anderen wenig beständigen Verbindungen lockert dagegen die eine Dimethylamidogruppe die Chloratome, ohne daß es zu einer chinoiden Bindung kommt. (Die Salze dieser letzten Ketochloride sind wieder beständiger als die freien Basen, weil hier die Dimethylamidogruppe abgesättigt ist.)

Die Chloride der Gruppe III werden als Zwischenprodukte bei der Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen angesehen; und in der Tat reagieren sie auch äußerst leicht mit Dimethylanilin in folgender Weise:



Sie erinnern auch hier wieder in ihrer Reaktionsfähigkeit an einige Säurechloride, z. B.



Die analoge Umwandlung der Ketochloride der Gruppe IV in Dicinnamenyl-phenyl-methan-Farbstoffe und in Cinnamenyl-diphenyl-methan-Farbstoffe soll noch untersucht werden.

## Experimenteller Teil.

### Gruppe I und II.

Anlagerungsprodukt von Oxalylchlorid an Zimtaldehyd.

26 g frisch destillierter Zimtaldehyd (2 Mol.) und 13 g Oxalylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Äther scheiden nach 3-tägigem

<sup>1)</sup> v. Baeyer, Ann. d. Chem. **354**, 152; vergl. Schlenk, Ann. d. Chem. **368**, 291.

<sup>2)</sup> Dadurch läßt sich auch erklären, daß der Ersatz einer  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe des Krystallvioletts durch ein Cl-Atom so wenig Farbänderung hervorruft, da ja nur 2  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$  an der Farbstoffbildung wesentlich beteiligt sind.

Stehen in der Kälte 16 g eines weißen Niederschlags des Anlagerungsprodukts aus. Die Ausbeute ist nicht quantitativ, weil die Reaktion zum Teil schon bis zur Bildung von Phenyl-cinnamenyl-dichlormethan vorgeschritten ist, das sich neben unverändertem Aldehyd in der Mutterlauge befindet. Der abgesaugte Niederschlag wird aus Dichloräthylen umkrystallisiert; weiße Blättchen, die sich bei  $106\frac{1}{2}$ — $107^{\circ}$  stürmisch zersetzen.

0.1730 g Sbst.: 0.3870 g  $\text{CO}_2$ , 0.0680 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1656 g Sbst.: 0.3768 g  $\text{CO}_2$ , 0.0666 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 61.38, H 4.12.

Gef. I. » 61.01, » 4.37.

II. » 61.07, » 4.49.

Gegen Wasser ist dies Oxalylchlorid-Derivat merkwürdig unempfindlich; so kann es kurze Zeit ohne starke Veränderung an der Luft liegen. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich unter quantitativer Bildung von Oxalsäure<sup>1)</sup>, während bei der Zersetzung von Oxalylchlorid selbst sich keine Oxalsäure bildet<sup>2)</sup>.

0.3592 g Sbst. (nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen mit Wasser) verbrauchten 36.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ber. 35.91 ccm (für Zerfall in 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Salzsäure).

Beim Versetzen des Anlagerungsprodukts (1 Mol.) mit Anilin (6 Mol.) in Dichloräthylenlösung scheidet sich beim Stehen allmählich Oxanilid ab, und zwar fast quantitativ. Zimtanilid konnte in der Mutterlauge nicht nachgewiesen werden, sie enthielt schmierige Produkte. Beim 12-stündigen Stehen mit Methylalkohol löst sich das Anlagerungsprodukt auf unter Bildung von Oxalsäure-methylester und Zimtaldehyd. Zwischenprodukte konnten in beiden Fällen nicht nachgewiesen werden.

Bei langsamem Erhitzen auf den Schmelzpunkt verliert es fast quantitativ 1 Mol. Kohlenoxyd und 1 Mol. Koblenensäure.

0.4872 g Sbst. gaben bei langsamer Zersetzung unter Durchleiten von Kohlensäure 28 ccm  $\text{CO}$  ( $19^{\circ}$ , 760 mm). Zum Zurückhalten von Oxalylchloriddampf war vor das Azotometer ein U-Rohr mit Anilin geschaltet.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber.  $\text{CO}$  7.00. Gef.  $\text{CO}$  6.70.

Die Oxalylchlorid-Abspaltung ist also hier ganz minimal und kann nur nachgewiesen werden, wenn größere Mengen (5 g) rasch erhitzt werden. (0.3 g Oxanilid, Schmp.  $245^{\circ}$ ).

<sup>1)</sup> Eventuell bildet sich als Zwischenprodukt der von Baeyer dargestellte oxalsäure Zimtaldehyd (2 Mol. Zimtaldehyd + 1 Mol. Oxalsäure). Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1211 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3558 [1908].



Das Anlagerungsprodukt wurde ferner in Schwefelkohlenstofflösung mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt, in der Hoffnung, hier event. zu dem Benzil zu gelangen, welches ja durch direkte Kondensation des Oxalylchlorids mit Benzol nach der Friedel-Kraftsschen Synthese nicht zu erhalten war<sup>1)</sup>. Es resultierten aber nur nicht krystallisierte braune Massen.

