

Endlich wurde auf das Chlorid 1 Mol. Tripropylamin in Petrolätherlösung unter Wasserstoff-Atmosphäre einwirken gelassen, aber selbst nach eintägigem Stehen hatte fast keine Salzsäure-Abspaltung stattgefunden; die Reaktionsflüssigkeit wurde in eine ätherische Anilinlösung überfiltriert und dort noch eine reichliche Menge von salzsaurem Anilin erhalten.

215. H. Staudinger, K. Clar und E. Czako¹⁾: Über Ketene. XXIII. Über die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms gegen Metalle.

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

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Da in den in den vorhergehenden Arbeiten beschriebenen Verbindungen das Halogenatom je nach der Bindung eine auffallend verschiedene Reaktionsfähigkeit gegen Zink zeigte, haben wir das Verhalten einer Anzahl einfacher Verbindungen in ätherischer Lösung untersucht, um uns allgemein über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit des Chlors gegen Zink in ätherischer Lösung zu orientieren, und zwar folgende:

I.	II.	III.	IV.
CH_3J	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$
CH_2J_2	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$
CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$
CCl_4			

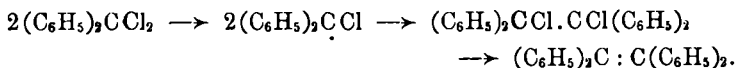
Von den angeführten Verbindungen reagieren nur die letzten Glieder der Reihen II, III und IV leicht mit Zink²⁾ und zwar das Triphenylchlormethan leichter als das Benzotrichlorid; also begünstigt Phenyl- und Chlor-Substitution die Abspaltbarkeit des Chlors im Gegensatz zu Wasserstoff-Substitution³⁾, und zwar ist der Einfluß der Phenylgruppe stärker als der von Chloratomen.

¹⁾ Diplomarbeit, Karlsruhe 1910.

²⁾ Es wurden Proben der Verbindungen mit der 5-fachen Äthermenge verdünnt, mit Zinkspänen (event. nach Zusatz einer Spur Wasser zum Einleiten der Reaktion) gekocht und geprüft, ob so eine lebhaftere, auch ohne Erwärmen fortschreitende Reaktion einträte. Dies ist nur bei den drei angeführten Verbindungen der Fall; bei sehr langem Kochen verändern sich z. T. auch die anderen Körper, z. B. Benzalchlorid.

³⁾ So reagiert auch das Diphenylchloracetylchlorid im Gegensatz zum Chloracetylchlorid leicht mit Zink. Vergl. B. 42, 4213 [1909] und ferner A. 380, 285.

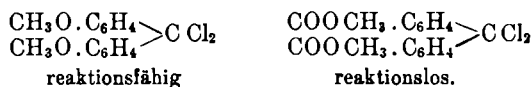
Als Reaktionsprodukte entstehen aus dem Triphenyl-chlormethan Lösungen des Triphenylmethyls, beim Diphenyl-dichlormethan bei kurzer Reaktionsdauer das in letzter Zeit öfter untersuchte Tetraphenyl-dichlor-äthan¹⁾, bei langer Reaktionsdauer Tetraphenyl-äthylen, beim Benzotrichlorid endlich das Stilben-dichlorid. Die Reaktion wird auch in den beiden letzten Fällen so verlaufen, daß primär Triphenyl-methyl-derivate entstehen, die sich aber sofort polymerisieren, z. B.:



Versuche, das Diphenyl-chlor-methyl derart nachzuweisen, daß es durch Einleiten von Sauerstoff während der Reaktion in das Peroxyd übergeführt würde, hatten keinen Erfolg. Beim Diphenyl-dichlormethan entsteht zwar im Anfang der Reaktion mit Zink eine schmutzigrüne Färbung, und es wurde zuerst vermutet, daß sie von der Bildung des Methyl-derivats herrührt. Tatsächlich aber bildet Diphenyldichlormethan mit Chlorzink eine gelbgrün gefärbte Verbindung²⁾. Derartige Doppelverbindungen entstehen bekanntlich auch aus Triphenylchlormethan und Chlorzink; die Darstellung der Reaktionsprodukte ist deshalb erschwert, und das beschriebene Verfahren dazu nicht geeignet.

