

Über moleculare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids

von

Dr. Julian Schramm,

Privatdocent an der k. k. Universität zu Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Bei den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst der Friedel-Crafts'schen Methode, nämlich durch Einwirkung von Haloidderivaten der Fettreihe auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid, hatte man bereits moleculare Umlagerungen beobachtet, infolge welcher man anstatt des erwarteten Kohlenwasserstoffes ein isomeres desselben erhalten hatte. So erhielt Gustavson bei der Einwirkung von Normalpropylbromid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid das Isopropylbenzol, welches bei der nämlichen Reaction auch aus Isopropylbromid entsteht.¹ Der interessante Vorgang bei dieser Umlagerung wurde mehr verständlich, als Kekulé und Schrötter bewiesen hatten, dass das Propylbromid selbst durch Einwirkung von Aluminiumbromid sich in das Isopropylbromid verwandelt.² Analog zu den von Gustavson ausgeführten Synthesen hatte auch M. Silva sowohl durch Einwirkung von Propylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, als auch durch Einwirkung von Isopropylchlorid, das Isopropylbenzol dargestellt.³ Im Laufe ihrer Arbeiten über die synthetischen Wirkungen des Aluminiumchlorids hatten Friedel und Crafts durch Einwirkung von Isoamylchlorid auf Benzol in Gegenwart

¹ Ber. 11, 1251.

² Ber. 12, 2280, s. a. Gustavson: Journal der russ. chem. Ges. 15, 61.

³ Bull. 43, 317.

von Aluminiumchlorid ein bei 185—190° C. siedendes Amylbenzol erhalten,¹ äusserten sich aber nicht darüber, ob es isomer ist, oder identisch mit dem nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isoamylbromid dargestellten Kohlenwasserstoffe. Erst J. Essner hatte sowohl durch Einwirkung von tertiärem Amylchlorid, als auch durch Einwirkung von käuflichem Amylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein ebenfalls bei 185—190° C. siedendes Amylbenzol dargestellt, welches ihm identisch schien mit dem Amylbenzol von Friedel und Crafts, und isomer mit dem bei 193° C. siedenden Isoamylbenzol von Fittig und Tollens.² Während nämlich letzteres bei der Einwirkung von Brom ein festes bei 140° C. schmelzendes Tribromderivat gab, lieferten die beiden anderen Amylbenzole flüssige Bromide.

Gemäss den angeführten Beobachtungen versuchte nun M. E. Gossin durch Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das tertiäre Butylbenzol oder das Trimethylphenylmethan darzustellen, in der Hoffnung, dass auch bei dieser Synthese eine moleculare Umwandlung stattfinden werde. Die Resultate des Versuches entsprachen aber nicht seiner Erwartung.³ Er erhielt zwar einen bei 166—167° C. siedenden Kohlenwasserstoff, dessen Analysen und Dampfdichte mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ übereinstimmten und welcher bei der Oxydation die Benzoësäure lieferte, hielt ihn aber für identisch mit dem nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutylbromid dargestellten Kohlenwasserstoffe, und zwar auf Grund einer directen Vergleichung der Eigenschaften beider Körper. Nur die geringe Menge eines bei 152—155° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, welchen Gossin bei der erwähnten Synthese als Nebenproduct erhalten hatte, hielt er für das tertiäre Butylbenzol. Gestützt auf diesen Versuch kam er nun zu dem Schlusse, dass bei den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Crafts'schen Methode nicht immer moleculare Umlage-

¹ Ann. chim. phys. [6] 1, 454.

² Bull. 36, 212.

³ Bull. 41, 446.

rungen stattfinden, möglichenfalls erst unter gegebenen Bedingungen, und zwar unter Mitwirkung der Wärme.

Da ich bei der Wiederholung der Arbeit von Gossin, trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen, zu ganz anderen Resultaten gelangt bin, habe ich die Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe nach der Friedel-Crafts'schen Methode theils einem erneuten Studium unterworfen, theils durch neue vervollständigt, und zwar nachstehende Reactionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht:

1. Die Erwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol;
2. " " " tertiärem Butylchlorid auf Benzol;
3. " " " Normalbutylchlorid,
4. " " " Isoamylchlorid und von tertiärem Amylchlorid.