Ketochloride des Dibenzal-acetons und Dianisal-acetons.

Dibenzalaceton und Oxalylchlorid wirken schon in der Kälte in Dichloräthylendlösung langsam auf einander ein unter Bildung von Ketochlorid; ein Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden.

Zur Darstellung des Ketochlorids gibt man zu 23.4 g Dibenzalaceton (1 Mol.) eine Lösung von 15 g Oxalylchlorid (1 Mol. = 12.7 g) in 75 ccm Äther und erwärmt<sup>2)</sup> ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde, bis alles Dibenzalaceton in Lösung gegangen ist und keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Dann fügt man 120 ccm Petroläther (Sdp. bis 60°) dazu, stellt die filtrierte Lösung in eine Kältemischung und impft mit einem Krystall Ketochlorid. Dieses scheidet sich in schwach gelben Blättchen aus; .22 g vom Schmp. 72—74°<sup>3)</sup>.

Die Darstellung des Ketochlorids aus Dianisalaceton ist ganz analog, nur ist Feuchtigkeit peinlich auszuschließen.

10 g Dianisalaceton erwärmt man mit einer Lösung von 5 g Oxalylchlorid in 50 cm Äther bis zum Beenden der stürmischen Gasentwicklung und völligen Lösung des Ketons (ca. 15 Min.). Die schwach gelbgrüne Lösung wird mit 100 ccm Petroläther (Sdp. bis 60°) versetzt (bis zur beginnenden Trübung), nochmals bis zum Klarwerden der Lösung erwärmt, und dann von etwas ausgeschiedener dunkelgrüner Substanz filtriert, und zwar wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Ketochlorids im trocknen Kohlen säurestrom. Beim Einstellen des Filtrats in eine Kältemischung scheiden sich weiße oder schwach gelbe Krystallwarzen aus; die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystalle mit Petroläther wieder unter völligem Feuchtigkeitsausschluß nachgewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

Man erhält so das Ketochlorid in weißen oder schwachgelben Krystallen vom Schmp. 86—87°, die nicht weiter umkrystallisiert wurden. Ausbeute 8 $\frac{1}{2}$  g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3561 [1908].

<sup>2)</sup> Zu diesen wie den folgenden Versuchen verwendet man am besten Kolben mit eingeschliftenem Kühler, da Kork, noch mehr aber Gummi, von Oxalylchlorid stark angegriffen wird.

<sup>3)</sup> Schmelzpunkt des reinen Ketochlorids 78° (Baeyer und Villiger, diese Berichte **34**, 2695 [1901]); 77° (Straus und Ecker, diese Berichte **39**, 2977 [1906].

In Benzol, Schwefelkohlenstoff, Dichloräthylen, Äther ist es leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Trocken ist das Ketochlorid ziemlich beständig, feucht oder in Lösung verändert es sich momentan durch die Luftfeuchtigkeit und wird tief blau-violett. Ebenso ist die Methylalkohollösung tief blau. Nähere Untersuchungen habe ich im Hinblick auf die Arbeiten von Straus unterlassen; ich möchte nur erwähnen, daß das violette Zersetzungsprodukt durch Kochen mit Oxalylchlorid in Äther- oder Petrolätherlösung wieder in das weiße Ketochlorid zurückverwandelt werden kann.

I. 0.1538 g Sbst.: 0.3666 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1158 g neue Sbst.: 0.2778 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 65.33, H 5.19.

Geft. I. » 65.01, » 5.49.

» II. » 65.42, » 5.39.

Titration der bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser abgespaltenen Salzsäure.

0.7106 g Sbst. verbrauchen 20.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. 1 Cl<sup>1</sup>) 20.36 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### Zimtaldehyd, Benzal-acetophenon, Benzal-aceton + Oxalylchlorid.

Die Chloride von Zimtaldehyd und Benzalacetophenon werden durch 10-stündiges Kochen von je 1 Mol. mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Oxalylchlorid dargestellt; der Überschuß von Oxalylchlorid ist notwendig, weil ein Teil desselben durch die entstehenden Gase (CO und CO<sub>2</sub>) fortgerissen wird.

Das Reaktionsprodukt aus Zimtaldehyd, das schon bekannte Cinnameryl-dichlormethan<sup>2)</sup>, wird durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. 124° bei 13 mm Druck); Ausbeute 12 $\frac{1}{2}$  g aus 10 g Aldehyd; weiße Krystalle, Schmp. 57 $\frac{1}{2}$  — 58 $\frac{1}{2}$ ° aus Petroläther; im Kolben bleibt ein geringer Rückstand, vielleicht ein Salzsäure-Anlagerungsprodukt<sup>3)</sup>.

Das Ketochlorid des Benzalacetophenons, das Phenyl-cinnameryl-dichlormethan, kann auch durch Vakuumdestillation rein erhalten werden; aber nur in geringer Ausbeute, da teilweise Zersetzung eintritt (3 g aus 10 g Keton, Sdp. 190—192° bei 16 mm Druck). Besser nimmt man das Reaktionsprodukt nach Entfernen des Oxalylchlorids durch Evakuieren in wenig Petroläther (Sdp. bis 60°) auf;

<sup>1)</sup> Vergl. Straus und Hüßy, diese Berichte **42**, 2168 [1909].

