

0.2026 g Sbst. : 0.1209 g AgBr.

$C_{14}H_{18}O_2NBr$ . Ber. Br 25.64. Gef. Br 25.36.

Hr. Geheimrath Professor Ehrlich prüfte einige Amidohalogenketone auf Verwerthbarkeit für die Diazoreaction. Jener fand einige Präparate gänzlich ungeeignet, während das Amidochloracetophenon und Amidochlorpropiophenon ziemlich gute Resultate liefern, die aber nicht besser ausfallen, als beim *p*-Amidoacetophenon.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Rostock, den 11. August 1900.

#### 492. Franz Kunckell und F. Gotsch: Ueber $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrole und einige Acetylene.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.)

[I. Abhandlung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Dyckerhoff<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Chloracetophenon ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$ ) und Destilliren das  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol. Der Eine von uns hat mehrere in der Seitenkette substituirte Chlorketone hergestellt. Wir dehnten die von Dyckerhoff angegebene Reaction auf diese Chlorketone aus und erhielten so leicht die entsprechenden Dichlorstyrole. Um von den Dichlorstyrolen zu Acetylderivaten zu kommen, sind in der Literatur schon mehrere Vorschriften verzeichnet. Dyckerhoff versuchte durch alkoholische Kalilauge dem  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol ein Molekül Salzsäure zu entziehen, um auf diese Weise zu dem Phenyl-Chloracetylen zu gelangen, jedoch erhielt jener so nicht das gewünschte Product in reinem Zustande. Glaser<sup>2)</sup> erhielt das Phenylacetylen durch Erhitzen von Phenylpropionsäure, sowie auch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ - ( $\omega$ -) Bromstyrol mittels alkoholischem Kali. Friedel<sup>3)</sup> erhielt es durch Behandlung des aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid entstandenen Chlorids mit Kali. Morgan<sup>4)</sup> destillirte Acetophenonchlorid bei vermindertem Druck über stark erhitzten Aetzkalk und erhielt so das Phenylacetylen. Nef<sup>5)</sup> berichtete kürzlich eingehend über die Darstellung dieser Substanz und beschreibt mehrere Verbindungen derselben. Letzterer erhitzt  $p$ ( $\omega$ )-Bromstyrol in absolutem Alkohol mit Aetzkali unter Rückfluss 6—8 Stunden und destillirt, nach Zusatz von Wasser und

1) Diese Berichte 10, 120.

2) Ann. d. Chem. 154, 151, Diese Berichte 20, 3080.

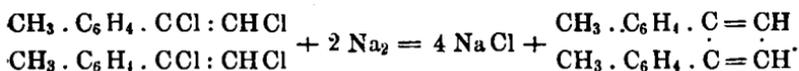
3) Zeitschr. für Chem. 1869, 124. 4) Journ. Chem. Soc. 29, 164.

5) Ann. d. Chem. 308, 268.

Extrahiren mit Aether, im Vacuum. Neben Phenylacetylen hatte sich dessen Alkoholat, der Phenylvinyläthyläther gebildet. Beide Producte sind leicht durch Destillation zu trennen. Nef<sup>1)</sup> giebt ferner noch an, dass Styroidibromid ( $\alpha$ - $\beta$ ) mit Zinkstaub und Sprit nach fünfständigem Stehen in Phenylacetylen umgewandelt wird; er erhielt aus 18.4 g Styroidibromid aber nur 3.5 g Phenylacetylen.

Als wir in eine ätherische Lösung von *p*-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol fein zerschnittenes, metallisches Natrium eintrugen, trat nach einiger Zeit heftige Reaction ein, sodass der Aether in's Sieden gerieth. Wir hofften, auf diese Weise entweder *p*-Tolylacetylen oder ein Derivat eines Kohlenstoffvierringes zu erhalten. Es hätte ja einmal das metallische Natrium die beiden Chloratome wegnehmen und so eine dreifache Bindung der beiden Kohlenstoffatome unter sich bewirken können:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl} + \text{Na}_2 = 2 \text{NaCl} + \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH}$ ,  
oder die dreifache Bindung wäre nicht eingetreten, sondern es hätten sich zwei Moleküle nach folgender Weise vereinigt:



Bei allen unseren Versuchen konnten wir aber bei dieser Reaction nur die Bildung von Acetylderivaten, wie unten näher beschrieben ist, constatiren und zwar erhielten wir das betr. Acetylen in reichlicher Menge.

*p*-Tolyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichloräthylen oder *p*-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol<sup>2)</sup>).

5 g Chlormethyl-*p*-Tolylketon wurden mit etwa der doppelten Menge Phosphorpentachlorid zusammengebracht und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Alsdann wurde im Vacuum das Phosphoroxychlorid abdestillirt; bei 182° und 75 mm ging hierauf ein gelbes Oel über. Die Analyse dieser Substanz zeigte keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch.

0.3230 g Sbst.: 0.5584 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3$ . Ber. Cl (Trichloräthyl-Toluol) 48.82. Gef. Cl 42.7.

Ber. für *p*-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol Cl 37.99.

Um die vollständige Abspaltung eines Salzsäuremoleküls zu bewirken, erhitzen wir die schon im Vacuum destillirte Substanz ungefähr 10 Minuten auf 150° und destillirten dann zweimal. Die zweite Destillation lieferte ein stark aromatisch riechendes Product, das zwischen 245—250° übergang und bei 20° das spec. Gewicht 1.2156

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 308, 274.

