

Toluol neben Benzol vorzugsweise *m*-Dimethylbenzol und wenig *p*-Dimethylbenzol ergibt.

Gustavson's Versuche<sup>1)</sup> haben bereits gezeigt, dass Cumol, Cymol, Isobutylbenzol sehr leicht durch aluminiumbromidhaltiges Brom ihre Seitenketten abspalten, dasselbe beobachteten wir bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cymol. Es war leicht eine grössere Menge von Toluol aus den Einwirkungsprodukten von Aluminiumchlorid auf Cymol zu isoliren, sowie die Entwicklung eines mit leuchtender, nicht grünesäumter Flamme brennenden Gases nachzuweisen. Allein, während bei den anderen von uns studirten Reaktionen nur wenig, bei höherem Erhitzen verkohlende, hochmolekulare Condensationsprodukte sich bildeten, ergab das Cymol recht beträchtliche Mengen eines solchen Rückstandes.

Die Versuche über die unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids sich vollziehende direkte Uebertragung von Methyl- und Aethylgruppen werden nach verschiedenen Richtungen im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt.

Bonn, den 4. März.

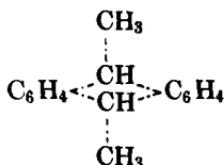
### 133. R. Anschütz und E. Bomig: Ueber die Produkte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol, oder Toluol, oder *m*-Xylol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. März.)

#### I. Dimethylantracenenhydrür.

Der Eine von uns hatte vor Jahresfrist gemeinschaftlich mit Hrn. Angelbis<sup>2)</sup> constatirt, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenbromid oder Aethylidenchlorid und Benzol neben unsymmetrischem Diphenyläthan ein fester Kohlenwasserstoff entsteht, den wir für Dimethylantracenenhydrür ansahen gemäss der Formel:

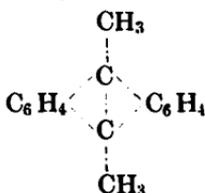


constituirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1102; XI, 1251.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 166.

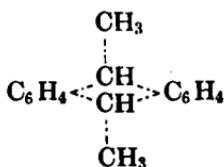
Die Herren Friedel und Crafts erwähnten in einer Publikation:<sup>1)</sup> »Action du chlorure de méthylène sur le toluène et sur la benzine« diese Reaktion und bezeichneten dort den von uns beschriebenen Kohlenwasserstoff als »hydrure de méthylanthracène«, während sie in der Zusammenstellung der Aluminiumchloridsynthesen<sup>2)</sup> den festen Kohlenwasserstoff als »Diméthylanthracène« und der Formel:



aufführen.

Wir nahmen daher die Untersuchung von Neuem auf, um einen experimentellen Beweis für die Constitution des Dimethylanthracenhydrürs zu erbringen. Qualitative Versuche hatten uns gezeigt, dass das reine Dimethylanthracenhydrür (Schmp. 181—182°) mit Brom in Eisessiglösung ein in kaltem Eisessig so gut wie unlösliches Dibromid  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  liefert, das bei der Oxydation in bromfreies Anthrachinon übergeht. War dieses Dibromid ein Additionsprodukt von Brom an Dimethylanthracen, so erforderte es zu seiner Bildung auf je ein Molekül Kohlenwasserstoff ein Molekül Brom; war es dagegen ein Substitutionsprodukt von Dimethylanthracenhydrür, so waren auf je ein Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Brom nöthig und nach der Reaktion musste sich im Filtrat ein Molekül Brom in Form von zwei Molekülen Bromwasserstoff vorfinden. Der Versuch entschied zu Gunsten der letzteren Möglichkeit. Neben der berechneten Menge des bei der Oxydation Anthrachinon gebenden Dimethylanthracendibromids wurde die entsprechende Menge Bromwasserstoff ermittelt. Da die Reaktion in kaltem Eisessig vorgenommen wurde, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass das Brom in die Methylgruppen eingetreten ist.

