

Bromirung des Anethols erhaltenen Substanz zeigte und sich mit dieser durch Analyse und Schmelzpunkt (Mischprobe) identisch erwies.

Dieser Körper muss seinem Verhalten nach als zu der Körperklasse der von Zincke¹⁾ beschriebenen Pseudobromide gehörig angesehen werden.

Pseudo-*p*-Bromacetoxypropyl-Dibromphenol.

Das Pseudobromid wurde mit überschüssigem Bleiacetat in Eisessig längere Zeit auf 70° erwärmt. Es trat Abscheidung von Bleibromid ein. Nach dem Abfiltriren desselben wurde unter Umrühren mit Wasser versetzt, wobei ein krystallinisches Pulver ausfiel, das aus Chloroform-Ligroin oder aus Aether umkrystallisirt wurde. Dieser Körper ist leicht löslich in Benzol und bleibt beim Verdunsten aus Alkohol in grossen, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 107—108° zurück. Mit Alkalien erwärmt, giebt er eine gelbe Lösung.

0.2041 g Subst.: 0.2684 g AgBr.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$. Ber. Br 55.68. Gef. Br 55.96.

Berlin, im März 1904. Techn. Hochschule, organ. Laboratorium.

240. Wl. Gulewitsch: Ueber eine zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und Benzol verlaufende Reaction.

[Aus dem medic.-chem. Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 28. März 1904.)

Die Radziewanowski'sche²⁾ Modification der Friedel-Crafts'schen Reaction besteht bekanntlich darin, dass das Aluminiumchlorid durch eine Mischung von Aluminiumspähnen und Quecksilberchlorid ersetzt wird. Obgleich diese Modification vorzügliche Resultate bei der Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen liefert, versagt dieselbe bei der Anwendung zur Synthese von fettaromatischen Ketonen, wie es die von Hrn. Jawelow auf meine Veranlassung hin ausgeführten Versuche zeigen: In einer Mischung von Aluminiumspähnen, Quecksilberchlorid, Schwefelkohlenstoff, Acetylchlorid und Benzol geht die Reaction äusserst langsam vor sich, es tritt eine Verharzung ein, und die Ausbeute an Acetophenon ist verschwindend klein. Indem ich die Bedingungen dieser Reaction auf verschiedene Weise variierte, habe ich folgende Beobachtung gemacht:

¹⁾ Ann. d. Chem. 320, 180; 322, 174.

²⁾ Diese Berichte 28, 1139 [1895].

Uebergiesst man eine Mischung von 10 g (1 Mol.) Aluminiumspähnen und 151 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) gepulvertem Quecksilberchlorid mit 15 g Benzol, so erwärmt sich die Masse nach einiger Zeit¹⁾ von selbst, und das Benzol geräth in's Sieden; nach dem Verdampfen desselben entweichen dichte dunkelgraue Dämpfe, und es kann sogar eine Selbstentzündung der rückständigen Masse stattfinden. Führt man dagegen diese Reaction unter Rückflusskühlung aus und fügt, während das Benzol den Siedepunkt erreicht, noch 43 g (zusammen 2 Mol.) Benzol hinzu, so siedet die Mischung kräftig, jedoch gleichmässig und wird nach und nach dunkler; Aluminium und Quecksilberchlorid verschwinden allmählich, es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, und es bildet sich darüber eine dunkle, röthlichbraune Schicht, während von der oberen gelblichen Benzolschicht nur eine ganz geringe Menge übrig bleibt. Gegen Ende der Reaction ist ein kräftiges Schütteln erforderlich. Während der Reaction entweicht Chlorwasserstoff, aber in einer so geringen Menge, dass die Bildung desselben durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf das entstandene Aluminiumchlorid erklärt werden kann²⁾.

Die filtrirte untere röthlich-braune Schicht bildet eine ziemlich dicke, vollständig durchsichtige Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, beim Versetzen mit Wasser zischt und sich stark erwärmt, wobei ein reichlicher dunkelgrauer (vergl. weiter unten) Niederschlag entsteht. Mit Alkohol, Chloroform und Acetylchlorid tritt dieselbe Erscheinung ein, welche bei Chloroform und Acetylchlorid noch von einer massenhaften Bildung von Chlorwasserstoff begleitet wird³⁾. Die mit Schnee zersetzte röthlich-braune Flüssigkeit liefert eine obere Schicht, die zwischen $79-80^{\circ}$ (745 mm) siedet und folglich aus dem bei dieser Reaction unangegriffen gebliebenen Benzol besteht; Friedel und Crafts⁴⁾ haben ebenfalls beobachtet, dass das Benzol bei seinem Siedepunkt von dem Aluminiumchlorid nur sehr wenig verändert wird.

