

nicht entschieden werden, da die Frage nach der Herkunft der gleichzeitig, allerdings in sehr geringer Menge, beobachteten wasserstoff-reicheren Destillationsprodukte vorläufig noch offen bleibt. Die oben gezogene Parallele gibt uns trotzdem eine genügende Klarheit über den Chemismus der Cupren-Bildung: primäre Bildung von Additionsverbindungen des Acetylens mit Kupferoxyd oder -oxydul und sofortige pyrogene Zersetzung derselben. Möglicherweise spielen dabei die geringen Temperaturschwankungen, die das Einleiten eines raschen Acetylen-Stromes verursacht, eine Rolle. Da das bei der Zersetzung des Acetylids regenerierte Oxyd stets von neuem in die Reaktion eintritt, so braucht die Menge des Sauerstoffs (bei Verwendung von Kupfer) nicht groß zu sein. Die sich bildenden und wieder zerfallenden Acetylde geben eine Erklärung für die eigentümliche Erscheinung, daß das anfangs in kleiner Menge am Boden des Gefäßes liegende Kupfer, der »Katalysator«, nach Beendigung des Versuches in allen Teilen des Reaktionsproduktes, das den zur Verfügung stehenden Raum völlig ausfüllt, zu finden ist. Daß von den Metallen vor allem das Kupfer zu der beschriebenen Reaktion geeignet ist, liegt darin begründet, daß sich Oxyd und Acetylid gleichmäßig leicht bilden.

Das beim Zerfall der durch Addition entstandenen Acetylde auftretende Acetylen muß besonders reaktionsfähig sein: eine »Aktivierung« durch primäre Bindung von Valenzüberschüssen und darauffolgende Aufspaltung der Additionsverbindung. Infolgedessen sind die sich abspielenden Reaktionen weit tiefer greifend als die pyrogene Umwandlung des Acetylens allein, die trotzdem höhere Temperaturen verlangt, und führen unter Bildung stabilster Verbindungsformen zu dem reaktionsträgen Cupren, dessen rein aromatische Natur somit verständlich ist.

437. Euklid Sakellarios: Über einige Doppelsalze der Diazoverbindungen mit Blei(4)-chlorid.

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Diazoniumhaloid-Doppelsalze, im besonderen solche mit Metallchloriden, sind in zahlreichen Vertretern bekannt; sie lassen sich, soweit sie wissenschaftlich bearbeitet sind, in drei Klassen einteilen: 1. Salze, die auf 1 Mol des Metallhaloids 1 Mol des Diazoniumhaloids gebunden enthalten; es sind dies die von Hantzsch¹⁾ entdeckten und beschriebenen Salze HgCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ und Cu_2Cl_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$, sowie die von P. Grieß²⁾ erwähnte Verbindung AuCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$; 2. Salze, welche auf 1 Mol des Metallhaloids 2 Mole Diazoniumhaloid gebunden enthalten; dieser Klasse gehört das SnCl_4 -Doppelsalz des Diazoniumchlorids an, welches von Grieß³⁾ aufgefunden und beschrieben wurde, und ferner das schon längst bekannte und ebenfalls von Grieß (l. c.) entdeckte Platinchloridsalz des Diazoniumchlorids. Letzterem gibt der Entdecker die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{HCl}$, PtCl_2 , jedoch stimmt der Platingehalt dieser Verbindung mit einer solchen Formulierung nicht überein, sondern mit $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl})_2$, PtCl_4 , und in der Tat wird das Salz in der neueren Literatur⁴⁾ auch mit dieser Formel erwähnt. 3. Diazoniumhaloid-Salze, die auf 1 Mol des Diazoniumhaloids

1) B. 28, 1743 [1895], 33, 2544 [1900]. 2) A. 137, 52.

3) B. 18, 965 [1885]. 4) Hantzsch, B. 28, 1742 [1895]; Beilstein, IV 1517.

2 Mole des Metallhaloids enthalten. Als Vertreter dieser Klasse wurden ebenfalls von Hantzsch dargestellt: $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2$, $2 \text{Hg Cl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, $2 \text{Hg} (\text{CN})_2$, H_2O .