Da im Gegensatz zum Diphenyldichlormethan das Diphenyl-dichlormethan-dicarbon-säurechlorid gegen Zink ganz reaktionslos ist³⁾, so geht weiter daraus hervor, daß Substituenten in der Phenylgruppe die Reaktionsfähigkeit der Chloratome sehr stark beeinflussen.

Zur Prüfung der Frage wurden Dimethoxydiphenyl-dichlormethan und Diphenyl-dichlormethan-dicarbon-säureester untersucht. Das erste Produkt reagiert sehr heftig mit Zink; es ist reaktionsfähiger als das einfache Diphenyldichlormethan; das zweite ist dagegen mit Zink nicht in Reaktion zu bringen, und so erklärt sich auch das in der 20. Mitteilung beschriebene Verhalten des Diphenyl-dichlormethan-dicarbon-säurechlorids.



Die auxochrome Gruppe steigert also die Reaktionsfähigkeit der CCl_2 -Gruppe gegen Zink, während die antiauxochrome Gruppe sie schwächt. Übereinstimmend damit ist das Dimethoxy-diphenyl-

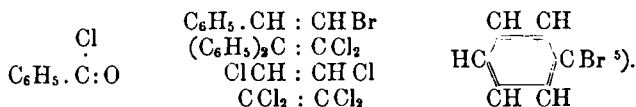
¹⁾ Schmidlin und Escher, B. 48, 1153 [1910]; Finkelstein, B. 48, 1533 [1910].

²⁾ Komplexverbindungen des Diphenyldichlormethans hat schon Gomberg beobachtet. B. 35, 1837 [1902].

³⁾ Vergl. 20. Mitt.

dichlormethan auch sonst sehr reaktionsfähig¹⁾, z. B. gegen Wasser, Alkohol sehr empfindlich; es bildet mit Chlorzink oder Quecksilberchlorid tiefgefärbte Niederschläge, steht also im großen Ganzen dem Triphenylchlormethan und dem Ketochlorid des Dibenzalacetons²⁾ in seinem Verhalten sehr nahe. Der Diphenyl-dichlormethan-dicarbon säureester ist dagegen eine recht beständige Verbindung (z. B. gegen Wasser) und bildet mit den genannten Metallchloriden keine Doppelsalze. Das Benzophenonchlorid nimmt eine Mittelstellung zwischen beiden Körpern ein. Da, während diese Arbeit im Gang war, eine umfangreichere Publikation über dies Gebiet erschien³⁾, so wurde von weiteren Untersuchungen abgesehen.

Endlich ist es auffallend, daß das sonst so leicht reagierende Säurechlorid-Chloratom sehr schwer mit Metallen in Reaktion tritt, daß Oxalylchlorid und Terephthalylchlorid z. B. mit Zink in ätherischer Lösung nicht reagieren. Auch Benzoylchlorid, Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylacetylchlorid sind unter diesen Bedingungen nicht mit Zink zur Reaktion zu bringen⁴⁾. Entgegen den üblichen Anschauungen ist also das Chloratom an der Carbonylgruppe sehr fest gebunden. Der Grund hierfür ist der, daß das Chloratom hier an einem ungesättigten Kohlenstoffatom als Substituente vorhanden ist. Das zeigt sich ferner daran, daß auch folgende Verbindungen nicht mit Zink in Reaktion treten, bei denen das Halogenatom ebenfalls an einem ungesättigten Kohlenstoffatom steht:



¹⁾ Ebenso ist Anisalchlorid reaktionsfähiger als Benzalchlorid (H Schmidt, B. 40, 2331 [1907]). Auf den Einfluß der Methoxygruppe auf die Reaktionsfähigkeit der CCl_2 -Gruppe ist hauptsächlich von F. Straus und Lutz, A. 374, 40 (vergl. auch Straus und Ecker, B. 39, 2977 [1906]) bei der Untersuchung des Ketochlorids des Dianisalacetons aufmerksam gemacht worden.