1) Gewöhnlich tritt die Erwärmung nach etwa 20 Minuten ein; nimmt man aber anstatt der Aluminiumspähne das fein zerschnittene blanke Aluminiumband, so geräth die Mischung schon nach etwa 5 Minuten in's Sieden. Es ist noch zu bemerken, dass die Reaction auch mit vollständig trockenem Aluminium, Quecksilberchlorid und Benzol vor sich geht.

2) Vergl. Friedel und Crafts, *Ann. de chim. et de phys.* [6] 14, 460 [1888].

3) Mischt man die röthlich braune Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und giesst dazu in kleinen Portionen und unter kräftigem Schütteln eine Auflösung von Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff, so bekommt man nach der Zersetzung des Reactionproductes mit Schnee 30-35 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetophenon.

4) *Compt. rend.* 100, 694 [1885].

Lässt man die bei der Reaction zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und Benzol erhaltene, filtrirte, röthlich braune Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe oder über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich nach und nach vollkommen durchsichtige, gelbe, sechsseitige Tafeln aus, die bis 2 cm breit sein können. Sie sind sehr hygroskopisch und an der Luft veränderlich, können jedoch gesammelt und analysirt werden. Zu diesem Zwecke saugt man die Krystalle unter Durchleiten von möglichst wenig Luft ab, wäscht dieselben dreimal mit wenig trockenem Benzol, worin sie etwas löslich sind, aus und trocknet, so schnell man kann, durch sorgfältiges Abpressen zwischen Filtrirpapier. Die dabei erhaltene Masse ist von aussen mit einer grauen undurchsichtigen Kruste bedeckt, welche in Folge der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entstanden ist; unter der Kruste befinden sich aber vollständig durchsichtige, gelbe trockne Krystalle, welche im Vergleich zu den mit der Mutterlauge durchtränkten weniger veränderlich sind und unverzüglich analysirt werden müssen.

I. 0.3302 g Substanz mit Bleichromat in einer sehr langen Röhre verbrannt: 0.1940 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

II. 0.9825 g Substanz (von einer anderen Darstellung) blieben 3 × 24 Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume stehen, der gebildete Niederschlag von Quecksilberchlorür wurde abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; in dem Filtrate wurde der Aluminiumgehalt bestimmt: 0.5122 g HgCl, 0.1138 g Al₂O₃. — 0.5122 g bei dieser Analyse erhaltenes HgCl (samt Filter) wurden mit einer Natriumcarbonatlösung wiederholt abgedampft, der Rückstand schwach ausgeglüht und in der Lösung der Chlorgehalt bestimmt: 0.3142 g AgCl.

III. 1.5422 g Substanz (aus einer Mutterlauge auskrystallisirt) wurden in einer Platinschale mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat zerrieben, vorsichtig mit einer Natriumcarbonatlösung versetzt, zur Trockne abgedampft und schwach ausgeglüht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, mit verdünnter Salpetersäure wiederholt ausgezogen und diese Lösung mit der ersten alkalischen Lösung vorsichtig vereinigt; die saure Flüssigkeit wurde dann bis auf 500 ccm nachgefüllt. 100 ccm der Lösung: 0.09562 g Cl (nach Volhard bestimmt). — 250 ccm der Lösung: 0.0853 g Al₂O₃.

C₆H₆Cl₄AlHg. Ber. C 16.11, H 1.35, Cl 31.73, Al 6.06, Hg 44.75.

Gef. » 16.02, » 1.39, » 31.00, » 6.14, 5.87, » 44.28.

HgCl. Ber. Cl 15.06. Gef. Cl 15.17 (Anal. II).

Die Resultate der Analyse stimmen somit befriedigend¹⁾ mit der Formel C₆H₆.AlCl₃.HgCl überein. Diese Verbindung wird vom

¹⁾ Das Deficit in dem Chlorgehalt mag durch das Entweichen von einer geringen Menge Chlorwasserstoff aus der Substanz während des Liegens an der Luft veranlasst sein.

Wasser unter starker Wärmeentwicklung zersetzt; hierbei entweichen Benzoldämpfe, das Aluminiumchlorid geht in Lösung, und es bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Quecksilberchlorür, welcher aber durch das beigemischte feinzertheilte Quecksilber dunkelgrau gefärbt wird¹⁾. Lässt man dagegen die Zersetzung von gelben Krystallen der Substanz langsam vor sich gehen, wie es bei der Analyse II der Fall war, so entsteht ein vollkommen weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür. Die Verbindung von Benzol, Aluminiumchlorid und Quecksilberchlorür bildet sich nicht nur bei der oben beschriebenen Reaction, sondern auch, allerdings schwieriger, beim Kochen von Benzol mit Quecksilberchlorür und wasserfreiem Aluminiumchlorid; die dabei entstehende, durchsichtige, röthlich gefärbte Schicht zersetzt sich beim Zufügen von Wasser unter Abscheidung des Niederschlages von Quecksilberchlorür.

