

Es hat sich somit ein Chlorid gebildet, welches die Mitte einnimmt zwischen einer *o*-Jodosverbindung und einem Jodidchlorid. Wie erwartet, enthält dasselbe einen 6gliedrigen Ring. Vertreter dieser neuen Körperklasse sind im hiesigen Laboratorium mehrfach beobachtet worden. Es soll darüber seiner Zeit berichtet werden.

Versuche mit *p*-Jodphenyleessigsäure.

Aus dieser Säure habe ich eine analoge Substanz bisher nicht erhalten.

Wird das Jodidchlorid der Säure mit Wasser gekocht, so erhält man reine *p*-Jodphenyleessigsäure zurück, ebenso wenn man das Jodidchlorid in einem Ueberschuss von Natronlauge löst und dann ansäuert. Beim Verreiben mit kaltem Wasser wird das Chlorid nur äusserst langsam angegriffen. — Ein Analogon des neuen Körpers besteht daher in der *p*-Reihe entweder überhaupt nicht, oder es bildet sich weit weniger leicht, als sein Isomeres. — Die Untersuchung — sowohl in der *para*- wie den isomeren Reihen — wird indessen noch fortgesetzt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

588. Cornelius Radziewanowski: Beiträge zur Kenntniss der Wirkungsweise des Aluminiumchlorids.

[Auszug aus einer, der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 17. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei der Synthese mittels Aluminiumchlorids geht immer ein grosser Theil der reagirenden fetten Radicale für die Ausbeute verloren, indem sie sich an den Benzolkern des schon synthetisirten aromatischen Kohlenwasserstoffes anlagern und unerwünschte höhere Homologe bilden. So z. B. erhielt Sempotowski¹⁾ aus 7 Theilen Aethylbromid und 10.5 Theilen Benzol nur 33 pCt. Aethylbenzol, während der Rest der vorhandenen Aethyle, also 67 pCt., verloren ging.

Beim Verfolgen dieser Reaction sah ich ein, dass man zweierlei Maassregeln in Anwendung bringen muss, um diesem Uebelstande abzuwehren, und zwar: 1. Die Anwendung eines grösseren Ueberschusses des Lösungsmittels, das ist des Benzols; 2. Die Destruction der gebildeten höher siedenden Producte mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung. In dieser Absicht nahm ich zur Darstellung von Aethylbenzol: 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Aethylbromid und 2 kg Benzol,

¹⁾ Diese Berichte 22, 2662.

liess die Reaction in der Temperatur von ca. 7° C. und schliesslich noch einige Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur verlaufen. Beim Verarbeiten des Reactionsproductes erhielt ich 510 g Aethylbenzol, also 52 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die gebildeten höher siedenden Producte, und zwar:

74 g Diäthylbenzole,

51 g Triäthylbenzole

und 10 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe

unterwarf ich der Destruction, indem ich dieselben in 500 g Benzol löste und unter Zusatz von 12 g Aluminiumchlorid fünf Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden erwärmte.

Beim Verarbeiten des Products erhielt ich:

188 g Aethylbenzol,

10 g Diäthylbenzole,

3 g Triäthylbenzole

und 5 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe.

Diese Zahlen beweisen, dass aus der ursprünglichen Quantität der höher siedenden Kohlenwasserstoffe unter diesen Umständen

55 g Diäthylbenzole,

48 g Triäthylbenzole

und 5 g höher siedende Kohlenwasserstoffe

der Destruction unterlagen, dass also der weitaus grössere Theil der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Seitenketten, unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol, in Aethylbenzol übergeführt worden ist; die Ausbeute ist auf diese Weise auf 71 pCt. gestiegen.

Auch zur Darstellung des Diphenylmethans wurde der Abbau mittels Aluminiumchlorids angewendet, wobei aber die Reaction nicht mehr so günstig verlief, wie beim Aethylbenzol. 200 g Benzylchlorid 1000 g Benzol und 80 g Aluminiumchlorid lieferten 152 g Diphenylmethan, was 56 pCt. theoretischer Ausbeute entspricht. Durch die Destruction höher siedender Kohlenwasserstoffe in Benzollösung erhielt ich noch 19 g Diphenylmethan, also im Ganzen 63 pCt. Ausbeute. Viel günstigere Resultate erhielt ich aber bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Benzol und bei langsamer Einwirkung bei 7° C. Aus 650 g Benzol, 100 g Benzylchlorid und 18 g Aluminiumchlorid habe ich nämlich 100 g Diphenylmethan erhalten, was mit weiteren 11 g, welche mittels Destruction erhalten worden sind, 83 pCt. ausmacht.

Neben Diphenylmethan erhielt ich bei dieser Synthese auch einen festen, oberhalb 300° C. und unterhalb der Siedehitze des Anthracens siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt um 84° C. lag. Es gelang mir, das Product mittels fractionirter Krystallisation aus Aether,

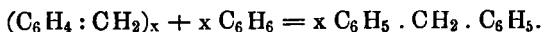
später aus Alkohol in zwei Körper zu zerlegen: der eine, mit dem Schmelzpunkt 86° C., krystallisirte in Blättchen, während der andere in Nadeln krystallisirte und bei 78° C. schmolz. Beide Substanzen wurden als α - und β -Dibenzylbenzole identificirt, welche von Zincke¹⁾ und v. Baeyer²⁾ bereits früher, jedoch auf anderen Wegen erhalten wurden.

Analyse: Berechnet für $C_{20}H_{18}$.