Wir betrachten demnach wie früher die Formel



als Ausdruck für die Constitution des bei 182° schmelzenden Kohlen-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 41, 326.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [6] 1, 485.

wasserstoffes, der aus Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid oder Vinylbromid und Benzol mittelst Aluminiumchlorid erhalten wird.

## II. Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyläthan.

Neben Dimethylanthracenhydrür tritt als Hauptprodukt der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol Diphenyläthan auf, welches von Silva<sup>1)</sup> zuerst in dieser Weise erhalten wurde. Seiner Zeit<sup>2)</sup> ist eine eingehendere Untersuchung dieses mit Hülfe obiger Reaktion leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffs in Aussicht gestellt worden. Wir können nun einiges über die Einwirkung der Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff mittheilen. Je nach den Concentrationsbedingungen und Mengenverhältnissen entsteht eine der im Nachfolgenden charakterisirten Substanzen als Hauptprodukt der Reaktion:

1. Mononitrodiphenyläthan:  $\text{NO}_2 \cdot \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , scheidet sich aus Alkohol bei langsamer Krystallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels in kompakten Krystallen, bei rascher Krystallisation in langen gelben Nadeln ab, die bei 79—80° schmelzen.

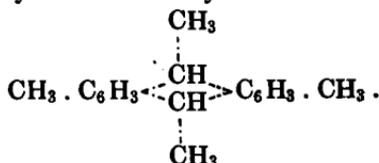
2. Dinitrodiphenyläthan:  $\text{NO}_2 \cdot \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Nadeln, die bei 149° schmelzen, es ist schwerer in Alkohol löslich als das Mononitrodiphenyläthan.

3. Mononitrodiphenyl-methylcarbinol:  
 $\text{NO}_2 \cdot \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , bildet aus Alkohol umkrystallisirt fast weisse, durchsichtige prismatische Krystalle, die bei 106—107° schmelzen und durch Kochen mit Acetylchlorid eine bei 86° schmelzende, aus Aether in kompakten gelben Krystallen sich abscheidende Verbindung ergeben. Den Analysen nach ist das Reaktionsprodukt von Acetylchlorid auf Mononitrodiphenyl-methylcarbinol ein Mononitrodiphenyläthylen:  
 $\text{NO}_2 \cdot \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{C} \equiv \text{CH}_2$ .

## III. Toluol, Aethylidenchlorid und Aluminiumchlorid.

Als Produkte der Reaktion von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol gelang es die drei folgenden Kohlenwasserstoffe zu isoliren:

### 1. Tetramethylanthracenhydrür:



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 36, 66.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 165.

Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Benzol, aus dem er in wohl ausgebildeten Täfelchen krystallisirt, die bei 171—171<sup>o</sup>.5 schmelzen. Gegen Brom verhält sich das Tetramethylantracenyhydrür ganz analog wie das Dimethylantracenyhydrür, es liefert unter Bildung von Bromwasserstoff ein in Eisessig sehr schwer lösliches Dibromid C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Sowohl der Kohlenwasserstoff als auch sein Dibromid ergeben bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung eine bei 236<sup>o</sup> schmelzende, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Substanz, die beim Erwärmen mit Kalilauge und Zinkstaub die Anthrachinonreaktion ergibt und deren Analysen auf ein Dimethylanthrachinon CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} > \text{C}\_6\text{H}\_3 \cdot \text{CH}\_3 \text{ stimmen. Bei der Destillation über glühenden Zinkstaub entsteht aus dem Tetramethylantracenyhydrür ein bei 243—244<sup>o</sup> schmelzender Kohlenwasserstoff, in dem wahrscheinlich ein noch nicht bekanntes Dimethylantracen vorliegt. Die Pikrinsäureverbindung des Tetramethylantracenyhydrürs C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH bildet braunrothe glänzende Nadelchen, welche bei 165<sup>o</sup> schmelzen.