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. **1903**, I, 457.

<sup>3)</sup> Völlig salzsäurefreies Oxalylchlorid ist nämlich nicht darzustellen; es empfiehlt sich aber, Oxalylchlorid vor dem Gebrauch auszukochen und so Salzsäure möglichst zu entfernen.

in Kältemischung erstarrt diese Lösung zu einem Krystallbrei, der rasch abgesaugt wird. Der Rest ist aus der Mutterlauge zu gewinnen. Die Röhausbeute ist fast quantitativ, beim Umkrystallisieren aus Petroläther hat man wegen der leichten Löslichkeit und des tiefen Schmelzpunkts große Verluste. Weiße Krystalle vom Schmp.  $37\frac{1}{2}$ — $38^{\circ}$ .

0.1998 g Subst.: 0.5020 g  $\text{CO}_2$ , 0.0870 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ . Ber. C 68.44, H 4.60.

Gef. » 68.52, » 4.84.

In der Kälte wirkt Oxalylchlorid auf Benzalacetophenon nicht ein, es ist kein Anlagerungsprodukt nachzuweisen.

Benzal-aceton und Oxalylchlorid reagieren in der Wärme unter starker Salzsäure-Entwicklung und völliger Verschmierung, so daß ich vermute, daß neben der Ketochloridbildung auch eine Kondensation an der Methylgruppe erfolgt. In der Kälte in ätherischer Lösung wirken beide Körper (2 Mol. : 1 Mol.) nur langsam auf einander ein unter Ausscheidung von braunroten Nadeln (Schmp.  $145$ — $146^{\circ}$  unter Zersetzung nach dem Umkrystallisieren aus Dichloräthylen), die aber nach der Analyse kein einfaches Anlagerungsprodukt darstellen.

#### Phosgen + C:O-Verbindungen der Gruppe I.

Mit Zimtaldehyd bildet Phosgen in Toluollösung auch bei mehrtägigem Stehen in der Kälte kein Anlagerungsprodukt.

Auf Dibenzal-aceton (6 g) wirkt Phosgen (25 g einer 20-proz. Toluollösung) bei 2-stündigem Erhitzen auf  $120^{\circ}$  im Bombenrohr nicht ein; bei  $160^{\circ}$  bilden sich unter Salzsäure-Entwicklung dunkle harzige Massen.

Dianisal-aceton zersetzt sich bei 1-stündigem Erhitzen mit einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol auf  $80^{\circ}$  unter starker Salzsäurebildung.

#### Benzaldehyd, Benzophenon + Oxalylchlorid.

Kocht man 1 Mol. Benzaldehyd (resp. Benzophenon) mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Oxalylchlorid 10 Stunden am Rückflußkühler, so tritt fast keine Reaktion ein; fast quantitativ erfolgt dagegen die Bildung der Dichloride bei ca. 2-stündigem Erhitzen im Bombenrohr auf  $130$ — $140^{\circ}$ . Das Benzalchlorid wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt, Benzophenonchlorid wurde im Vakuum destilliert, und durch Überführen in Benzophenonanilid identifiziert.

#### Gruppe III und IV

##### Dimethylamido-benzalchlorid.

I. 5 g Dimethylamido-benzaldehyd (1 Mol.) werden mit 100 ccm Petroläther übergossen und eine Lösung von 5 g Oxalylchlorid (1 Mol.

= 4.2 g) in 50 ccm Petroläther zugefügt (auch hier ist es vorteilhaft, das Oxalylchlorid durch Auskochen von Salzsäure möglichst zu befreien). Der Aldehyd löst sich unter lebhafter Gasentwicklung, gleichzeitig fällt ein grünliches Pulver aus, das nach Analyse aus fast reinem salzsaurem Dimethylamido-benzalchlorid besteht, und dessen Bildung auf den Salzsäuregehalt des Oxalylchlorids zurückzuführen ist. Zum Beenden der Reaktion wird noch  $\frac{1}{4}$  Stunde schwach erwärmt und dann die Lösung unter völligem Feuchtigkeitsausschluß (im trocknen Kohlensäurestrom) abfiltriert. Beim Einstellen des klaren schwach gelben Filtrats in eine Kältemischung scheiden sich 1—2 cm lange farblose Spieße des reinen Chlorids aus. Die Mutterlauge wird unter denselben Vorsichtsmaßregeln abgegossen, die Kristalle mit Petroläther mehrfach gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei vorsichtigem Arbeiten ist das Dimethylamidobenzalchlorid weiß oder nur schwach grünlich und in Äther völlig löslich.