<sup>2)</sup> Ich bezeichne durchgängig nicht  $\alpha$   $\omega$ , sondern  $\alpha$   $\beta$ .

hat. Wir erhielten auf diese Weise aus 20 g Chlorketon 15 g Dichlorstyrol.

0.2516 g Sbst.: 0.3920 g AgCl.

$C_8H_8Cl_2$ . Ber. Cl 37.99. Gef. Cl 38.5.

Das *p*-Tolyl-Chloracetylen,  $(CH_3.C_6H_4.C:C.Cl)$ , erhielten wir leicht durch Erhitzen von *p*-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol mit alkoholischer Kalilauge. Um zu prüfen, wieviel Salzsäure abgespalten wird, stellten wir folgenden Versuch an. 2.3918 g *p*-Methyldichlorstyrol wurden mit der siebenfachen Menge alkoholischer Kalilauge (halogenfrei) 11 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das wässrige Filtrat wurde auf 500 ccm aufgefüllt und nach Volhard das Chlor mit  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung bestimmt.

100 ccm dieser Chlorkaliumlösung verbrauchten 25.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung; demgemäss enthielt die Gesamtmenge 0.4526 g Cl. Wenn ein Molekül Salzsäure aus der angewendeten Substanzmenge abgespalten wäre, müssten 0.4540 g Cl gefunden werden.

Ber. Cl 18.98. Gef. Cl 18.92.

Also gelingt dieser Versuch auf diese Weise quantitativ. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei gewöhnlichem Druck tritt theilweise Zersetzung ein; deshalb nahmen wir die Destillation im Vacuum vor. Zwischen 145—150° und 55 mm ging das Acetylderivat als wasserhelles, aromatisch riechendes Oel über. Spec. Gewicht 1.1142 bei 18°, in einem kleinen Pyknometer bestimmt.

0.2555 g Sbst.: 0.2493 g AgCl.

$C_9H_7Cl$ . Ber. Cl 23.59. Gef. Cl 23.32.

#### *p*-Tolylacetylen.

Oben ist die allgemeine Darstellung solcher Verbindungen angedeutet. In einen Kolben wurden ungefähr 70 g wasserfreier Aether und dazu 10 g in dünne Scheiben geschnittenes Natrium gegeben. Das Gefäss war mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In eine Oeffnung des Stopfens kam ein kleiner Scheidetrichter mit 8 g *p*-Tolyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol, in die andere ein Steigrohr. Bald nachdem ein Theil des Styrols eingeträufelt war, begann nach öfterem Umschütteln der Aether zu sieden. Das Natrium umgab sich mit einer graugelben Schicht von Chlornatrium und *p*-Tolylacetylnatrium. Nachdem alles Styrol zugegeben war und der Aether im Sieden nachgelassen hatte, wurde das Gefäss eine Stunde in warmes Wasser (40—50°) gestellt. Nach dem Absitzen wurde die ätherische Schicht abfiltrirt und der Rückstand einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Das auf dem Filter befindliche braune Pulver wurde in Wasser gegeben, hierbei löste sich erstens das Chlornatrium und zweitens wurde das Tolylacetylnatrium in freies Tolylacetylen zersetzt. Diese wäss-

rige Lösung wurde dann ausgeäthert und der ersten Aetherlösung zugegeben. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und die Destillation im Vacuum fortgesetzt. Bei 35–40 mm Druck und 60–70° ging ein wasserhelles, sehr aromatisch nach Anis und Fenchel riechendes Oel über. In der Kälte erstarrt das Oel zu grossen Prismen, die bei 23° schmelzen. Bei gewöhnlichem Druck destillirt das *p*-Tolylacetylen bei 168–170°; es hat ein spec. Gewicht von 0.912 bei 18°.

0.1062 g Sbst.: 0.3640 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 93.1, H 6.89.

Gef. » 93.47, » 7.02.

Das Molekulargewicht wurde nach der Beckmann'schen Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt.

0.2327 g Sbst. in 23.2 g Benzol ergaben eine Temperaturerniedrigung von 0.410°.

Molekulargewicht: Ber. 116. Gef. 118.

1-Methyl-2-Chlor- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol,  $\overset{1.}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2.}{\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}} \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , wurde aus Chlormethyl-*o*-Chlortolylketon und Phosphorpentachlorid erhalten. Es siedet bei 270–273° und ist ein farbloses Oel. Spec. Gewicht 1.3808 bei 20°.

0.2484 g Sbst.: 0.4855 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Cl 48.08. Gef. Cl 48.35.

Auf dieselbe Weise stellten wir das

1.3-Dimethyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol,  $\overset{1.3.}{(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , als wasserhelles Oel mit dem Siedepunkt 248–249° und einem spec. Gewicht von 1.1648 bei 19°.

0.3615 g Sbst.: 0.5202 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 35.32. Gef. Cl 35.59,

und das 1.4-Dimethyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorstyrol,  $\overset{1.4.}{(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , ebenfalls als wasserhelles Oel her. Sdp. 247–248°. Spec. Gewicht 1.1732 bei 18°.

0.4898 g Sbst.: 0.7030 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 35.32. Gef. Cl 35.5.

Durch Erhitzen letztgenannter Substanz mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir unter oben angegebenen Bedingungen das *p*-Xylyl-Chloracetylen,  $\overset{1.4.}{(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \text{C} : \text{CCl}$ . Es siedet bei 27 mm Druck zwischen 135–140°. Spec. Gewicht 1.0743 bei 19°.

0.3078 g Sbst.: 0.2628 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Cl. Ber. Cl 21.58. Gef. Cl 21.12.

Die Fortsetzung folgt im nächsten Heft.

Rostock, den 13. August 1900.