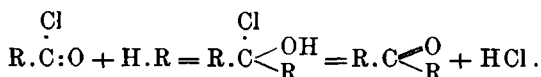
²⁾ Straus und Ecker (B. 39, 2993 [1906]) haben aus diesem Körper mit Zinnchlorid und Quecksilberchlorid tiefgefärbte Verbindungen erhalten.

³⁾ Norris, Thomas and Brown, B. 43, 2940 [1910].

⁴⁾ Bekanntlich lassen sich *o*-Diketone aus Säurechloriden nicht erhalten. Wenn Säurechloride mit Metallen in Reaktion treten, so geschieht es nur bei Gegenwart von Wasser, und primär findet eine Reduktion statt. Vergl. Klinger und Standke, B. 24, 1264 [1891]; Klinger, B. 31, 1217 [1898], und Aug. Basse, Dissert., Rostock 1893.

⁵⁾ Über den Vergleich von aromatischen mit ungesättigten aliphatischen Jodverbindungen vergl. J. Thiele und W. Peter, A. 369, 119.

Wenn bei sonstigen Reaktionen Säurechloride ein überaus reaktionsfähiges und scheinbar sehr bewegliches Chloratom besitzen, so liegt der Grund hierfür nicht in der lockeren Bindung des Chloratoms, wie gewöhnlich angenommen wird¹⁾, sondern in der Nachbarschaft der ungesättigten Carbonylgruppe, die im Gegensatz zur Äthylenbindung Wasser, Alkohol und Amine leicht addieren kann. Die Umsetzungen der Säurechloride sind also nach folgendem Schema zu formulieren:



Auf der festen Bindung des Chlors an der Carbonylgruppe beruht auch die Tatsache, daß Säurechloride nicht mit Magnesium in Reaktion zu bringen sind und keine Grignardschen Verbindungen liefern, die zur Darstellung von Aldehyden wertvoll sein könnten. So sind z. B. weder Benzoylchlorid²⁾, noch Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylacetylchlorid mit Magnesium, auch nicht mit aktiviertem, in ätherischer Lösung zur Reaktion zu bringen. Die Chloride der zweibasischen Oxal- und Terephthalsäure setzen sich dagegen mit Magnesium unter Bildung brauner, magnesiumhaltiger Produkte um; diese entsprechen aber nicht den Grignardschen Verbindungen, sie geben bei der Zersetzung mit Wasser keine Aldehyde und müssen noch weiter untersucht werden.

Es wurde früher mitgeteilt³⁾, daß im Gegensatz zu den Säurechloriden die Imidchloride mit Magnesium in Verbindung treten können, und es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Reaktion geeignet sei, die Carboxylgruppe in die Aldehydgruppe umzuwandeln. Bisher konnte aber nur aus dem Benzanilid-imidchlorid das Benziliden-anilin und daraus der Benzaldehyd gewonnen werden. Einer größeren Ausdehnung war die Reaktion nicht fähig. Isobuttersäure-anilid-imidchlorid, Diphenylacetanilid-imidchlorid und Triphenylacetanilid-imidchlorid traten mit Magnesium in Essigester nicht in Reaktion.

Das Halogen ist also, wie zu erwarten war, auch an der C:N-Gruppe sehr fest gebunden, und man beobachtet ferner, daß auch

¹⁾ Vergl. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der org. Chem., II. Aufl., 1907, I. Bd., S. 563.

²⁾ Benzoylbromid tritt in ätherischer Lösung mit aktiviertem Magnesium in Reaktion. Beim Aufarbeiten wurden außer harzigen Produkten Benzoesäure und Benzoessäureester erhalten.

