

**371. O. von Dumreicher: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols.**

(Eingegangen am 27. Juli.)

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Monobrombenzol entstehen, wie ich bereits kurz mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, ziemlich erhebliche Mengen von Dibrombenzol. Gleichzeitig wird Benzol gebildet. Diese Reaction wurde einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, und, um einen Anhaltspunkt über deren Mechanismus zu gewinnen, insbesondere auch das Verhalten der beiden anderen Monohalogenderivate des Benzols gegenüber Aluminiumchlorid studirt.

Die Versuche ergaben, dass Chlor-, Brom- und Jodbenzol keineswegs gleiche Reactionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid zeigen.

**Chlorbenzol und Aluminiumchlorid.**

Chlorbenzol reagirt auch nach mehrtägigem Erhitzen auf seine Siedetemperatur (133°) mit Aluminiumchlorid nicht.

**Monobrombenzol und Aluminiumchlorid.**

Wird dagegen Brombenzol mit Aluminiumchlorid über 100° erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein. Der Beginn derselben kennzeichnet sich durch eine intensive Rothfärbung der Flüssigkeit, in der das Aluminiumchlorid, welches anfangs als kompakte Masse am Boden des Gefässes lag, allmählig suspendirt wird. Es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff und die Reaction wird bald so heftig, dass sie durch Entfernung des Heizmittels gemässigt werden muss. Nach mehrstündigem Erhitzen ist das Gemenge von Brombenzol und Aluminiumchlorid zu einem schwarzen Brei geworden; die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffentwicklung wird schon nach Verlauf einer halben Stunde schwach und hört nach mehrstündigem Erhitzen fast ganz auf. Versuche haben gelehrt, dass die Dauer der Einwirkung zweckmässig auf 8—12 Stunden auszudehnen ist, um eine möglichst gute Ausbeute an Benzol und Dibrombenzol zu erhalten, dass also die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffbildung mit dieser Reaction nicht in direktem Zusammenhange steht. Als Erhitzungsmittel kam ein Oelbad in Anwendung, weil durch direktes Erhitzen auf der Flamme eine stärkere Verkohlung der Masse, und demgemäss eine schlechtere Ausbeute an den erwähnten Reaktionsprodukten erzielt wurde.

1) Diese Berichte XV, 33.

Das Gewichtsverhältniss zwischen Brombenzol und Aluminiumchlorid wurde mannigfach variiert, ohne dass hierdurch qualitativ andere Resultate erhalten wurden. Doch betrug die Menge Aluminiumchlorid bei keinem Versuche über 50 pCt. des angewendeten Brombenzols.

Zur Gewinnung der Reaktionsprodukte wurde die Masse mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt war, versetzt. Es fand hierbei keine Wärmeentwicklung statt, alles Aluminiumchlorid scheint gebunden worden zu sein. Das Gemenge wurde sodann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Man erhielt ein schweres Oel, welches bei mehrmaligem Destilliren drei Hauptfraktionen gab:

|      |          |          |
|------|----------|----------|
| I.   | 80—100°  | siedend. |
| II.  | 140—160° | »        |
| III. | 200—220° | »        |

Aus der ersten Fraktion konnte durch wiederholtes Fraktioniren reines Benzol gewonnen werden. Nachgewiesen wurde dasselbe an seinem Siedepunkte, der zu 75.5° (uncorr.) gefunden wurde und durch eine Dampfdichtebestimmung nach dem Verfahren von Prof. Victor Meyer, das folgende Resultat ergab:

|        | Gefunden | Berechnet für $C_6H_6$ |
|--------|----------|------------------------|
| Dichte | 2.71     | 2.70                   |

Die zweite Fraktion erwies sich als unverändertes Monobrombenzol. Dieselbe war kleiner oder grösser, je nachdem mehr oder weniger Aluminiumchlorid auf die gleiche Menge Brombenzol verwendet worden war.

Die dritte Fraktion endlich lieferte nach wiederholtem Fraktioniren ein bei 215—217° siedendes Oel, aus welchem sich bei längerem Stehen, häufig auch sogleich nach dem Erkalten, ein fester, krystallinischer Körper abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte derselbe einen Schmelzpunkt von 88° (uncorr.), und eine Brombestimmung bewies, dass derselbe reines Paradibrombenzol darstellt.