Bei Gelegenheit unserer später zur Veröffentlichung gelangenden Arbeit über das Blei(4)-chlorid haben wir beobachtet, daß letzteres mit Diazoniumchloriden den Zinn(4)-chlorid-Verbindungen analog zusammengesetzte Salze liefert, die durch ihre Farbigkeit — sie sind ausnahmslos gelb gefärbt — und außerdem in einigen Punkten durch ihr chemisches Verhalten sich von diesen unterscheiden. Während das Doppelsalz des Diazobenzolchlorids mit Sn Cl_4 farblos und in Wasser löslich ist, ist das analog zusammengesetzte Salz des Blei(4)-chlorids gelb und in Wasser unlöslich. In bezug auf das chemische Verhalten dieser Salze ist hervorzuheben, daß das Zinn(4)-chlorid-Salz des Diazoniumchlorids beim Kochen mit Wasser Phenol, Stickstoff und Zinn(4)-chlorid liefert, während es, für sich in trockenem Zustande erhitzt, sich unter lebhaftem Geräusch, jedoch ohne eigentliche Explosion, und Bildung von Chlor-benzol⁵⁾ zersetzt.

Auch die Blei(4)-chlorid-Salze zeigen dasselbe Verhalten gegen Wasser; auffallend ist jedoch das Verhalten des *p*-Nitro-diazobenzolchlorid-Salzes in der Wärme. Erhitzt man es nämlich in Kohlenstoff-tetrachlorid, Chloroform oder anderen inerten Mitteln, so erhält man in quantitativer Ausbeute *p*-Nitro-chlor-benzol in sehr reinem Zustande; gleichzeitig beobachtet man als Spaltungsstücke Pb Cl_2 , Cl_2 und N_2 . Das Chlor und der Stickstoff konnten einwandfrei im oberen Teil des Kühlers nachgewiesen werden.

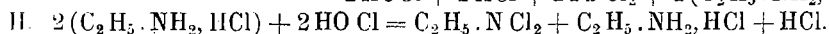
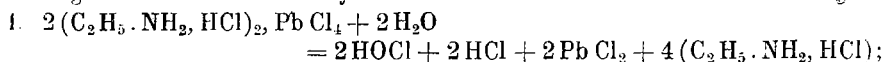
Die Übertragung dieser Reaktion auf andere Vertreter dieser Körperklasse verlief ergebnislos. Während das Salz des Diazobenzolchlorids unter den oben angeführten Bedingungen untrennbare Gemische chlorierter Benzole, die ihre Entstehung der stark chlorierenden Wirkung des nascierenden Chlors verdanken, liefert, zeigen alle bis jetzt untersuchten anderen Salze eine überraschende Unempfindlichkeit gegen Hitze. Am meisten muß jedoch die Tatsache auffallen, daß das Salz des *m*-Nitro-diazobenzolchlorids im Gegensatz zum *p*-Derivat überhaupt nicht zu spalten war, selbst unter Anwendung höherer Temperaturen. Dasselbe Verhalten zeigte auch das nächste Homologe des Diazobenzolchlorid-Salzes, nämlich das *p*-Methyl-diazobenzolchlorid-Salz, welches an Beständigkeit mit dem Salz des *p*-Chlor-diazobenzolchlorids vergleichbar ist.

Ähnlich wie das von Friedrich⁶⁾ dargestellte Bleitetrachlorid-Chlorammonium lösen sich alle Pb Cl_4 -Diazoniumsalze in kalter konz. Schwefelsäure unter Abscheidung von freiem Blei(4)-chlorid und Bildung des entsprechenden Diazoniumsulfats. Mit einer alkalischen Naphtholat-Lösung kuppeln sie augenblicklich und behalten diese Eigenschaft auch nach vielmonatigem Aufbewahren im Exsiccator; eine Ausnahme macht nur das Diazoniumchlorid-Blei(4)-chlorid-Salz, welches kurze Zeit nach seiner Isolierung sich zu zersetzen beginnt. Beim Öffnen des Exsiccators ist ein starker Geruch nach Chlor, Salzsäure und chlorierten Benzolen wahrzunehmen. Direktes Sonnenlicht und erhöhte Temperatur begünstigen die Zersetzung außerordentlich. Auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen alle diese Salze nur schwach, manchmal jedoch unter Feuer-Erscheinung.