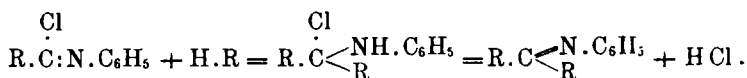
³⁾ B. 4¹, 2217 [1908].

allgemein mit anderen Metallen, wie z. B. Zink, die Imidchloride in ätherischer Lösung nicht reagieren.

Gegen Wasser, Alkohol, Amine sind die Imidchloride dagegen sehr reaktionsfähig, und zwar mehr als die entsprechenden Säurechloride. So ist das Benzanilid-imidchlorid gegen Feuchtigkeit empfindlicher als Benzoylchlorid, und ebenso werden Diphenylacetanilid-imidchlorid und Triphenylacetanilid-imidchlorid durch Wasser leicht in die Säureanilide zurückverwandelt, während die entsprechenden Säurechloride, hauptsächlich das Triphenylacetylchlorid, sehr beständig sind.

Diese Tatsachen bestätigen die obige Ansicht, daß die Umsetzungen der Säurechloride auf der Additionsfähigkeit des Carbonyls beruhen. Die Imidchloride sind deshalb reaktionsfähiger, weil die C:N-Doppelbindung additionsfähiger ist. Letzteres zeigt sich z. B. daran, daß die Schiff'schen Basen viel leichter Diphenylketen anlagern, als die entsprechenden Aldehyde und Ketone¹⁾.

Die Umsetzung der Imidchloride mit Wasser, Alkohol usw. ist also genau so zu formulieren, wie oben die der Säurechloride:



Experimentelles.

Diphenyl-dichlormethan + Zink.

In Essigesterlösung ist diese Reaktion schon untersucht worden²⁾. Es bildet sich dabei Tetraphenyl-äthylen. Wenn man Diphenyl-dichlormethan und Zink in absolut ätherischer Lösung auf einander einwirken läßt, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein, und wenn man nach Beenden derselben Petroläther zusetzt und die Lösung mit Wasser schüttelt, so kann man nach Konzentrieren des Lösungsmittels Tetraphenyl-dichloräthan gewinnen. Schmp. 180°³⁾. Allerdings entsteht nebenher auch noch Tetraphenyl-äthylen, das man allein erhält, wenn man nach dem Aufhören der ersten heftigen Reaktion noch ca. 1/2 Std. lang kocht. Charakteristisch ist, daß beim Eintreten der Reaktion eine grüne Färbung auftritt; später wird dieselbe heller, schmutzig gelb, und es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schmutzig grüngelbes Öl aus. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man auch, wenn man Lösungen von Diphenyldichlormethan in absolutem Äther mit einer Lösung von wasserfreiem Chlorzink in Äther versetzt. Da die ausgefallene Komplexverbindung mit dem Zink nicht weiter in Reaktion tritt, so sind na-

¹⁾ B. 41, 1355 [1908].

²⁾ Norris, Thomas und Brown, B. 43, 2940 [1910].

³⁾ Schmp. 182°, bei Schmidlin und Escher, B. 43, 1153 [1910] und bei Finkelstein, B. 43, 1533 [1910].

türlich die Ausbeuten an den obigen Reaktionsprodukten schlecht, und beim Aufarbeiten wird nach Zusatz von Wasser Benzophenon durch Zersetzen der Komplexverbindung gewonnen.

Dimethoxydiphenyl-dichlormethan + Zink.

Das Chlorid kann aus Dimethoxybenzophenon und Oxalylchlorid erhalten werden, Schmp. 101–102°, und wird an anderer Stelle genauer beschrieben. Hier soll nur erwähnt werden, daß es mit ätherischen Lösungen von Quecksilber- oder Zinkchlorid leuchtend rot gefärbte Niederschläge bildet, die sich mit Wasser unter Rückbildung des Ketons zersetzen.