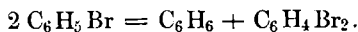
|    | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4Br_2$ |
|----|----------|----------------------------|
| Br | 67.75    | 67.52 pCt.                 |

Das resultirende Oel zeigte einen Siedepunkt von 217° (uncorr.) und war flüssiges Dibrombenzol, wie die folgende Dampfdichtebestimmung beweist:

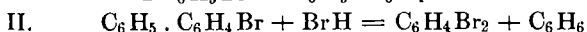
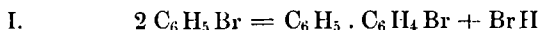
|        | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4Br_2$ |
|--------|----------|----------------------------|
| Dichte | 8.30     | 8.16                       |

Durch Extraktion mit Benzol wurden aus dem Reaktionsprodukt, nachdem die mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanzen entfernt waren, nur sehr geringe Mengen eines schwer flüchtigen, mit Schmierem verunreinigten Oeles gewonnen, dessen Reindarstellung trotz mehrfacher Versuche nicht gelang.

Die Mengen von Benzol und Dibrombenzolen, welche bei dieser Reaktion gebildet wurden, betragen nie mehr als höchstens 10 pCt. des angewendeten Monobrombenzols. Der grössere Theil des überhaupt angegriffenen Brombenzols ist einer anderen Zersetzung unterworfen, als deren Produkte die namhafte Bromwasserstoffmenge und die erwähnten, harzigen Produkte aufzufassen sind. Die entstehenden Mengen von Benzol und Dibrombenzol scheinen dagegen einander in der Weise zu entsprechen, dass auf je 1 Molekül Benzol eines an Dibrombenzol gebildet wird. Es lässt sich die Reaktion also durch folgende Gleichung ausdrücken:



Als nur diese Versuche über Brombenzol vorlagen und Chlor- sowie Jodbenzol noch nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen waren, erschien es mir nicht unmöglich, dass diese merkwürdige Reaktion auf dem durch die nachfolgenden Gleichungen veranschaulichten Prozesse beruhen könne:



d. h. dass 2 Moleküle Brombenzol (bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid) zunächst unter Bildung von Bromwasserstoff und Monobromdiphenyl auf einander wirken und dass letzteres durch die entstehende Bromwasserstoffsäure in Benzol und Dibrombenzol gespalten werde. Um diese Hypothese zu prüfen, musste versucht werden, ob Monobromdiphenyl wirklich durch Bromwasserstoff, sei es allein, sei es bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, in Benzol und Dibrombenzol zerfalle. Reines Monobromdiphenyl wurde mit Aluminiumchlorid gemengt, auf ca. 200° erhitzt und ein lebhafter Strom vom Bromwasserstoffgas darüber hingeleitet. Es fand keine Einwirkung statt. Ebenso wenig reagierte geschmolzenes Monobromdiphenyl, als es für sich allein, ohne Zusatz von Aluminiumchlorid mit Bromwasserstoffgas erhitzt wurde. Die Hypothese findet sonach in den Thatsachen keine Stütze.

#### Jodbenzol und Aluminiumchlorid.

Jodbenzol reagirt mit Aluminiumchlorid schon im Wasserbade bei 80° C. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald schön violett in Folge reichlicher Ausscheidung von Jod, und Chlorwasserstoffgas entweicht in Strömen. Nach längerem Erhitzen erhält man einen halbfesten Brei, der dem äusseren Ansehen nach dem Reaktionsprodukt aus Brombenzol und Aluminiumchlorid gleicht. Jodwasserstoff tritt bei dieser Umsetzung nicht auf. Produkte der Einwirkung waren neben sehr reichlichen Mengen Jod: Benzol und Dijodbenzol. Unverändertes Jodbenzol war nur sehr wenig übrig geblieben. Die Abscheidung dieser Körper erfolgte auf gleichem Wege, wie bei Brombenzol, nur wurde zur vollständigen Gewinnung der Dijodbenzole nach

der Destillation mit Wasserdämpfen noch eine Extraktion des Rückstandes mit Benzol vorgenommen.

