

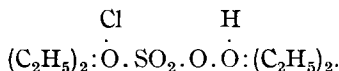
5. Georg An. Varvoglis: Über eine Additionsverbindung zwischen Oxalylchlorid und Dioxan.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Athen.]

(Eingegangen am 8. November 1937.)

Additionsverbindungen mit vierwertigem Sauerstoffatom sind in sehr großer Zahl bekannt und eingehend untersucht.

Meines Wissens sind aber Verbindungen des Typus $R_2:O \begin{matrix} \text{CO. R}' \\ \text{X} \end{matrix}$ (X = Halogen) bisher unbekannt, außer einer analogen, von D. Mc. Intosh¹⁾ aus Äthyläther und Chlorsulfonsäure dargestellten Verbindung



H. P. Kaufmann und C. Fuchs²⁾ nehmen zur Erklärung des Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Zink auf Säurechloride in ätherischer Lösung die Bildung von Additionsverbindungen zwischen Säurechlorid und Äther an. Sie versuchten jedoch nicht, eine solche Verbindung in Substanz darzustellen. Zu derselben Klasse, jedoch von Oxyverbindungen nicht von Äthern sich ableitend, gehören auch die von W. M. Fischer und A. Taurinsch³⁾ durch Einwirkung von Säurehalogeniden auf Oxy-azokörper dargestellten Additionsverbindungen. Vom Dioxan sind andererseits mehrere Oxoniumverbindungen bekannt, so z. B. ein Dibromid $C_4H_8O_2\cdot Br_2$ ⁴⁾⁵⁾, weiter Verbindungen mit J_2, JCl, JBr ⁶⁾ sowie mit organischen Jodverbindungen⁶⁾, ferner Verbindungen mit Schwefel- und Pikrinsäure⁷⁾, mit Überchlorsäure⁸⁾ der Formel $C_4H_8O_2\cdot H_2O\cdot HClO_4$ und andere.

Die von mir dargestellte Additionsverbindung Dioxan-Säurechlorid entsteht, wenn man Oxalylchlorid auf Dioxan, am besten in Petrolätherlösung, bei -5° einwirken läßt. Die Additionsverbindung scheidet sich sofort aus und ist verhältnismäßig stabil; sie schmilzt fast unzersetzt bei 68° und ist im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur und Feuchtigkeitsabschluß monatelang haltbar. Beim Stehenlassen an der Luft spaltet die Verbindung Dioxan ab, wobei das Oxalylchlorid von der Luftfeuchtigkeit weiter zersetzt wird. Als Rückstand hinterbleibt eine geringe Menge wasserhaltige Oxalsäure.

Die Analyse der Substanz erfolgte durch Spaltung mit verd. Natronlauge und Bestimmung des Alkaliüberschusses oder des Chlorgehalts. Das Oxalylchlorid wurde auch nach H. Staudinger⁹⁾ als Oxanilid bestimmt. Eine Bestimmung des Dioxans nach C. Smeets⁸⁾ war nicht auszuführen, da in diesem Falle auch die zweite Komponente oxydierbar ist. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab viel zu niedrige Werte, da wahrscheinlich bei der Lösung der Verbindung eine weitgehende Solvolyse in Dioxan und Oxalylchlorid stattfindet. Die Analysenwerte stimmen sehr genau auf die Formel $C_4H_8O_2\cdot C_2O_2Cl_2$. Demnach ist der Verbindung eine

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **27**, 1015 [1905].

²⁾ Arch. Pharmaz. **262**, 125 [1924].

³⁾ B. **64**, 235 [1931].

⁴⁾ Würtz, Ann. Chim. [III] **69**, 321 [1863].

⁵⁾ H. Rheinboldt u. R. Boy, Journ. prakt. Chem. [2] **129**, 273 [1931].

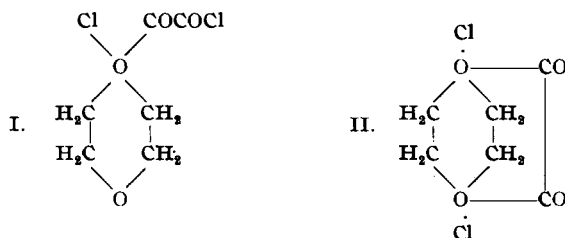
⁶⁾ H. Rheinboldt u. A. Luyken, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 284 [1932].