Läßt man eine ätherische Lösung des Chlorids (5 g in 50 ccm Äther) zu Zinkspänen zulließen, so tritt momentan eine heftige Reaktion ein, und es bildet sich eine tiefrote Färbung, von der anfangs angenommen wurde, daß sie von dem Dimethoxydiphenyl-chlormethyl herrühre, die aber auf die Bildung obiger Chlorzinkverbindung des Chlorids zurückzuführen ist. Als Reaktionsprodukt erhält man hier nur das Tetramethoxytetraphenyl-äthylen, und zwar auch bei kurzer Reaktionsdauer. Das Tetramethoxytetraphenyl-dichloräthan ist danach sehr unbeständig. Ferner erhält man, wenn man das ausgeschiedene Chlorzinkdoppelsalz mit Wasser zersetzt, Dimethoxybenzophenon zurück.

In guter Ausbeute kann dagegen das Tetramethoxytetraphenyl-äthylen erhalten werden, wenn man die ätherische Lösung des Chlorids längere Zeit mit Quecksilber schüttelt; hierbei beobachtet man keine Färbungen, es bildet sich also kein farbiges Methylderivat; auch das Tetramethoxytetraphenyl-dichloräthan wird nicht erhalten, während beim Diphenyldichlormethan das analoge Produkt als einziges Reaktionsprodukt bei dieser Arbeitsweise auftritt¹⁾.

Diphenyl-dichlormethan-dicarbon säuremethylester.

Um diesen Ester zu erhalten, erhitzt man 9.2 g Benzophenon-dicarbon säuredimethylester²⁾ (Schmp. 224°) mit 6.4 g Phosphorpentachlorid 2 Stunden auf 150°, wobei völlige Lösung eintritt. Man destilliert das Oxychlorid im Vakuum ab; der Rückstand erstarrt, besonders nach dem Impfen, und der Ester kann durch Umkrystallisieren aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmp. 73° erhalten werden.

0.1416 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.0529 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄Cl₂. Ber. C 57.79, H 3.79.

Gef. » 57.76, » 4.17.

Das Chlorid zeichnet sich durch große Beständigkeit aus; durch kaltes Wasser wird es nicht zersetzt, und aus Methylalkohol läßt es sich unverändert umkrystallisieren, während Diphenyldichlormethan beim Behandeln mit heißem Methylalkohol in heftiger Reaktion Benzophenon zurückbildet. In absolut-ätherischer Lösung gibt sowohl Chlorzink wie Quecksilberchlorid

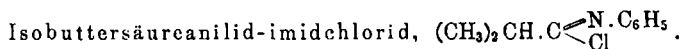
¹⁾ Norris, Thomas und Brown, l. c.

²⁾ Limpricht, A. 312, 97.

keinen Niederschlag. Mit Zink in ätherischer Lösung tritt auch bei längerem Kochen keine Reaktion ein.

Benzotrichlorid + Zink.

Läßt man Benzotrichlorid (6.3 g) in ätherischer Lösung (100 ccm) auf Zink einwirken, so setzt bald eine heftige Reaktion ein, die zum Sieden des Äthers führt, und die Lösung färbt sich tiefgrün. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird aufgearbeitet und so aus dem verschmierten Rückstand das Tolandichlorid in gelben Krystallen erhalten.



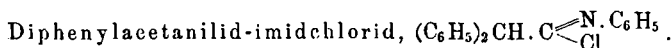
Isobuttersäureanilid (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (1 Mol.) wirken unter Wasserbad-Temperatur heftig aufeinander ein; nach Aufhören der Salzsäure-Entwicklung wird das Phosphoroxchlorid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen und so von etwas Schmierem getrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. $102-104^\circ$ bei 11 mm.

0.2472 g Sbst.: 16.5 ccm N (17° , 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NCl}$. Ber. N 7.71. Gef. N 7.66.

Beim jahrelangen Stehen scheidet sich aus dem Chlorid ein fester Körper in Krystallen aus, der bei $155-160^\circ$ schmilzt, aber noch nicht näher untersucht ist¹⁾.