⁵⁾ Grieb, B. 18, 965 [1885].

⁶⁾ M. 14, 512 [1893]; B. 26, 1435 [1893].

Im Anschluß an diese Versuche wurde das bis jetzt noch nicht bekannte PbCl_2 -Salz des Äthylamin-Hydrochlorids dargestellt, ein gelber, prächtig krystallisierter Körper. Ein anderes Salz des Äthylamins mit PbCl_4 ist von Matthews⁷⁾ beschrieben worden; dieses ist salzsäurefrei und wird vom Entdecker $4\text{C}_2\text{H}_7\text{N} + \text{PbCl}_4$ formuliert. Interessant ist die Zersetzung unseres Doppelsalzes durch Wasser in der Kälte; sie verläuft unter Bildung des bekannten Äthyl-dichlor-amins nach den Gleichungen:

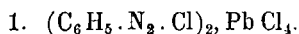


Man hätte eigentlich die Bildung von Äthyl-monochlor-amin erwarten sollen, doch wird die Nichtentstehung desselben leicht verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß die Muttersubstanz des Äthyl-monochlor-amins, nämlich das Monochlor-amin, auch bei 0° unter N-Entwicklung in NCl_3 übergeht⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

Für die Darstellung der untersuchten Doppelsalze benutzte ich stets eine Blei(4)-chlorid-Lösung, wie sie beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Blei(4)-chlorid in starker Salzsäure bei 10° entsteht. Zur raschen Darstellung solcher Lösungen habe ich es jedoch als vorteilhaft befunden, nicht vom fertigem PbCl_2 , sondern vom Carbonat auszugehen, welches man unmittelbar vor der Chlorierung in die Salzsäure einträgt. Das so entstehende Blei(2)-chlorid ist fein verteilt und geht viel rascher in das (4)-Chlorid über:

13.35 g Bleicarbonat werden in 300 ccm konz. Salzsäure eingetragen; in die so entstehende Suspension von PbCl_2 leitet man dann unter Kühlung solange Chlor ein, bis die letzten Partikel des Chlorids vollständig verschwunden sind. Ist dies der Fall, so unterbricht man das Einleiten des Chlors und leitet nun einige Minuten lang trockene Luft hindurch, um das ungebundene Chlor zu verdrängen. Die auf diese Weise dargestellte salzsaure Lösung des Bleitetrachlorids habe ich für die Ausführung der folgenden Versuche stets verwendet.



In eine Diazobenzolchlorid-Lösung, die aus 9.3 g Anilin, 60 g Salzsäure, 100 g Eis und 6.9 g Natriumnitrit dargestellt und auf -5° abgekühlt wird, läßt man eine wie oben aus 13.35 g Bleicarbonat und 300 g HCl bereitete Blei(4)-chlorid-Lösung einfließen. Sofort scheidet sich das Doppelsalz in Form strohgelber Blätter ab, die nach kurzem Verweilen in der Kältemischung scharf abgenutscht, abgepreßt und mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen werden. Man bringt sie rasch in einen braunen Vakuum-Exsiccator und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute 22.5 g. Die so erhaltene Substanz ist analysenrein, muß aber sofort analysiert werden, da sie äußerst zersetzlich ist und schon nach einigen Stunden unter Salzsäure-Entwicklung sich zu zersetzen beginnt.

0.3568 g Sbst. verbrauchen 11.35 ccm $n_{10}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1440 \text{ g J} = 0.04061 \text{ g Cl.} - 0.3752 \text{ g Sbst.} = 0.1826 \text{ g PbSO}_4.$

$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{PbCl}_4.$ Ber. Cl 11.30, Pb 33.12. Gef. Cl 11.35, Pb 33.21.

Die thermische Spaltung der Substanz in Kohlenstofftetrachlorid-Suspension ergab ein nicht zu trennendes Gemisch chlorierter Benzole, die nicht identifiziert werden konnten. Während des Kochens war am oberen Teil des Kühlers Chlor,

⁷⁾ Am. Soc. 20, 828.