II. Das Chlorid kann auch in ätherischer Lösung dargestellt werden, allerdings etwas umständlicher.

7 $\frac{1}{2}$  g Aldehyd in 100 ccm Äther werden langsam mit 7 g Oxalylchlorid (statt 6.3 g) in 50 ccm Äther versetzt. Unter heftiger Reaktion scheidet sich salzsaures Dimethylamidobenzalchlorid aus. Danach wird durch Evakuieren der Äther und mit ihm das überschüssige Oxalylchlorid vertrieben, der Rückstand wird mit Äther behandelt und dann das gelöste freie Chlorid vom ungelösten salzsauren Salz filtriert. Beim Konzentrieren der ätherischen Lösung im Vakuum scheidet es sich in prächtigen, farblosen oder schwach gelben Tafeln aus, die in oben beschriebener Weise isoliert werden.

III. Einfach ist die Darstellung des Chlorids mittels Phosgen, da frisches Phosgen in Toluol salzsäurefrei ist.

Man übergießt unter guter Kühlung 3.7 g Aldehyd mit 20 g einer 20-proz. Phosgenlösung in Toluol (ber. 12 $\frac{1}{2}$  g, großer Überschuß wegen der Flüchtigkeit des Phosgens). Der Aldehyd löst sich unter Gasentwicklung, ohne Kältemischung ist die Reaktion sehr stürmisch. Nach kurzer Zeit scheiden sich schwach gelbe Tafeln des Chlorids aus, die wie oben gereinigt werden.

Das Chlorid ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien heiß löslich, in der Kälte in Äther, Benzol und hauptsächlich in Petroläther ziemlich schwer löslich. Nach den oben beschriebenen Darstellungsweisen ist es ohne weitere Behandlung analysenrein. Bei seiner Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit hat das Umfüllen zur Analyse mit großer Vorsicht zu geschehen.

I. 0.1380 g Sbst. (nach I dargestellt): 0.2667 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1407 g Sbst. (nach III dargestellt): 0.2694 g CO<sub>2</sub>, 0.0721 g H<sub>2</sub>O.

I. 0.2100 g Sbst. (nach I): 12.1 ccm N (19°, 756 mm). — II. 0.2448 g Sbst. (nach III): 14.6 ccm N (21°, 757 mm).

$C_9H_{11}NCl_2$ . Ber. C 52.94, H 5.43, N 6.88.  
 Gef. I » 52.71, » 5.76, » 6.76.  
 » II » 52.22, » 5.86, » 6.88.

In der Regel wurde zur Charakterisierung des Chlorids nach Zersetzen mit Wasser der Chlorgehalt bestimmt.

0.4340 g Sbst. (nach I) gef. 42.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ , ber. für 2 HCl 42.54 ccm.

0.3742 g Sbst. (nach I) gef. 36.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ , ber. 36.38 ccm.

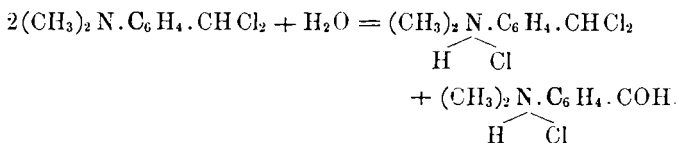
0.1502 g Sbst. (nach II) gef. 14.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ , ber. 14.7 ccm.

0.4154 g Sbst. (nach III) gef. 49.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ , ber. 40.7 ccm.

### Reaktionen des Dimethylamido-benzalchlorids.

I. Das Chlorid zeigt keinen festen Schmelzpunkt; es färbt sich bei 40° dunkelgrün und zersetzt sich bei 60—65° unter Salzsäure-Ab-spaltung zu einer braunen Flüssigkeit. Im zugeschmolzenen Röhrchen erfolgt die Zersetzung bei 100—110°. Versuche, die Menge der ab-gespaltenen Salzsäure zu bestimmen, ferner die Zersetzungsprodukte zu isolieren, führten bisher zu keinem verwendbaren Ergebnis.

II. Auch das völlig trockne Chlorid ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit. Beim Öffnen des Wäageglases färbt sich die Substanz momentan hellgrün, nach einigen Augenblicken tiefgrün, um bei längerem Schütteln an der Luft — ca. 10 Min. — in einen gelben Körper überzugehen, einem Gemisch von salzsaurem Dimethylamido-benzalchlorid und salzsaurem Dimethylamidobenzaldehyd.



Das Salzgemisch ist in Äther und Petroläther unlöslich und nicht mehr dermaßen feuchtigkeitsempfindlich wie das ursprüngliche Chlorid, zersetzt sich aber bei längerem Stehen völlig in salzsauren Dimethylamidobenzaldehyd. Sein Zersetzungspunkt ist höher als der des reinen Chlorids (110—120°). Analyse durch Titration nach Zer-setzung mit Wasser:

0.2038 g Sbst. verbrauchten 19.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ .

0.2784 g Sbst. verbrauchten 25.8 ccm » » » .

Ber. I 19.1 ccm, II 26.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ .

III. Tiefgefärbte Zwischenprodukte beobachtet man auch, wenn Äther- oder Petrolätherlösungen des Chlorids mit Feuchtigkeit zu-sammenkommen; es scheiden sich zuerst am Rand des Gefäßes tief-grüne bis blaugrüne Massen aus, dann allmählich gelbe Nadelchen; letztere bestehen aus unreinem salzsaurem Dimethylamidobenzalchlorid.