Die erhaltene Verbindung $C_6H_6 \cdot AlCl_3 \cdot HgCl$, welche an einem neuen Beispiel die Eigenschaft des Aluminiumchlorids, mit verschiedenartigen Substanzen additionelle Verbindungen zu liefern, erläutert, enthält einen Complex des noch nicht bekannten Doppelsalzes von Aluminiumchlorid und Quecksilberchlorür oder, was vielleicht richtiger ist, des Mercurosalzes von Aluminiumchlorwasserstoffsäure.

Das für die Bildung der erwähnten Verbindung nöthige Quecksilberchlorür entsteht durch die reducirende Einwirkung von Aluminium auf eine Benzollösung von Quecksilberchlorid: Benzol löst nämlich Quecksilberchlorid, jedoch in der Kälte schwer, viel leichter beim Erwärmen. Nach der Gleichung: $4Al + 6HgCl_2 = 3AlCl_3 \cdot HgCl + 3Hg + Al$ sollten sich dabei, wenn man 151 g Quecksilberchlorid und 10 g Aluminium in Arbeit nimmt, 55.7 g Quecksilber ausscheiden und 2.5 g Aluminium überschüssig bleiben resp. ein Amalgam bilden; in 4 Versuchen wurden 56.5—63 g Quecksilber erhalten. Das Quecksilberchlorid löst sich nicht nur in Benzol, sondern auch in anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen: in Toluol, in Aethylbenzol, in den drei Xylolen, in Cumol, Pseudocumol, Mesitylen, Cymol. Mit allen diesen Kohlenwasserstoffen reagirt nun die Mischung von Aluminium und Quecksilberchlorid, mit Toluol und mit den drei Xylolen verläuft die Reaction so stürmisch, dass sie kaum gemässigt werden kann. In Petroläther, Hexan, Decan und Schwefelkohlenstoff löst sich das

¹⁾ Uebergiesst man eine Mischung von Quecksilberchlorür und wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Wasser, oder kocht man das Quecksilberchlorür mit einer wässrigen Lösung von Aluminiumchlorid, so bekommt man ebenfalls einen Niederschlag von Quecksilberchlorür, welcher grau gefärbt ist. Dass kochende Lösungen von Alkalichloriden das Quecksilberchlorür unter Abscheidung von Quecksilber theilweise zersetzen, ist schon lange bekannt. (Vgl.: Dammer's Handbuch, Bd. II, Th. 2, S. 847 u. 848).

Quecksilberchlorid garnicht oder nur spurenweise, auch reagirt mit diesen Flüssigkeiten die Mischung von Aluminium und Quecksilberchlorid nicht. Aber die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in einer Flüssigkeit ist an und für sich nicht hinreichend dazu, dass die Bildung des oben beschriebenen Complexes stattfinden kann, und die Möglichkeit einer Reaction zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und einem Kohlenwasserstoff ist, ausser durch die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in dem Kohlenwasserstoff, auch durch die Constitution des Letzteren bedingt: ist doch das Quecksilberchlorid in Amylen, Caprylen und Terpentinöl ziemlich leicht löslich, während die Mischung von Aluminium und Quecksilberchlorid mit diesen Flüssigkeiten nicht reagirt.

Es ist nicht anzunehmen, dass die gebildete Verbindung von Aluminiumchlorid und Quecksilberchlorür sich in Benzol einfach auflöst und aus der Lösung sammt dem Krystallbenzol auskrystallisirt. Gegen eine solche Vermuthung spricht schon der Umstand, dass die bei der Reaction erhaltene röthlichbraune Flüssigkeit sich mit einem Ueberschuss von Benzol nicht mischt. Dass bei der Bildung der Verbindungen von Aluminiumchlorid resp. Aluminiumbromid mit organischen Substanzen complicirtere Prozesse stattfinden als die blosse Auflösung des Aluminiumsalzes in einer organischen Flüssigkeit und die Krystallisation desselben sammt dem Lösungsmittel, zeigen auch die Untersuchungen von Gustavson¹⁾ über die Verbindungen von dem Typus $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$ ¹⁾ und $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$ ²⁾, wie auch die Untersuchungen von M. Konowalow³⁾ über die Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 \cdot \text{CS}_2$.

241. H. Decker und Theodor Hock:

Ueber einige Ammoniumverbindungen. Bildung sauerstofffreier, tertiärer Basen aus den Cyclammoniumhydroxyden.

[Siebzehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März 1904.)

Decker und Klausner⁴⁾ haben unlängst gezeigt, dass die quartären Papaveriniumhydroxyde in tertiäre, ungesättigte Basen, sogenannte Isopapaverinbasen, übergehen, die als aus den intermediär durch Umlagerung entstandenen Carbinolbasen unter Wasserabspaltung ge-

¹⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Ges., 10, 390 [1878], 15, 51 [1883].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 216 [1903].

³⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Ges., 30, 12 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 520 [1904], Ueber Papaveriniumbasen.