⁸⁾ Marckwald und Wille, B. 56, 1320 [1923].

aber hauptsächlich Salzsäure nachzuweisen. Es scheint, daß das Blei(4)-chlorid, welches, wie wir später zeigen werden, ein starkes Chlorierungsmittel ist, auf das sich bei der Spaltung primär bildende Chlor-benzol chlorierend einwirkt, so daß die Reaktion bei dem Monohalogenderivat nicht stehen bleibt.

2. $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{Pb Cl}_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes bin ich analog wie beim Anilin verfahren. Das neue Salz erhält man in einer Ausbeute von ca. 98% d. Th. Gelbes Krystallmehl, unlöslich in Wasser und sämtlichen organischen Lösungsmitteln. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich leicht unter Abscheidung gelber Tropfen von freiem Blei(4)-chlorid. Die Schwefelsäure enthält unverändertes *p*-Methyl-diazobenzolsulfat. Beim Erhitzen verpufft das Doppelsalz unter Feuer-Erscheinung. Mit einer alkalischen Naphtholat-Lösung kuppelt es augenblicklich.

0.1388 g Sbst. verbrauchen 4.29 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0542 \text{ g J} = 0.01515 \text{ g Cl} - 0.8895 \text{ g Sbst.} : 0.4048 \text{ g Pb SO}_4$.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{Pb Cl}_4$. Ber. Cl 10.79, Pb 31.46. Gef. Cl 10.91, Pb 31.20.

Zur thermischen Spaltung der Substanz wurden Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und Naphthalin versucht. Selbst beim 30-stdg. Kochen des Salzes in Suspensionen der beiden ersten Mittel wurde die Substanz stets unverändert zurückgewonnen, und das verdampfte Lösungsmittel hinterließ keinen Rückstand. Anders verläuft die Reaktion beim Eintragen der Substanz in auf 150° erhitztes Naphthalin; jede Portion des Salzes zersetzt sich hierbei unter stürmischer Stickstoff- und Salzsäure-Entwicklung und Abscheidung von Blei(4)-chlorid. Aus dem Reaktionsgemisch konnte ich kleine Mengen *p*-Chlor-toluol isolieren. Die Salzsäure verdankt ihre Entstehung der Einwirkung des sich bei der Zersetzung aus dem Blei(4)-chlorid entbindenden Chlors auf das Naphthalin, welches letzteres hierbei alsbald chloriert wird.

3. $(p\text{-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{Pb Cl}_4$.

13.35 g Bleicarbonat werden in 300 ccm Salzsäure suspendiert und bei 10° durch Einleiten von Chlor in Lösung gebracht; die so entstehende Blei(4)-chlorid-Lösung läßt man unter Kühlen durch Eis-Kochsalz-Kältemischung in eine ebenfalls gut gekühlte, in der üblichen Weise dargestellte *p*-Chlor-diazobenzolchlorid-Lösung einfließen. Es scheidet sich sofort das gesuchte schwer lösliche Salz in Form gelber Blätter ab, die nach kurzem Verweilen in der Kältemischung scharf abgenutzt, nacheinander mit verd. Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute 30 g, d. i. ca. 86% d. Th.

0.3820 g Sbst. verbrauchen 11.14 ccm $n_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.1409 \text{ g J} = 0.03938 \text{ g Cl} - 0.8420 \text{ g Sbst.} : 0.3612 \text{ g Pb SO}_4$.

$(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{Pb Cl}_4$. Ber. Cl 10.16, Pb 29.60. Gef. Cl 10.30, Pb 29.29.

Das neue Salz besitzt alle typischen Eigenschaften dieser Körperklasse. Es ist gegen Hitze außerordentlich beständig, so daß die beabsichtigte thermische Spaltung in keiner Weise gelingt.

4. $(p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{Pb Cl}_4$.

Läßt man eine wie eingangs beschrieben aus 13.35 g Bleicarbonat dargestellte Blei(4)-chlorid-Lösung in eine klare *p*-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung unter guter Kühlung einfließen, so erhält man einen dicken Brei, der aus dem schön in gelben Blättern krystallisierendem Doppelsalz obiger

Formel besteht. Nach kurzem Verweilen in der Kältemischung filtriert man, preßt ab, wäscht nacheinander mit verd. Salzsäure, kaltem Alkohol und Äther und trocknet im dunklen Vakuum-Exsiccator. Ausbeute 30 g.

