

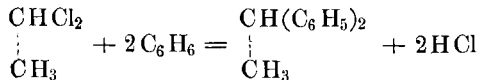
43. Alex. Angelbis und R. Anschütz: Synthese von Dimethylanthracenhydrür und Diphenyläthan bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid und Benzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In weiterer Ausarbeitung des bei früheren Gelegenheiten von dem einen von uns skizzirten Untersuchungsplanes betreffend die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf halogensubstituirte Abkömmlinge der zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe, zogen wir das Aethylidenchlorid und das Aethylidenbromid in den Kreis unserer Versuche.¹⁾

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid und Benzol sollte allen bekannten analogen Reaktionen nach das unsymmetrische Diphenyläthan entstehen nach dem Reaktionsschema:



In der That erhält man, einerlei ob in der Kälte oder in der Wärme, bei grosser Concentration oder grosser Verdünnung die Reaction der genannten Substanzen aufeinander verläuft, immer Diphenyläthan, charakterisirt durch seine bekannten physikalischen Eigenschaften, durch den Uebergang in Benzophenon bei der Oxydation mit Chromsäure in Essiglösung und durch die Unfähigkeit Brom zu addiren.

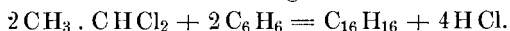
Das Diphenyläthan, von dem nach dieser Reaction bis jetzt etwa 360 g gewonnen wurden, soll einer näheren Untersuchung seiner Derivate im hiesigen Laboratorium unterworfen werden; es siedet unter 16 mm Quecksilber-Druck bei 150°, ist dann völlig farblos und besitzt eine blaue Fluorescenz. Beiläufig sei bemerkt, dass für Benzophenon, welches durch Oxydation des Diphenyläthans entsteht, unter 15 mm Quecksilber-Druck der Siedepunkt bei 170° liegt.

Neben dem flüssigen, unsymmetrischen Diphenyläthan findet sich je nach den Reaktionsverhältnissen in grösserer oder geringerer Menge immer ein fester Kohlenwasserstoff vor und zwar scheint in der Wärme beträchtlich weniger von dem festen Kohlenwasserstoff zu entstehen, als wenn die Reaction in der Kälte verläuft. Es würde hier zu weit führen, die verschiedenen Variationen der Versuchsbedingungen, unter denen wir gerirten, alle zu erörtern, nur so viel sei erwähnt, dass

¹⁾ Diese Berichte XVI, 623, 1435.

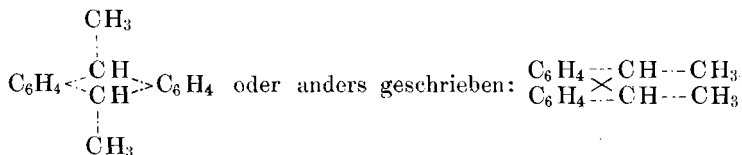
sich Aethylidenchlorid und Aethylidenbromid im Wesentlichen gleich verhielten.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt, liefert der neue Kohlenwasserstoff bei der Elementaranalyse Zahlen, die mit Berücksichtigung der Ausgangsmaterialien am besten auf die Formel: C_8H_8 , stimmen, also auf einen mit dem Styrol isomeren Körper. Allein die Analyse der im Nachfolgenden beschriebenen, gut charakterisirten Pikrinsäureverbindung zeigt, dass die Formel: C_8H_8 , verdoppelt werden muss, folglich der neue Kohlenwasserstoff: $C_{16}H_{16}$, zusammengesetzt ist. Es haben sich demnach zwei Moleküle Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid an der Bildung eines Moleküls des neuen Kohlenwasserstoffs betheiligt und seine Entstehung kann durch folgendes Reaktionsschema ausgedrückt werden:



Der reine Kohlenwasserstoff schmilzt bei $178-179^0$, er sublimirt leicht in durchscheinenden, hellgelben, breiten Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kochendem Eisessig, sowie heissem Alkohol. Aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt der Kohlenwasserstoff in durchscheinenden, schwach gelb gefärbten Blättchen, völlig farblos ist er bis jetzt nicht erhalten worden. Bei einer Temperatur, die über 350^0 liegt, zersetzt sich der Kohlenwasserstoff partiell, weshalb von einer Bestimmung seiner Dampfdichte Abstand genommen werden musste.

Oxydirt man den Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst mit überschüssiger Chromsäure, so entstehen Anthrachinon und Kohlensäure und zwar sehr annähernd im Verhältniss von einem Molekül Anthrachinon auf zwei Moleküle Kohlensäure. Dieses Verhalten des Kohlenwasserstoffs würde seine Erklärung finden, wenn für denselben folgende Formel angenommen wird:



Die Oxydationsprodukte, die man nach dieser Formel erwarten könnte, wenn man das Oxydationsmittel nicht im Ueberschuss anwendet, sind sehr zahlreich. Nimmt man an, dass die CH-Gruppen zuerst angegriffen und in C(OH)-Gruppen verwandelt werden, so sind vier Oxydationsprodukte denkbar; wird die eine CH.CH₃-Gruppe in die CO-Gruppe verwandelt, drei weitere Substanzen, noch mehr verschiedene Varianten natürlich, wenn man annimmt, dass die CH₃-Gruppen in COOH-Gruppen verwandelt werden könnten, ehe die CH-Gruppen angegriffen werden. Zwei Zwischenprodukte

der Oxydation, die bei Anwendung von so viel Chromsäure entstehen, dass auf ein Molekül Kohlenwasserstoff zwei Atome Sauerstoff kommen, haben wir bereits als wohl charakterisirte Substanzen isolirt und nachgewiesen, dass aus ihnen bei weiterer Oxydation Anthrachinon entsteht. Für die oben vorgeschlagene Formel des Kohlenwasserstoffs spricht auch, dass derselbe beim Destilliren über schwach roth glühenden Zinkstaub glatt Anthracen liefert.

Die Pikrinsäureverbindung des neuen Kohlenwasserstoffs: $C_{16}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, fällt in Form dunkel rothblauer, bei 170^0 schmelzender Nadeln aus beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen äquivalenter Mengen des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure in Benzol. Durch Wasser und Alkohol wird das Pikrat zersetzt.

Die im Vorhergehenden angeführten Untersuchungsergebnisse sprechen alle dafür, dass in dem neuen Kohlenwasserstoff ein Dimethylanthracenhydrür vorliegt, oder, wenn man einen rein systematischen Namen wählen will, das Diphenylendiäthyliden.

44. Alex. Angelbis und R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Vinylbromid in Benzol und Vinyltribromid in Benzol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Aluminiumchlorid auf Vinylbromid in Benzol.

Leitet man einen regelmässigen Strom von Vinylbromid durch Benzol, in dem sich Aluminiumchlorid befindet und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so erhält man bei der Destillation der Reaktionsprodukte nach Entfernung des Aluminiumchlorids folgende Kohlenwasserstoffe:

1. Aethylbenzol.
2. Diphenyläthan.
3. Dimethylanthracenhydrür.

Diese drei Substanzen entstehen in ganz ansehnlichen Mengen, sie lassen sich leicht durch fraktionirte Destillation von einander trennen und nur ein kleiner Rest hochsiedender Condensationsprodukte bleibt in dem Fraktionskolben zurück.

Was zunächst das Aethylbenzol anbelangt, so ist es nicht besonders auffällig, dass statt des erwarteten Styrols, dessen völlige Abwesenheit wir übrigens noch nicht behaupten können, das Reduktionsprodukt