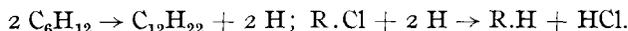


Das erhaltene Gleichgewichts-Gemisch zeigte die Konstanten: $d_3^{20} = 0.7681$; $n_D^{20} = 1.42135$. 100 ccm des Gemisches wurden fraktioniert destilliert und das Destillat in einem Meßcylinder aufgefangen. Es entstanden für je $1/2^0$ gleich große Fraktionen wie bei der Destillation, in derselben Apparatur, des aus Cyclohexan gewonnenen Gleichgewichts-Gemisches. Aus dem aus Methyl-cyclopentan erhaltenen Gemisch wurde Cyclohexan isoliert, welches folgende Konstanten aufwies: Sdp. $80-81^0$; $d_4^{20} = 0.7754$; $n_D^{20} = 1.42615$. Reines Cyclohexan zeigt nach Zelinsky¹³⁾: $d_4^{19.5} = 0.7788$; $n_D^{19.5} = 1.4266$. Durch Oxydation mit Salpetersäure wurde aus diesem Cyclohexan Adipinsäure vom Schmp. $149-150^0$ erhalten.

**235. Costin D. Nenitzescu und Dimitrie A. Isăcescu:
Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, VII. Mitteil.: Über
Hydrierungs-Erscheinungen bei der gewöhnlichen Friedel-Crafts-
schen Reaktion.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]
(Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Im Gegensatz zu der Friedel-Craftsschen Kondensation von Halogenderivaten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, tritt bei der Umsetzung von Halogenderivaten mit Cycloparaffinen oder Paraffinen keine Kondensation der beiden Reaktions-Teilnehmer ein, sondern es erfolgt eine Dehydrierung-Hydrierungs-Reaktion, welche, für Cyclohexan, folgendermaßen formuliert wurde¹⁾:



Daß die Reaktionen dieser Art von der Friedel-Craftsschen Synthese nicht prinzipiell verschieden sind, geht unter anderem auch daraus hervor, daß bei der Umsetzung von Säurechloriden mit denselben gesättigten Kohlenwasserstoffen, neben der Reduktion der Säurechloride zu Aldehyden, auch ihre Kondensation mit den Kohlenwasserstoffen zu Ketonen, nach Art der Friedel-Craftsschen Keton-Synthesen, stattfindet^{1) 2)}, ferner auch daraus, daß, wie aus den Arbeiten von Scholl³⁾ bekannt ist, auch aromatische Ringe durch Aluminiumchlorid, unter Abspaltung von Wasserstoff, verknüpft werden. Der dabei entstandene Wasserstoff tritt nicht frei auf, sondern wird wahrscheinlich zu undefinierten Hydrierungsprozessen verbraucht.

Durch Aluminiumchlorid bewirkte, eindeutige Hydrierungs-Prozesse sind nur in sehr geringer Zahl bekannt⁴⁾. Um den Parallelismus der Reaktion in den Reihen der aromatischen und der gesättigten Kohlenwasserstoffe⁵⁾ nachprüfen zu können, schien es uns von Interesse, Reduktionsvorgänge auch bei der gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Kohlenwasserstoff-Synthese aufzusuchen, und zwar mit Hilfe der von uns beobachteten guten Acceptor-Wirkung der Halogen-Derivate für Wasserstoff.

In der älteren Literatur sind mehrere Fälle beschrieben, in welchen, neben den normalen Kondensationsprodukten von Halogenverbindungen

¹³⁾ B. **34**, 2802 [1901]. ¹⁾ Nenitzescu u. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

²⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, B. **65**, 807 [1932]. ³⁾ B. **55**, 324 [1922].

⁴⁾ Kränzlein, Aluminiumchlorid in d. Organ. Chemie, S. 83 [1932].