Das Imidchlorid tritt mit Magnesium in Ätherlösung nicht, in Essigester sehr schwer in Reaktion. Auch nach längerem Kochen in Essigesterlösung konnte nach dem Aufarbeiten kein Isobutyraldehyd nachgewiesen werden, der durch seine Flüchtigkeit leicht abzutrennen sein müßte.



140 g Diphenylacetanilid, das aus Diphenylacetylchlorid und Anilin gewonnen war, wurden mit 110 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufgehört und die ganze Masse sich verflüssigt hatte. Das Oxychlorid wird im Vakuum scharf abgesaugt, das rohe Imidchlorid noch warm und flüssig in wenig absolutem Äther gelöst; beim Abkühlen krystallisiert es in farblosen, strahlig gruppierten Krystallen aus, die aus Ligroin umkrystallisiert werden. Schmp. 90° .

0.1106 g Sbst.: 0.3192 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.1069 g Sbst.: 4.6 ccm N (22° , 762 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. C 76.68, H 5.24, N 4.58.

Gef. » 78.73, » 5.45, » 4.76.

Der Körper ist empfindlich gegen Feuchtigkeit und verwandelt sich an der Luft unter Salzsäure-Entwicklung allmählich in Diphenylacetanilid zurück, während das Säurechlorid an der Luft sich sehr langsam zersetzt.

¹⁾ Vergl. Wallach, A. 184, 86.

Mit aktiviertem Magnesium in Ätherlösung tritt keine Reaktion ein; in Essigester konnte in einigen Fällen das Imidchlorid zur Reaktion gebracht werden, aber der erwartete Diphenylacetaldehyd war als Reaktionsprodukt nicht nachzuweisen.

Triphenylacetanilid-imidchlorid, $(C_6H_5)_2C.C \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$.

Es wurde wie das Vorige dargestellt, durch Erhitzen von 25 g Triphenylacetanilid¹⁾ mit 16 g Phosphorpentachlorid. Aus Ligroin krystallisiert es in farblosen, derben Krystallen vom Schmp. 132°. Das Imidchlorid verwandelt sich beim Stehen in das Anilid zurück und ist darin auffallend weniger beständig als das zugehörige Säurechlorid.

0.1391 g Sbst.: 0.4176 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 5.7 ccm N(20°, 759 mm).

C₂₆H₂₀NCl. Ber. C 81.30, H 5.42, N 3.67.

Gef. » 81.87, » 5.47, » 3.81.

216. R. Pummerer und K. Brass: Über Küpenfarbstoffe aus α -Naphthochinon.

(Eingegangen am 27. Mai 1911.)

Die sogenannten substantiven Azofarbstoffe haben in hervorragendem Maße die Eigenschaft, aus ihren Lösungen durch ungebeizte Baumwolle adsorbiert zu werden. Ausgehend von der Hypothese daß die Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen durch ein ähnliches Verhalten der pflanzlichen Faser gegenüber charakterisiert seien, haben wir versucht, jene einfachen Komponenten, welche in der Azoreihe notorisch zu substantiven Farbstoffen führen, zum Aufbau von Küpenfarbstoffen heranzuziehen. Hierzu war es nötig, die in Frage kommenden Diamine (*p*-Phenylendiamin, Benzidin usw.) mit einem verküpfbaren Rest zu verknüpfen.

Von einer Kombination mit Anthrachinon haben wir deshalb abgesehen, weil bereits sehr einfache Derivate des Amido-anthrachinons (z. B. Benzoyl- α -amidoanthrachinon²⁾) Küpenfarbstoff-Charakter zeigen, so daß hier ein spezifischer Einfluß der Diamine nicht so prägnant zur Geltung kommen kann. Auch ist das Mono- und Dianthra-

¹⁾ Schmidlin und Hodgson, B. 41, 446 [1908].

²⁾ D. R.-P. 213473.