Ferner entsteht beim Eintragen von Dimethylamidobenzalchlorid in Wasser eine tiefviolette Färbung, die  $\frac{1}{2}$  Minuten anhält, um dann zu verschwinden unter Bildung von Dimethylamidobenzaldehyd und Salzsäure.

Zur Isolierung des gefärbten Zwischenprodukts wurde der tiefgrüne Körper in einem Extraktionsapparat mit Glasschliffen mit Äther behandelt zum Entfernen von Dimethylamidobenzalchlorid und der grüengefärbte, ungelöste Rückstand analysiert. Er hatte einen höheren Salzsäuregehalt als das Dimethylamidobenzalchlorid, einen tieferen als dessen salzsaures Salz. Einige Produkte hatten die Zusammensetzung 1 Mol. Dimethylamidobenzalchlorid + 1 Mol. salzsaures Dimethylamidobenzalchlorid, so daß man vermuten kann, das Chlorid habe sich in seiner chinoiden Form  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{CHCl}$  mit seinem salzsauren Salz zu einem chinhydrontartigen Körper vereinigt. Die Körper geben mit Wasser auch noch violette Lösungen. Schmp. 100–110° unter Zersetzung.

IV. Mit Anilin (3 Mol.) reagiert das Chlorid in ätherischer Lösung (1 Mol.) heftig unter Bildung von Dimethylamido-benzylidenanilin<sup>1)</sup>.

V. 5 g Chlorid (1 Mol.) in 50 ccm Äther treten sofort mit Dimethylanilin (13 g — 4 Mol.) in 50 ccm Äther unter Grünfärbung in Reaktion. Ohne Lösungsmittel oder in konzentrierter Lösung ist die Einwirkung sehr heftig. Nach Abdestillieren des Äthers wird der tiefblaue Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich die Leukobase des Krystallvioletts als weißer Niederschlag ausscheidet, aus Aceton weiße Nadeln vom Schmp. 173°.

#### Salzsaures Dimethylamido-benzalchlorid.

Das salzsaure Salz wurde auf drei Wegen erhalten:

1. Als Nebenprodukt in unreiner Form bei der Darstellung von Dimethylamidobenzalchlorid mittels Oxalylchlorid;
2. rein, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in verdünnte, ätherische Lösungen des Dimethylamidobenzalchlorids, wobei es sich als weißer Krystallfilz ausscheidet;
3. durch 4-stündiges Kochen von salzsaurem Dimethylamidobenzaldehyd (3.7 g) mit Oxalylchlorid (3 g) in ätherischer Lösung (20 ccm).

Das salzsaure Dimethylamidobenzalchlorid ist wesentlich beständiger als die freie Base; es kann z. B. bei raschem Arbeiten an der Luft abfiltriert werden. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich gelb; beim Lösen in Wasser tritt wie beim freien Chlorid mo-

<sup>1)</sup> Sachs, diese Berichte **35**, 3573 [1902].

mentane Violettfärbung ein, die nach einigen Sekunden unter Bildung von Dimethylamidobenzaldehyd verschwindet. Seine Reaktionen, z. B. gegen Dimethylanilin, sind dieselben wie die der freien Base. Schmp. 150—155° (Zersetzung unter Gasentwicklung zu brauner Flüssigkeit).

0.1706 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 758 mm).

$C_9H_{12}NCl_3$ . Ber. N 5.84. Gef. N 5.54.

Salzsäurebestimmung nach Zersetzen des Chlorids mit Wasser:

0.1036 g Sbst. verbr. 12.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. 12.90 ccm.

0.1254 » » » 15.35 » » » 15.65 » .

#### Salzsaurer Dimethylamido-benzaldehyd.

Der salzsaure Dimethylamidobenzaldehyd wurde vor allem deshalb dargestellt, um zu prüfen, ob er event. in einer gefärbten chinoiden Form vorkommen könne, ferner, ob bei seiner Einwirkung auf Dimethylamidobenzalchlorid, resp. auf dessen salzsaures Salz, sich gefärbte, chinhydronartige Körper bilden, die über die Zusammensetzung der gefärbten Zersetzungsprodukte des Benzalchlorids Aufschluß geben könnten; es wurden aber keine derartigen Beobachtungen gemacht.

Der Körper wird dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in ätherische Lösung des Aldehyds (5 g in 100 ccm); er bildet weiße Krystalle vom Schmp. 107—109°; in Wasser löst er sich farblos unter Zersetzung in Aldehyd; mit Dimethylanilin reagiert er nicht.

0.1890 g Sbst. verbr. 10.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. 10.18 ccm.

0.1678 » » » 9.0 » » » 9.04 » .

#### Dimethylamido-benzophenonchlorid.

Zu 5.6 g Dimethylamidobenzophenon wurde eine Lösung von 3.5 g Oxalylchlorid in 150 ccm Petroläther zugesetzt. In der Kälte tritt keine Reaktion ein, beim längeren Kochen löst sich das Keton zum großen Teil auf. Die äußerst wasserempfindliche Lösung wird im trocknen Gasstrom filtriert; das rotbraune Filtrat scheidet beim Einstellen in Kältemischung rotbraune, schmierige Substanzen aus. Auch beim Verdampfen des Petroläthers im Vakuum erhält man nicht krystallisierte Körper. An feuchter Luft scheiden sich aus der Petrolätherlösung tief orange gefärbte Körper aus.