⁵⁾ vergl. Wertyporoch, A. **500**, 289 [1933].

mit Benzol, auch Körper entstehen, die als Reduktionsprodukte intermediär auftretender höherer Halogenverbindungen aufgefaßt werden können. Als Musterbeispiel dieser Reaktionen sei die Kondensation von Methylenchlorid mit Benzol angeführt, welche neben Diphenylmethan auch Anthracen und Toluol liefert. Die Bildung des letzteren Kohlenwasserstoffs dürfte auf der Reduktion des intermediär auftretenden Benzylchlorids beruhen⁶⁾.

Eigenartig ist die Umsetzung des Allylchlorids bzw. -bromids mit Benzol in Gegenwart von Zink⁷⁾ oder von mit Benzol längere Zeit gekochtem Aluminiumchlorid⁸⁾. Es entstehen dabei neben dem Haupt-Reaktionsprodukt, dem 1.2-Diphenylpropan, auch erhebliche Mengen *n*-Propylbenzol. Die Reaktion wurde sogar als präparative Methode für letztgenannte Körper empfohlen, da aus *n*-Propylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid sich bekanntlich ausschließlich das Isopropylbenzol bildet⁹⁾.

Um den Verlauf der Reaktion näher kennen zu lernen, wurden Benzol und Allylchlorid mit Katalysatoren verschiedener Wirksamkeit kondensiert. Mit Zinkchlorid, besser mit Eisenchlorid, wurde neben 1.2-Diphenylpropan noch eine niedriger siedende Verbindung isoliert, welche wohl als 2-Chlorpropylbenzol anzusprechen ist. Dieser Körper dürfte durch Chlorwasserstoff-Anlagerung an das primär sich bildende Allylbenzol entstanden sein.

Wasser-freies sublimiertes Aluminiumchlorid liefert bei der Einwirkung auf Benzol und Allylchlorid fast ausschließlich 1.2-Diphenylpropan¹⁰⁾. Es konnten nur sehr geringe Mengen niedriger oder höher siedender Körper beobachtet werden. Auch hier ist die intermediäre Bildung des 2-Chlorpropylbenzols anzunehmen. Dieser Körper kondensiert sich dann mit Benzol zum 1.2-Diphenylpropan.

Die Entstehung des Propylbenzols konnte nur beim Arbeiten mit einem durch Wasser-Zusatz „vergifteten“ Aluminiumchlorid beobachtet werden¹¹⁾. Es bildet sich dabei, neben dem 1.2-Diphenylpropan, auch eine bei 3 mm und 175–210° siedende Fraktion, aus welcher 9.10-Diäthylanthracen herauskrystallisiert werden konnte. Das *n*-Propylbenzol entsteht auch unter veränderten Reaktions-Bedingungen nur dann, wenn sich gleichzeitig die höher siedende diäthylanthracen-haltige Fraktion bildet. Das gemeinsame Auftreten der beiden Körper spricht gewiß für einen kausalen Zusammenhang ihrer Bildung. Das Anthracen-Derivat entsteht zweifelsohne aus dem 2-Chlorpropylbenzol, über die Zwischenstufe eines Dihydroanthracens; letzteres beteiligt sich dann an der Bildung des *n*-Propylbenzols,

⁶⁾ Friedel u. Crafts, Bull. Soc. chim. France [2] **41**, 324 [1884], geben eine von der unseren etwas abweichende Deutung des Vorgangs. Ähnliche Erscheinungen vergl.: Schramm, B. **26**, 1706 [1893]; Sylva, Bull. Soc. chim. France [2] **34**, 674 [1880], **43**, 318 [1885]; Bodroux, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 155 [1901]; Anschütz, A. **235**, 302, 331 [1886]; der für Dimethyl-dihydro-anthracen gehaltene Körper wurde neuerdings als Dimethyl-anthracen erkannt (E. de Barry Barnett u. Matthews, B. **59**, 1429 [1926]).

⁷⁾ S. Schukowsky, Bull. Soc. chim. France [3] **16**, 126 [1896].