Benzol, das in reichlicher Menge völlig rein dargestellt wurde, ward an seinem Siedepunkte von  $79^{\circ}$  erkannt und zeigte auch in allen übrigen Eigenschaften vollkommene Identität. — Aus der höchst siedenden Fraktion ( $270^{\circ}$ — $280^{\circ}$ ) des durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnenen Oeles erhielt man ein bei  $274^{\circ}$  siedendes Oel, das sofort im Kühler zu weissen Blättchen erstarrte. Dieselben besaßen schönen Fettglanz. Durch Behandeln mit Aether-Alkohol, dann mit reinem Alkohol ging ein grosser Theil der Substanz in Lösung. Die zurückbleibenden Kryställchen waren in Alkohol ziemlich schwer löslich und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel einen Schmelzpunkt von  $127^{\circ}$  (uncorr.) Für Paradijodbenzol ist derselbe zu  $129^{\circ}$  (corr.) angegeben. Eine Jodbestimmung dieser Substanz ergab die für Dijodbenzol berechnete Zahl.

|   |          |                           |
|---|----------|---------------------------|
|   | Gefunden | Berechnet für $C_6H_4J_2$ |
| J | 76.56    | 76.97 pCt.                |

Durch Extraktion mit Benzol gingen nur die Dijodbenzole in Lösung. Der Rückstand wurde nach Abdampfen des Benzols in gleicher Weise wie oben behandelt, um reines Paradijodbenzol zu erhalten.

Die Trennung der in Aether-Alkohol gelösten Dijodbenzole war wegen Mangels an Substanz nicht durchführbar, doch haben Schmelzpunktsbestimmungen verschiedener Krystallisationen erwiesen, dass ein Gemenge von Paradijodbenzol mit einem oder beiden anderen Isomeren vorlag.

Die Umwandlung erfolgt nach der Gleichung:



Man erhält indess hier neben viel Benzol und freiem Jod relativ wenig Dijodbenzol. Dies ist leicht verständlich. Nimmt man nämlich an, dass bei dieser Reaktion, analog der Umsetzung des Brombenzols, Jodwasserstoff gebildet wurde, welcher ja auf vorhandenes Monojodbenzol unter Bildung von Benzol und Jod einwirkt, so versteht man die reichlichere Bildung von Benzol und Jod, sowie das Nichtauftreten von Jodwasserstoff.

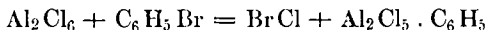
In nachfolgender Tabelle sind die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlor-, Brom- und Jodbenzol zusammengestellt:

| I. Chlorbenzol      | II. Brombenzol       | III. Jodbenzol     |
|---------------------|----------------------|--------------------|
| Einwirkung<br>Keine | $ClH$                | $ClH$              |
|                     | $BrH$                | $J_2$              |
|                     | $C_6H_6$             | $C_6H_6$           |
|                     | $C_6H_4Br_2$         | $C_6H_4J_2$        |
|                     | Beginn der Reaktion: | über $100^{\circ}$ |

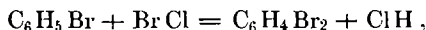
Die drei Monohalogenderivate des Benzols besitzen, wie aus diesem Schema ersichtlich, eine sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid. Das Chlorderivat reagirt nicht, das Bromderivat verhältnissmässig schwer im Vergleiche zu dem Jodderivate, das sehr leicht und fast vollständig zersetzt wird. Diese Gradation erscheint aber als keine regelmässige, wenn man einerseits das immerhin ähnliche Verhalten des Brom- und Jodbenzols, andererseits die absolute Indifferenz des Chlorbenzols in Betracht zieht.

Im Anschluss an das Gesagte sei noch erwähnt, dass Paradi-brombenzol von Aluminiumchlorid nicht angegriffen wird.

Für das auffallende Verhalten des Brom- und Jodbenzols gegen Aluminiumchlorid eine befriedigende Erklärung zu finden, dürfte schwierig sein. Die folgende Hypothese möge nur als ein Versuch zu einer solchen betrachtet werden: Nimmt man an, dass Aluminiumchlorid und Brombenzol in erster Linie nach der Gleichung:



auf einander wirken und dass das entstandene Chlorbrom auf ein weiteres Brombenzolmolekül folgendermassen reagire:



so wäre damit die Bildung des Dibrombenzols und der Salzsäure erklärt. Wirkt nun ein Theil der entstandenen Salzsäure auf das in der Reaction gebildete  $\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$  nach dem Schema:



so ist auch das Auftreten des Benzols verständlich gemacht. Das Auftreten der Bromwasserstoffsäure und der harzigen, nicht flüchtigen Körper lässt sich, solange die Natur der letzteren unbekannt ist, natürlich nicht in einfacher Weise deuten.

Die mitgetheilten Beobachtungen erinnern an das von Fittig und Büchner (Liebig's Annalen 188, 23) studirte Verhalten des Parabromanilins, das bei der Destillation in Anilin, Di- und Tribromanilin zerfällt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Victor Meyer für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank zu sagen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.