In ätherischer Lösung verläuft der Versuch fast ebenso. Daß in den Lösungen aber das gesuchte Ketchlorid<sup>1)</sup> vorhanden ist, ergibt sich einmal aus der momentanen Malachitgrün-Bildung bei Zusatz von Dimethylanilin; es wurde als Zinkdoppelsalz nach dem Lösen in Wasser gefällt. Ferner wurde Salzsäure eingeleitet, und so das salz-

<sup>1)</sup> Nach seiner Löslichkeit in Äther und Petroläther ist es ein echtes Ketchlorid und kein chinoides Salz.

saure Salz als weißer Niederschlag erhalten, der äußerst feuchtigkeitsempfindlich ist, und an der Luft sich tief orangerot färbt. Bei 90° wird das Salz rot, bei 110—120° schmilzt es zu einer tief roten Flüssigkeit. In Wasser löst es sich mit tief orangeroter Farbe, die in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen unter Bildung des Ketons verschwindet.

0.2038 g Sbst. verbr. 19.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NCl<sub>3</sub> 19.3 ccm.

Das salzsaure Salz des Ketochlorids wurde auch aus salzsaurem Dimethylamidobenzophenon durch 10-stündiges Kochen mit Oxalylchlorid in ätherischer Lösung darzustellen versucht. Dieses wird aber nur langsam angegriffen, so daß man immer nur Gemische des Ketonsalzes und des Ketochloridsalzes erhält. Bei 100° im Bombenrohr tritt dagegen Reaktion ein unter Bildung einer schmierigen Substanz.

Das salzsaure Dimethylamidobenzophenon selbst wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base (5 g in 100 ccm) erhalten; weißer Krystallfilz vom Schmp. 129—130°.

0.3844 g Sbst. verbr. 14.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NOCl 14.70 ccm.

#### Tetramethyldiamido-benzophenonchlorid.

I. 5.2 g Michlers Keton (1 Mol.) in 150 ccm Benzol werden mit 3 g möglichst salzsäurefreiem Oxalylchlorid (1 Mol. = 2.5 g) in 50 ccm Benzol versetzt. Unter Gasentwicklung scheidet sich der Farbstoff aus, der als tiefblaue, voluminöse Masse den Kolben erfüllt. Das Ketochlorid ist verunreinigt mit etwas salzsaurem Michlerschem Keton, dessen Bildung auf Salzsäuregehalt des Oxalylchlorids zurückzuführen ist. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Titration der Salzsäure nach Zersetzen durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen mit Wasser.

0.7497 g Sbst. verbr. 41.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 46.40 ccm.

II. Lösungen des Ketochlorids kann man leicht herstellen, wenn man eine Lösung von Michlers Keton in Dichloräthylen (resp. reinem Chloroform) — 13 g in 100 ccm — mit Oxalylchloridlösung versetzt —  $6\frac{1}{2}$  g in 50 ccm. Unter stürmischer Gasentwicklung tritt Reaktion ein, die Lösung färbt sich prachtvoll blau. Das Ketochlorid ist wie das Krystallviolett in Dichloräthylen (resp. Chloroform) leicht löslich; das unlösliche, salzsaure Salz desselben<sup>1)</sup> wird abfiltriert, die so erhaltenen Lösungen von reinem Ketochlorid eignen sich besonders zu Reaktionen.

<sup>1)</sup> Bildung infolge Salzsäuregehalts des Oxalylchlorids.



III. Rein erhält man das Ketochlorid aus dem Keton mittels salzsäurefreiem Phosgen. In der Kälte wirkt Phosgen in Toluol (20 g einer 20-proz. Lösung, statt 12½ g) auf Michlers Keton (6.7 g) sehr langsam ein. Nach 1-stündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 100° erhält man das Ketochlorid in gut ausgebildeten, schwarzblauen, grün schillernden Blättchen, die nach dem Auswaschen und Entfernen des Lösungsmittels völlig rein sind. Ausbeute quantitativ. Die Substanz ist hygroskopisch, aber weit beständiger als die echten Ketochloride; in Äther und Benzol ist sie nicht, in Dichloräthylen und Chloroform leicht löslich. Bei 125—140° sintert die Substanz, bei 150° bildet sich unter Gasentwicklung eine schwarzbraune Masse.

0.1642 g Sbst.: 0.3782 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O. — 0.2720 g Sbst.: 20.2 ccm N (19°, 753 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.13, H 6.23, N 8.69.  
Gef. » 62.82, » 6.53, » 8.60.

Bestimmung des Chlorgehalts durch Titration der Salzsäure nach ½-stündigem Erwärmen der wäßrigen Lösung.