⁷⁾ Faworski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 741 [1906] (C. **1907** I, 16).

⁸⁾ C. Smeets, Naturwetensch. Tijdschr. **19**, 12 [1937] (C. **1937** I, 4102)

⁹⁾ B. **41**, 3562 [1908].

der beiden Formeln I und II zuzuerteilen, von denen I die wahrscheinlichere ist, nicht zuletzt deshalb, weil auch die übrigen bekannten Additionsverbindungen des Dioxans nur ein vierwertiges Sauerstoffatom aufweisen.



Merkwürdigerweise gibt Oxalylchlorid weder mit Äther, noch mit Di-isomyläther analoge Verbindungen. Ebenso wenig gibt Dioxan mit Acetyl-, Benzoyl-, Malonyl-, Fumaryl-, Succinyl-, *symm.* und *asymm.* Phthalyl- und Terephthalyl-chlorid Additionsverbindungen. Es wäre jedoch nicht ausgeschlossen, daß man durch Aufnahme der Schmelzdiagramme die Bildung von Additionsverbindungen, die unter den Versuchsbedingungen nicht isolierbar sind, nachweisen könnte.

Beschreibung der Versuche.

50 g Dioxan, in 250 ccm Petroläther gelöst, wurden auf -5° bis -7° abgekühlt und der Lösung unter schwachem Durchleiten trockner Luft bzw. Stickstoffs die gekühlte Lösung von 10 g Oxalylchlorid in 200 ccm Petroläther tropfenweise zugefügt. Die Zugabe der Chloridlösung muß so geregelt werden, daß keine Gasentwicklung stattfindet. Die Additionsverbindung scheidet sich sofort in schneeweißen Krystallen aus. Nach kurzem Stehenlassen in Kältemischung wurde unter Feuchtigkeitsabschluß unter vermindertem Druck filtriert und mit gekühltem Petroläther nachgewaschen. Der so gewonnene Körper war rein. Zur weiteren Reinigung mußte er, allerdings mit großem Verlust, aus Petroläther umkrystallisiert werden. Er wurde im Vak.-Exsiccator kurz getrocknet. Zugespitzte Nadeln oder Prismen, die bei raschem Erhitzen unter ganz geringer Zersetzung bei $67-68^{\circ}$ schmelzen. Bei langsamem Erhitzen tritt neben Sublimation auch Zersetzung auf. Ausb. 12 — 13 g (Ber. 16.9 g). Der Körper löst sich in Benzol leicht, in Petroläther und Dioxan verhältnismäßig schwer.

I. 0.2635 g wurden in $n/4$ -NaOH gelöst und der Alkaliüberschuß mit $n/4$ -H₂SO₄ titriert (Phenolphthalein). Es wurden 14.71 ccm $n/4$ -NaOH gebunden, entspr. 0.1557 g C₂O₂Cl₂; 0.5579 g verbr. 31.1 ccm $n/4$ -NaOH, entspr. 0.3290 g C₂O₂Cl₂. II. 0.5120 g Sbst. gaben 0.5675 g Oxanilid entspr. 0.3002 g C₂O₂Cl₂.

C₂O₂Cl₂ + C₄H₈O₂ (215.04). Ber. C₂O₂Cl₂ 59.07. Gef. C₂O₂Cl₂ I. 59.09, 58.98, II. 58.63.

Die Substanz wurde durch verd. Natronlauge gespalten, die alkalische Lösung neutralisiert, und in der neutralen Lösung der Cl-Gehalt mittels $n/10$ -AgNO₃ bestimmt. 0.2635, 0.7384 g verbr. 24.37, 68.72 ccm $n/10$ -AgNO₃.

C₂O₂Cl₂ + C₄H₈O₂ (215.04). Ber. Cl 32.98. Gef. Cl 32.89, 33.00.