⁸⁾ Wispek u. Zuber, A. **218**, 379 [1883].

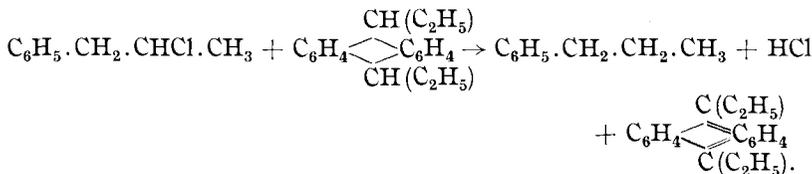
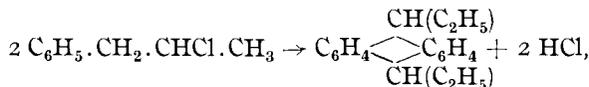
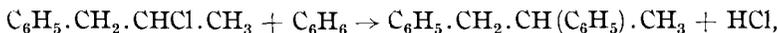
⁹⁾ Konowalow, Bull. Soc. chim. France [3] **16**, 864 [1896].

¹⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **89**, 606 [1879].

¹¹⁾ vergl. Nenitzescu u. Cantuniari, B. **65**, 1449 [1932].

indem es den zur Reduktion des 2-Chlorpropyl-benzols nötigen Wasserstoff liefert.

Die am vergifteten Aluminiumchlorid zwischen Benzol und Allylchlorid stattfindenden Reaktionen lassen sich also folgendermaßen zusammenfassen:



Daß Dihydro-anthracen, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Wasserstoff an 2-Chlorpropyl-benzol abgeben kann, wurde in einem besonderen Versuch kontrolliert. Merkwürdig ist die Tatsache, daß nur feuchtes („vergiftetes“) Aluminiumchlorid die Reduktions-Reaktionen bewirken kann.

Beschreibung der Versuche.

Reaktion zwischen Benzol und Allylchlorid.

a) in Gegenwart von Eisenchlorid: 275 ccm Benzol und 16.2 g sublimiertes Eisenchlorid ($\frac{1}{5}$ Mol. gegenüber dem Allylchlorid) wurden bei -20° , unter intensivem Rühren, mit 38.2 g Allylchlorid tropfenweise versetzt. Es entwickelte sich nur sehr wenig Salzsäure. Nachdem das Allylchlorid zugesetzt war, wurde noch 1 Stde. gerührt, wobei die Temperatur nicht über -10° anstieg. Die Masse wurde mit Eis zersetzt, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben hinterblieb der größte Teil des nicht flüchtigen 1.2-Diphenyl-propans, welches daraus isoliert war. Bei der Aufarbeitung des Wasserdampf-Destillats, welches zum größten Teil aus Benzol bestand, wurden 26 g 2-Chlorpropyl-benzol mit dem Sdp.₁₀ 79° erhalten; $d_4^{17} = 1.0367$, $n_D^{16} = 1.52129$.

0.2038 g Sbst.: 0.5370 g CO₂, 0.1367 g H₂O.

C₉H₁₁Cl (154.6). Ber. C 69.93, H 7.18. Gef. C 70.16, H 7.32.

Beim Kochen des Körpers mit alkohol. Kalilauge entstand 1.2-Propenyl-benzol vom Sdp.₂₀ 73° und Sdp.₁₀ 61° ; $d_4^{20} = 0.9070$, $n_D^{17} = 1.55069$. Wurde in das 1.2-Dibrompropyl-benzol¹²⁾ vom Schmp. 66.5° übergeführt.

0.1396 g Sbst.: 0.4668 g CO₂, 0.1072 g H₂O.

C₉H₁₀ (118.1). Ber. C 91.48, H 8.53. Gef. C 91.33, H 8.58.