0.2569 g Sbst. verbr. 24.4 ccm ½<sub>10</sub>-n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. 24.4 ccm.  
0.3928 » » » 15.9 » » » 15.9 » .

#### Reaktionen des Ketochlorids.

I. In kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, löst sich das Ketochlorid mit tiefblauer Farbe; die Färbung verschwindet bei längerem Stehen, sehr rasch beim Kochen unter Ausscheiden von Michlers Keton. Wolle wird blau gefärbt, aber bald gelb (Färbung durch Michlers Keton).

II. Bei Zusatz von Salzsäure zu der wäßrigen Lösung wird diese grün unter Bildung von saurem Salz, bei genügend Wasserzusatz wieder blau.

III. Nach Zufügen von Natronlauge zu der ganz verdünnten Farbstofflösung fällt in rotvioletten Flocken ein Körper aus, der wohl die Chinonbase darstellt.

Er wird rasch abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Beim Erwärmen mit Wasser (ebenso mit verdünnter Salzsäure) wird die Lösung zuerst blau (Bildung des Farbsalzes), dann farblos (Zerfall in Michlers Keton). Schmelzpunkt unscharf bei 150—160° unter Zersetzung. Nach der Analyse ist der Körper stark mit Michlerschem Keton verunreinigt.

Chlorbestimmung durch Titrieren der Salzsäure nach Zersetzen durch ½-stündiges Erwärmen mit Wasser.

0.3570 g Sbst. verbr. 9.1 ccm ½<sub>10</sub>-n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. für C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ONCl 11.4 ccm.

IV. Mit Dimethylanilin reagiert das Ketochlorid momentan unter Krystallviolett-Bildung; es läßt sich dies durch folgenden Versuch gut demonstrieren:

Eine Dichloräthylenslösung des Ketochlorids wird in zwei Teile geteilt, zu der einen Hälfte die berechnete Menge Dimethylanilin (2 Mol.) zugefügt und dann beide Lösungen mit ca. 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abdestillieren des Dichloräthylens hat sich die reine Lösung des Ketochlorids vollständig entfärbt, während die mit Dimethylanilin versetzte Lösung die tiefviolette Färbung des Krystallvioletts hat. Dieses wurde aus der konzentrierten wäßrigen Lösung nach dem Abfiltrieren von beigemengtem Michlerschen Keton auskrystallisiert und durch Überföhren in das Leukocyamid identifiziert.

#### Salzsaures Tetramethyldiamido-benzophenonchlorid.

I. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Dichloräthylenslösung des Ketochlorids entfärbt sich diese rasch unter Bildung eines weißen Niederschlags. Dieser ist das Salz des eigentlichen Ketochlorids, das erwartete grüne Salz des chinoiden Chlorids war nicht zu fassen.

II. Salzsaures Michlersches Keton (3.4 g) reagiert auch bei 10-stündigem Kochen nur wenig mit Oxalylchlorid (2 g) bei Gegenwart von Äther (20 ccm) analog dem salzsauren Dimethylamidobenzophenon und zum Unterschied von salzsaurem Dimethylamidobenzaldehyd<sup>1)</sup>. Quantitative Bildung des salzsauren Salzes erfolgt dagegen beim 4-stündigen Erhitzen des Reaktionsgemisches im Bombenrohr auf 100° oder in kochender Benzollösung.

Das reine Salz ist ganz weiß, aber sehr veränderlich; durch Feuchtigkeitszutritt wird es erst grün (saures Salz), dann blau (chinoides Ketochlorid). In Wasser löst es sich mit tiefblauer Farbe. Bei 150° wird es dunkelblau, bei 185° zersetzt es sich unter Gasentwicklung.

0.3832 g Subst. (nach I dargestellt.) verbr. 38.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

0.2461 » » ( » II » ) » 24.9 » » »

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. I. 38.7, II. 24.86 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

#### Salzsaures Salz des Michlerschen Ketons<sup>2)</sup>.

Das Salz erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in Benzol- oder Dichloräthylenslösungen von Michlers Keton. Zuerst entsteht eine braune Färbung (chinoides Monosalz<sup>3)</sup>), die fast momentau weiß

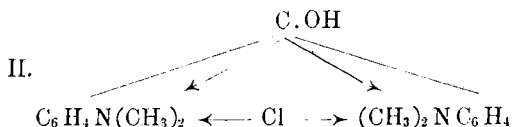
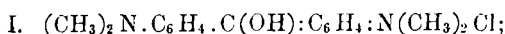
<sup>1)</sup> Die salzsauren Salze zeigen also dieselbe Abstufung in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxalylchlorid, wie die freien Basen.

<sup>2)</sup> Vergl. Fehrmann, diese Berichte **20**, 2845 [1887].

wird. Das Salz spaltet schon im Exsiccator leicht Salzsäure ab; beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$  im Vakuum zerfällt es, ohne zu schmelzen, vollständig in Michlers Keton und Salzsäure, dabei wird es vorübergehend braun.

0.3610 g Subst. verbr. 19.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{Cl}_2$  21.2 ccm.