	Procenle:	C	93.02,	H	6.97,
Gef.	» für α :	»	92.13,	»	7.24,
	» » β :	»	92.62,	»	7.28.

Bei der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe entstehen die entsprechenden Ketone, und bei der Destruction mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung wird unter Abspaltung von einer Benzylgruppe Diphenylmethan gebildet³⁾.

Um die Dibenzylbenzole in grösserer Quantität zu erhalten, trachtete ich die Methoden ihrer Darstellung möglichst zu vervollkommen. Wechselnde Mengen von Benzol und Benzylchlorid gaben aber bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid immer nur geringe Ausbeuten, ebenso auch eine Lösung von 2 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Benzol in Schwefelkohlenstoff. In diesem letzteren Falle entsteht hauptsächlich ein in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher, fester Körper, welchen Perkin und Hodgkinson⁴⁾ bei directer Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid erhalten haben. Es ist interessant, dass dieser Körper, mit einem Ueberschuss von Benzol und gleicher Quantität Aluminiumchlorid erhitzt, Diphenylmethan liefert. Friedel und Crafts⁵⁾ schreiben ihm die Formel $(C_7H_6)_x$ zu; und er verhält sich bei dem erwähnten Experimente wirklich so, wie sich Benzylen unter gleichen Umständen verhalten müsste. Die Reaction verläuft nämlich nach dem Schema:



Das Benzylen verhält sich also dabei ganz analog dem Aethylen, welches unter gleichen Umständen Aethylbenzol liefert.

Beim Vervollkommen der Darstellungsmethode von Dibenzylbenzolen gelang es mir schliesslich, 37 pCt. Ausbeute zu bekommen, als ich ein Gemisch von Diphenylmethan und Benzylchlorid der Einwirkung von Aluminiumchlorid aussetzte: ich erhielt nämlich aus 30 g Benzylchlorid, 150 g Diphenylmethan und 7 g Aluminiumchlorid — 23 g Dibenzylbenzole.

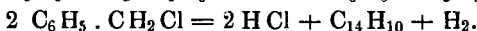
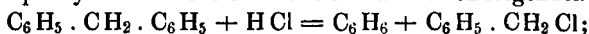
¹⁾ Diese Berichte 6, 119 und 9, 30. ²⁾ Diese Berichte 6, 221.

³⁾ Im weiteren Verlaufe meiner Arbeit hat es sich herausgestellt, dass die α - resp. β -Varietät des Dibenzylbenzols para- resp. ortho-Dibenzylbenzol ist, worüber ich nächstens Näheres berichten werde.

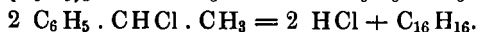
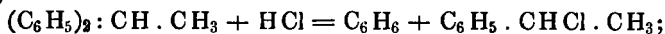
⁴⁾ Diese Berichte 14, 261; s. auch Schramm, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Krakau, 25, 231. ⁵⁾ Bull. soc. chim. 43, 53.

Bemerkenswerth ist ferner die Destruction des Diphenylmethans und des asymm. Diphenyläthans mittels Aluminiumchlorids, ohne Zusatz von Benzol. Im ersten Falle entsteht, beim Erwärmen, das Anthracen, im zweiten Falle das Mesodimethylanthracenhydrür. Da das Anthracen sich auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid bildet und das Mesodihydrodimethylanthracen unter gleichen Umständen aus α -Chloräthylbenzol, was bereits von Schramm ¹⁾ nachgewiesen wurde, so muss man schliessen, dass diese Reaction in zwei Phasen zerfällt: es wird nämlich zuerst unter Abspaltung von einer Phenylgruppe das Chlorid des aromatischen Kohlenwasserstoffrestes gebildet, welches sich dann unter Austritt von Chlorwasserstoff zu dem entsprechenden Anthracenkohlenwasserstoffe condensirt.

Aus Diphenylmethan entsteht also Anthracen nach folgenden Formeln:



Analog das Mesodimethylanthracenhydrür aus dem asymm. Diphenyläthan:



Diese Thatsachen erklären, warum sich das Anthracen immer als Nebenproduct bei der Darstellung von Diphenylmethan bildet, und warum überhaupt Kohlenwasserstoffe der Anthracenreihe als Nebenproducte bei der Darstellung der meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorids auftreten.

Krakau, II. chemisches Laboratorium der Universität.

589. G. Tassinari: Die Thioderivate des β -Naphtols.

(Eingegangen am 22. November.)

Die Abhandlung von Hrn. Rob. Henriques ²⁾ veranlasst mich zu der Bemerkung, dass ich vor zehn Jahren die Einwirkung des S_2Cl_2 und SCl_2 auf das Phenol und seine Homologen studirt habe.

Ich habe alsdann auch das Dioxynaphtylsulfid, Schmp. 214 bis 215⁰, nach R. Henriques Schmp. 211⁰, und sein Acetylderivat, Schmp. 200⁰, nach R. Henriques Schmp. 193⁰, beschrieben.

Die bezüglichen Abhandlungen finden sich in »Accademia delle Scienze di Bologna« 12. Juni 1884; »Accademia dei Lincei« 20. Juni 1886, 6. März 1887, 15. Juli 1888; »Gazzetta Chimica« 1887, pag. 83, 90; 1889, pag. 349.

¹⁾ Sitzungsber. d. Kais. Akad. in Krakau, math.-naturwiss. Klasse, Bd. 25, 332—333; s. auch diese Berichte 26, 1706. ²⁾ Diese Berichte 27, 2993.