Kochte man ein Gemisch von Benzol und Allylchlorid längere Zeit mit Zinkchlorid, so bildete sich neben dem Chlorpropyl-benzol auch Propenyl-benzol, welches wiederum als Dibromid identifiziert wurde.

¹²⁾ Hell u. Bauer, B. **36**, 206 [1903]; Huston u. Sager, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1955 [1926].

b) in Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumchlorid: Läßt man Allylchlorid (1 Mol.) auf Benzol (7 Mol.) in Gegenwart von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid ($\frac{1}{5}$ Mol.) reagieren, so erhält man mit großer Ausbeute 1,2-Diphenyl-propan, gleichgültig, ob man bei 45⁰ oder bei -14⁰ arbeitet. Chlorpropyl-benzol wurde nicht beobachtet. Unter den niedriger als Diphenyl-propan siedenden Produkten konnten nur 3 g einer Fraktion zwischen 150—160⁰ erhalten werden. Oberhalb des Diphenyl-propan-Siedepunktes gingen nur etwa 4 g eines Öles über, welches zu einem Glase erstarrte.

c) in Gegenwart von wasser-haltigem Aluminiumchlorid: 312 ccm Benzol wurden mit 66 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid, welchem 4.5 ccm Wasser ($\frac{1}{4}$ Mol.) zugesetzt waren, versetzt und unter intensivem Rühren mit 76.5 g Allylchlorid (1 Mol.), während 4 Std., bei etwa 50⁰ behandelt. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde bei gewöhnlichem Druck bis 175⁰ überdestilliert. Diese Fraktion besteht zum größten Teil aus Benzol und enthält nur geringe Mengen Propyl-benzol. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 60—100⁰ bei 35 mm, 30 g; 110—160⁰ bei 6 mm, 36 g und 165—210⁰ bei 3 mm, 10 g. Aus der ersten Fraktion wurden bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 18.5 g Propyl-benzol vom Sdp. 155—156⁰ erhalten. Die dritte Fraktion, welche beim längeren Aufbewahren teilweise krystallin erstarrte, wurde auf Ton gestrichen und das so erhaltene, noch nicht beschriebene 9,10-Diäthyl-anthracen aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 146⁰.

0.0929 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₈H₁₈ (234.2). Ber. C 92.27, H 7.75. Gef. C 92.54, H 8.34.

Oxydation: 1 g Diäthyl-anthracen wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2.2 g Chromtrioxyd in 6 ccm Eisessig in der Siedehitze behandelt. Es wurde mit guter Ausbeute Anthrachinon vom Schmp. und Misch-Schmp. 275⁰ erhalten.

236. N. Schapiro:

Darstellung von Azinen vermittelt des Hydrazin-Hydrochlorides.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Vytautas-d.-Großen-Universität, Kaunas (Kowno).]

(Eingegangen am 7. Juli 1933.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte ich zeigen, daß das Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone glatt unter Bildung von Ketazinen einwirkt. Dieses bequeme Verfahren ist weiterer Ausdehnung fähig und führt leicht zu sonst schwer zugänglichen Verbindungen. So wurde auf diesem Wege das Fluorenon-Ketazin gewonnen, das bisher nur auf umständlichem Wege^{2) 3)} zugänglich war. Auch das *p*-Tolil ergab nach obigem Verfahren sehr leicht das *p*-Tolil-Ketazin, das Curtius und Kastner⁴⁾ aus dem betr. Hydrazon erhalten haben. Auch das *p, p'*-Diphenoxybenzil ergab auf diesem Wege das Ketazin als schön gelben Körper vom Schmp. 228—229⁰. Auf *p*-Toluoin wirkte das Hydrazin-Hydrochlorid unter Bildung von *p*-Tolil-Ketazin und einer hochschmelzenden, farb-

¹⁾ B. 62, 2133 [1829].

²⁾ Curtius u. Kof, Journ. prakt. Chem. [2] 86, 130.

³⁾ Wieland u. Roseau, A. 381, 231.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 228.