2. Ditolyläthan:  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Dieser Kohlenwasserstoff ist das Hauptprodukt der Reaktion, er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 294—295<sup>o</sup>, unter etwa 11 mm bei 153—156<sup>o</sup> und bildet wie das Diphenyläthan eine blau fluorescirende Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ergibt der Kohlenwasserstoff die bei 222<sup>o</sup> schmelzende Toluylbenzoesäure und eine Benzophenondicarbonsäure, er scheint demnach wenigstens grösstentheils mit dem von O. Fischer<sup>1)</sup> aus Toluol, Paraldehyd und Schwefelsäure erhaltenen Dimethyldiphenyläthan identisch zu sein.

3. *p*-Methyläthylbenzol:  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 [1] \\ \text{C}_2\text{H}_5 [4] \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_4$ , farblose bei 161—163<sup>o</sup> siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation ausschliesslich Terephtalsäure ergab.

#### IV. Meta-xylol, Aethylidenchlorid und Aluminiumchlorid.

Unter den Reaktionsprodukten von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und *m*-Xylol gelang es uns nicht einen der Anthracenreihe angehörigen Kohlenwasserstoff zu isoliren, wohl aber ein Dixyläthan und ein Dimethyläthylbenzol.

1. Dixyläthan:  $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \\ (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , siedet unter 11 mm Druck bei 169—172<sup>o</sup> und ist eine dem Diphenyläthan und Ditolyläthan sehr ähnliche stark lichtbrechende Flüssigkeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1191.

2. Dimethyläthylbenzol:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $186^\circ$  und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure die bei  $285\text{--}290^\circ$  schmelzende Uvitinsäure.

Diese Untersuchungen werden in den von uns angedeuteten Richtungen im hiesigen Universitäts-Laboratorium fortgesetzt.

Bonn, den 6. März.

### 134. J. A. Bladin: Ueber die Cyanverbindungen der aromatischen *o*-Diamine. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 11. März.)

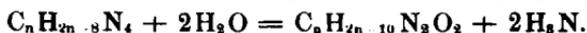
Gasförmiges Cyan verbindet sich leicht mit aromatischen *o*-Diaminen (1 Molekül Cyan und 1 Molekül Diamin) zu Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{N}_4$  (wo  $n = 8, 9$  u. s. w.), welche beständiger sind, als die Cyanverbindungen der Monamine. Es sind sehr starke Basen und geben mit Säuren zwei Reihen von Salzen, welche 1 oder 2 Moleküle einer einbasischen Säure enthalten. Die Salze mit 2 Molekülen Säure sind weniger beständig und geben durch Einwirkung von Wasser 1 Molekül davon ab.

Beim Erhitzen im Wasserbade wird aus diesen Basen durch Salzsäure eine Gruppe NH abgeschieden und durch ein Atom Sauerstoff ersetzt:



Die so entstandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen sind ebenfalls Basen, schwächer aber als die, von welchen sie deriviren. Sie bilden mit 1 Molekül einer einbasischen Säure Salze, welche indessen wenig beständig sind und von Wasser zersetzt werden. Sie besitzen auch die Charaktere schwacher Säuren, denn sie lösen sich in Kalilauge, werden aber durch Kohlensäure daraus abgeschieden.

In geschlossenen Röhren bei  $150^\circ$  zersetzen sich die Cyanverbindungen durch Salzsäure unter Abscheidung von zwei NH-Gruppen und Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Dieser Aufsatz ist vorher in Oefvers. of K. Vet. Akad. Förh. 1884, No. 6 publicirt und gleichzeitig von Prof. P. T. Cleve in Bull. Soc. Chim. XLII, 104—111 referirt, welches Referat theilweise in das Chem. Central-Blatt 1884, 706—708 eingegangen ist. Da sich indessen in diese Referate einige Unrichtigkeiten eingeschlichen haben, erlaube ich mir in diesen Berichten einen Auszug zu liefern.