0.3541 g Sbst. verbrauchen 10.1 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.1281 \text{ g } J = 0.0358 \text{ g Cl.} - 0.4034 \text{ g Sbst.: } 0.1706 \text{ g PbSO}_4.$

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{PbCl}_4.$ Ber. Cl 9.86, Pb 28.75. Gef. Cl 10.11, Pb 28.41.

Das neue Salz ist beständiger als der Diazobenzolchlorid-Körper, aber weniger beständig als das *p*-Methyl-diazobenzolchlorid-Derivat. Beim Aufbewahren im Exsiccator zersetzt es sich unter Chlor-Entwicklung und Bildung von *p*-Chlor-nitro-benzol; diese Zersetzung geht im Dunklen langsam vor sich, rascher aber am Tageslicht. Gegen Hitze ist es ziemlich empfindlich, denn es läßt sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzen. Von seinen Analogen unterscheidet es sich vor allem durch seine glatte Spaltbarkeit in *p*-Chlor-nitro-benzol, Blei(2)-chlorid, Stickstoff und Chlor bei ca. 80° .

Thermische Spaltung in Benzol: 10 g des scharf getrockneten Salzes werden in 50 ccm absolut trocknen Benzols suspendiert und am Rückflußkühler gekocht; gleich nach dem Beginn des Erhitzens trat eine mäßige Gasentwicklung ein. Das untersuchte Gas bestand aus Cl und N. Nach 6-stdg. Erhitzen hört die Gasentwicklung auf, man filtriert sodann vom ausgeschiedenen Blei(2)-chlorid ab, wäscht mit warmem Benzol nach und verdampft die Filtrate auf dem Wasserbade in einer tarierten Schale. Der Rückstand erstarrt krystallinisch. Ausbeute 4.4 g. Beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das *p*-Chlor-nitro-benzol chemisch rein mit dem Schmp. 83° . Das Blei(2)-chlorid wog 3.7 g, Theorie: 3.86 g.

Umkochen in Kohlenstofftetrachlorid: 14.4 g Sbst. wurden in 100 ccm Kohlenstofftetrachlorid suspendiert und einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde heiß filtriert, mit warmem Kohlenstofftetrachlorid gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft. Es blieb ein Öl zurück, welches beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von *p*-Chlor-nitro-benzol erstarrte. Ausbeute 6 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig schmolz die Substanz bei 83° .

5. $(m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{PbCl}_4.$

Wurde wie das Derivat des *p*-Nitranilins erhalten. Ausbeute 90% der Theorie. Es stellt ein blättrig-krystallinisches Produkt dar, welches gegen Hitze bedeutend weniger empfindlich ist als das *para*-Isomere.

0.3461 g Sbst. verbrauchen 10.48 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.1325 \text{ g } J = 0.0370 \text{ g Cl.} - 0.3682 \text{ g Sbst.: } 0.1569 \text{ g PbSO}_4.$

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2, \text{PbCl}_4.$ Ber. Cl 9.86, Pb 28.75. Gef. Cl 10.09, Pb 29.19.

Versuche, die Substanz thermisch glatt zu spalten, verliefen erfolglos.

Beim Kochen von 14.4 g des Salzes in Essigsäure-anhydrid, darauf folgenden Alkalisieren des Reaktionsgemisches und Destillieren mit Wasserdampf erhielt ich 1.5 g *m*-Chlor-nitro-benzol, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt (44°) besaß. Die Spaltung des Doppelsalzes beim Kochen mit Salzsäure verläuft ebenfalls nicht glatt; es entsteht zwar das gesuchte *m*-Chlor-nitro-benzol, aber nur in sehr kleinen Mengen.

Äthylamin-chlorhydrat-Blei(4)-chlorid, $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl})_2, \text{PbCl}_4.$

Läßt man in eine mit Eis-Kochsalz gut gekühlte Lösung von 45.1 g Äthylamin, 100 g Wasser und 200 g konz. Salzsäure eine aus 13.35 g Bleicarbonat in der üblichen Weise dargestellte Blei(4)-chlorid-Lösung einfließen, so erhält man das in schönen gelben Blättern krystallisierende

Doppelsalz. Nach beendetem Eintragen des Chlorids kühlt man stark ab, filtriert rasch durch eine Nutsche, wäscht mit kleinen Mengen stark gekühltem Alkohol und Äther aus und trocknet im dunklen Exsiccator im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute 19.5 g.