0.1605, 0.1654 g Sbst. in 24.214, 21.429 g Benzol: $\Delta t = 0.260, 0.316^{\circ}$ (kryoskop.).

C₂O₂Cl₂ + C₄H₈O₂. Ber. Mol.-Gew. 215.04. Gef. Mol.-Gew. 127.6, 125.1.

Spaltung an der Luft. Beim Stehenlassen gewogener Substanzmengen an der Luft verblieb ein Rückstand von 1.3—1.7%. Dieser Rückstand schmolz bei 101—102°, war also reine Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$).

Versuche mit Äther und Iso-amyläther: Durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Äther und Isoamyläther ohne Lösungsmittel sowie in Petroläther wurde auch bei -20° keine Additionsverbindung erhalten.

Versuche mit anderen Chloriden: Durch Einwirkung von Acetyl-, Benzoyl-, Malonyl-, Fumaryl-, Succinyl-, *symm.* und *asymm.* Phthalyl- und Terephthalylchlorid auf Dioxan wurde keine Additionsverbindung erhalten. Die Umsetzung erfolgte entweder ohne Lösungsmittel bei 10° oder in Petroläther bei -10° . Bei einer tieferen Temperatur konnte in beiden Fällen nicht gearbeitet werden, da das Dioxan auskristallisiert.

6. Heinz Hillemann: Beiträge zur Kenntnis des Phenazins, I. Mitteil.¹⁾: Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phenazin, 1-Methoxy-phenazin und 1-Oxy-phenazin.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Berlin u. Tübingen.]
(Eingegangen am 29. November 1937.)

Die kürzlich erschienene Veröffentlichung von McIlwain²⁾ über Alkylphenazonium-Verbindungen veranlaßt mich, über Versuche in der Reihe des Phenazins und der Methylphenazonium-Verbindungen zu berichten, die sich zum Teil mit den Arbeiten McIlwains berühren. Das erste Ziel meiner bereits vor längerer Zeit begonnenen Versuche war die Beantwortung verschiedener Fragen über die endgültige Struktur des Pyocyanins, nämlich Molekulargröße, Stellung der Methylgruppe und Entscheidung zwischen Chinon- oder Betain-Formel. Die endgültige Bestimmung der Molekülgröße ist bald nach Beginn meiner Arbeiten von anderer Seite^{3) 4) 5)} durchgeführt worden. Die Bearbeitung der beiden restlichen Fragen ist in der III. Mitteilung (s. unten) zusammengefaßt.

Von Wrede und Strack⁶⁾, die die Konstitution des Pyocyanins im wesentlichen aufgeklärt haben, ist auch die erste Synthese dieses Bakterienfarbstoffs durchgeführt worden, nämlich durch Einwirkung von Alkali auf das Additionsprodukt von Dimethylsulfat an 1-Oxyphenazin. Im Zusammenhang mit dieser Synthese hat das Folgende Interesse: Ein Additionsprodukt von Dimethylsulfat an Phenazin ist vor längerer Zeit von Kehrman und Havas⁷⁾ dargestellt worden. Es entsteht als eine in gelben Prismen kristallisierende Verbindung, wenn Phenazin etwa 5 Min. mit Dimethylsulfat auf 100° erhitzt wird. Beim Nacharbeiten dieses Versuches beobachtete ich, daß längere Versuchsdauer oder Anwendung höherer Temperaturen dieses Primärprodukt verändert. Zunächst trat

¹⁾ II. u. III. Mitteil. siehe unten. Vorgetragen am 16. Februar 1937 in der Tübinger Chem. Gesellschaft. ²⁾ Journ. chem. Soc. London **1937**, 1704.

³⁾ E. Friedheim u. L. Michaelis, Journ. biol. Chem. **91**, 355 [1931]; L. Michaelis, Journ. biol. Chem. **92**, 211 [1931].

⁴⁾ B. Elema, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 807 [1931].

⁵⁾ R. Kuhn u. E. Valkó, B. **68**, 1538 [1935].

⁶⁾ B. **62**, 2054 [1929].

⁷⁾ B. **46**, 341 [1913].