An der Luft zerfließt das weiße Salz rasch und wird kurze Zeit braun, ebenso beobachtet man beim Lösen der Substanz in Wasser eine momentan verschwindende Braunfärbung. Diese kann man auf die Bildung eines chinoiden Monosalzes zurückführen <sup>1)</sup> [(Formel I) oder nach der Baeyerschen Auffassung <sup>2)</sup> deuten (Formel II); letztere erklärt gleichzeitig, daß nur das Monosalz, und nicht auch das Disalz, Neigung zu Chinonbildung zeigt <sup>3)</sup>.



Es wurden Versuche gemacht, das Monosalz durch Zusatz von nur 1 Mol. Salzsäure zur Benzollösung des Michlerschen Ketons darzustellen. Die anfänglich braune Fällung wird fast momentan weiß, geht also in Disalz über. Ebenso konnte auch beim vorsichtigen Zersetzen des Disalzes im Vakuum das gefärbte Zwischenprodukt nicht isoliert werden.

Einwirkung von Oxalylchlorid (resp. Phosgen) auf Tetramethyldiamido-dibenzalacetone<sup>4)</sup> und Dimethylamido-benzal-acetophenon<sup>4)</sup>.

Das erste Keton reagiert in Benzollösung sowohl mit Oxalylchlorid als auch mit Phosgen schon in der Kälte unter Bildung eines violetten Niederschlags, der chinoiden Form des Ketochlorids. Verdünnte Lösungen sind tief grün; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure werden sie rot. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung ein

<sup>2)</sup> Dessen Bildung ist schon von Nietzki. Org. Farbstoffe 1901, S. 114 erwähnt.

<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 354, 152.

<sup>4)</sup> Auffallend ist dann nur, daß dieses chinoiden Salz so anders als das blaue Ketochlorid des Michlerschen Ketons gefärbt ist, daß also Ersatz eines Chlors durch Hydroxyl solchen Farbumschlag hervorbringt.

<sup>1)</sup> Darstellung Sachs, diese Berichte 35, 3569 [1902].

unter Entfärbung und Ausscheiden eines flockigen roten Niederschlags; letzterer konnte nicht mit dem Keton identifiziert werden.

0.1762 g Sbst. verbr. 9.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>, ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl, 9.39.

Kocht man Dimethylamido-benzalacetophenon mit einer ätherischen Oxalylchloridlösung, so löst es sich auf unter Ausscheiden eines weißen Niederschlags (salzsaures Salz). Die hellrote, sehr veränderliche Lösung enthält das eigentliche Ketchlorid; bei Feuchtigkeitszutritt scheidet sich ein tieferer Niederschlag aus. Dieses Chlorid soll, wie das vorige, noch näher untersucht werden.

### 578. Richard Willstätter: Über die Bindung des Eisens im Blutfarbstoff.

[Mitteilung aus d. Chem. Laboratorium d. Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]  
(Eingegangen am 7. Oktober 1909.)

In einer gemeinsam mit Hrn. Herm. Fritzsche ausgeführten Untersuchung, die ich der Redaktion der »Annalen« eingeschickt, habe ich nachgewiesen, daß das Chlorophyll sich von einer Tricarbonsäure ableitet. Beim Erhitzen mit konzentrierten Alkalien entstehen zuerst magnesiumhaltige Dicarbonsäuren (Glaukophyllin und Rhodophyllin), dann zwei magnesiumhaltige Monocarbonsäuren (Pyrro- und Phyllophyllin von der Zusammensetzung C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Mg). Diese zwei- und einbasischen Phylline bilden Salze<sup>1)</sup> und Ester: ihre Carboxyle stehen in keiner Beziehung zum komplex gebundenen Metall.

Das Magnesium im Chlorophyll und die Gruppe FeCl im Blutfarbstoff sind gleichartig gebunden<sup>2)</sup>: Rhodophyllin und Hämin sind analoge Dicarbonsäuren. Hämin ist eine Verbindung von beträchtlich saurer Natur, darauf gründen sich die Methoden des Umkrystallisierens mit Hilfe organischer Basen. Nach der Bildung der Häminester<sup>3)</sup> von M. Nencki und S. Zaleski<sup>4)</sup> und nach der Salz- und Esterbildung der Porphyrine, namentlich des Mesoporphyrins<sup>5)</sup>, konnte die Anwesenheit zweier Carboxyle im Hämin nicht zweifelhaft sein.

In einer soeben erschienenen Abhandlung leiten O. Piloty und S. Merzbacher<sup>6)</sup> aus dem Nachweis der Carboxyle im Hämin folgende Annahme ab hinsichtlich der Bindung des Eisens:

<sup>1)</sup> Über Magnesium- und Kaliumsalz des Rhodophyllins siehe Ann. d. Chem. **358**, 239 [1907].

<sup>2)</sup> R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Ann. d. Chem. **358**, 212 u. f. [1907].

<sup>3)</sup> Nencki hat die Alkylderivate als Äther aufgefaßt, aber nach Bildung und Verhalten ist es selbstverständlich, daß Carbonsäureester vorliegen.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **30**, 384 [1900].

<sup>5)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **37**, 54 [1902].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **42**, 3253 [1909].