0.6040 g Sbst. verbrauchen 23.4 ccm $n_{D,10}^{20}$ -Na₂S₂O₃ = 0.2956 g J = 0.0826 g Cl. — 0.7460 g Sbst.: 0.4417 g PbSO₄.

(C₂H₅.NH₂.HCl)₂.PbCl₄. Ber. Cl 13.86, Pb 40.42. Gef. Cl 13.67, Pb 40.44.

Zersetzung durch Wasser: 15 g frisch dargestelltes Doppelsalz werden in 150 ccm Wasser eingetragen. Anfangs löst sich die Substanz in Wasser klar mit gelber Farbe, jedoch nicht ganz unzersezt auf, denn es macht sich sofort der charakteristische scharfe Geruch des Äthyl-dichlor-amins bemerkbar. Allmählich verschwindet die gelbe Farbe der Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung von krystallinischem Blei(2)-chlorid. Ohne zu filtrieren, neutralisiert man die freiwerdende Salzsäure mit Natriumbicarbonat und destilliert. Mit dem Wasser gehen gelbe Tropfen einer stechend riechenden Flüssigkeit über. Sobald nur noch reines Wasser übergeht, unterbricht man die Destillation, äthert aus, trocknet mit entwässertem Kupfersulfat, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand. Es geht alles bei 89° konst. über. Es ist also reines Äthyl-dichlor-amin, welches sämtliche Eigenschaften des auf anderem Wege dargestellten Produktes besitzt.

Bei der Ausführung dieser Arbeit erfreute ich mich der Mitarbeit des Hrn. Dipl.-Chem. Th. Kyrimis, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Aus d. wiss. Laborat. d. Farbwerke vorm. S. A. Oekonomides & Co., N. Phaleron, 24. August 1923.

438. K. Brand und Frieda Schläger: Über farblose und farbige 9.12-Dialkyl-diphensuccindadiene-9.11.

(5. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindien-Reihe.)

(Eingegangen am 26. Oktober 1923.)

Die bisher dargestellten farbigen Kohlenwasserstoffe der Diphensuccindien-Reihe tragen in 9.12-Stellung aromatische Reste¹⁾. Um den Einfluß kennen zu lernen, den Ersatz der Arylreste durch Alkyl- und fettaromatische Gruppen bedingt, wurden die in der folgenden Arbeit beschriebenen Verbindungen dargestellt. Aus Diphensuccindandion-9.12 und 2 Mol. Methyl-magnesiumjodid entsteht 9.12-Dimethyl-diphensuccindandiol-9.12 (I), das beim Kochen mit Eisessig und Ameisensäure unter Verlust von 2 Mol. Wasser in das braunrote, in der Farbe von dem 9.12-Diphenyl-diphensuccindadien-9.11 nur wenig abweichende 9.12-Dimethyl-diphensuccindadien-9.11 (III) übergeht. Dieser Kohlenwasserstoff nimmt unter dem Einfluß von Palladium-Tierkohle 2 Mol. Wasserstoff auf und bildet das farblose 9.12-Dimethyl-diphensuccindan (II).

In gleicher Weise reagiert Äthyl-magnesiumbromid mit Diphensuccindandion, doch entstehen bei der Wasserabspaltung aus 9.12-Diäthyl-diphensuccindandiol-9.12 (analog I) nebeneinander farbloses 9.12-Diäthyliden-diphensuccindan (V) und sein braunrotes Isomeres, das 9.12-Diäthyl-diphensuccindadien-9.11 (IV) in wechselnden, von Säure-Konzentration und Art, sowie Kochdauer abhängigen Mengen. Ersteres,

¹⁾ Brand, B. 45, 3071 [1912]; Brand und H. Ludwig, B. 53, 809 [1920]; Brand und F. W. Hoffmann, B. 53, 815 [1920].