Die mit den gewählten Synthesen erzielten Resultate liefern einen Beitrag sowohl zur Kenntniss der Richtung der Reactionen, als auch der Bedingungen, unter welchen dieselben stattfinden.

1. Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zu 900 *gr* Benzol, welches mit 300 *gr* Aluminiumchlorid versetzt war, wurden allmählig von Zeit zu Zeit 300 *gr* Isobutylchlorid (Sdp. 67—69° C.) eingetröpfelt. Während der ganzen Zeit der Einwirkung, welche gegen 48 Stunden dauerte, wurde das Reactionsgefäss mit Eis abgekühlt.¹ Die Reaction verlief gleichmässig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff; trotz der niedrigen Temperatur entwickelte sich aber dabei in geringer Menge auch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich das Isobutylene. Das Product wurde nun portionenweise in ein mit Eisstücken gefülltes Gefäss eingegossen, und nach vollendeter Zersetzung die aufschwimmende Benzollösung abgehoben und mit Natronlauge gewaschen. Behufs weiterer Reinigung wurde das Product nach Versetzen mit verdünnter Natronlauge eine halbe Stunde lang mittelst eines Dampfstromes erwärmt, ebenso nach Abgiessen der Natronlauge auch nach Zusatz verdünnter

¹ Nachdem die Reaction begonnen, erstarrt Benzol nicht mehr bei dieser Temperatur.

Salzsäure. Beim Destilliren des schliesslich mit Wasser gewaschenen und getrockneten Productes stieg nach Abdestilliren des Benzols das Thermometer rasch auf 166° C. Nach mehrmaligem Fractioniren über metallischem Natrium erhielt ich schliesslich 255 *gr* des bei 166—168° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, anstatt der theoretisch berechneten Menge 436 *gr*, also gegen 60 pCt. Ausbeute.¹ Zum Zwecke einer genauen Bestimmung des Siedepunktes wurde das Product nochmals sorgfältig fractionirt, es siedete dann constant bei 167—167·5° C. (i. D.) bei 736 *mm* Luftdruck² und zeigte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8718. Es erstarrte nicht bei —20° C. Eine Analyse desselben gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{14} = C_6H_5 - C_4H_9$ übereinstimmen.

0·1299 *gr* Substanz gaben nämlich:

0·4244 *gr* CO₂ und 0·1249 *gr* H₂O

entsprechend: 89·10 pCt. C. $C_{10}H_{14}$ verlangt: 89·55 pCt. C.

10·68 „ H. 10·44 „ H.

Es ist also dasselbe Butylbenzol, welches bei der nämlichen Reaction Gossin erhalten hatte, er bestimmte nämlich den Siedepunkt auf 166—167° C. und das specifische Gewicht auf 0·8795 bei 0° C.

Behufs einer directen Vergleichung der Eigenschaften des erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit dem nach der Fittig'schen Methode dargestellten Isobutylbenzol, habe ich letzteres nach dem von Wreden und Znatowicz befolgten Verfahren,³ nämlich durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Isobutyljodid und Brombenzol in Benzol dargestellt.⁴ Aus 300 *gr* Isobutyljodid

¹ Aus der geringen Menge eines höher siedenden, nämlich bei 240—280° C. übergehenden Antheiles, scheiden sich Krystalle eines festen Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich des entsprechenden Dibutylbenzols aus.

² An dem benutzten Thermometer zeigte Wasser bei 736 *mm* Luftdruck den Siedepunkt 99·5° C. und Brombenzol 154·5° C.

³ Ber. 9, 1606.

⁴ Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutylbromid liefert nur eine ganz geringe Ausbeute an Isobutylbenzol, wie dies bereits Leeds (Ber. 3, 779) hervorgehoben hatte. Beispielsweise erhielt ich aus 375 *gr* Isobutylbromid und der entsprechenden Menge von Brombenzol, trotz sorgfältiger Führung der Synthese, nur etwa 15 *gr* Kohlenwasserstoff.

und 260 *gr* Brombenzol erhielt ich 60 *gr* ganz reinen Isobutylbenzols, also 27 pCt. Ausbeute. Dasselbe zeigte an demselben Thermometer und in demselben Apparate, wie das nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellte Butylbenzol, auch bei demselben Luftdruck von 736 *mm* den Siedepunkt 170—170·5° C. (i. D.) und besass bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0·8578. Leeds¹ bestimmte das spezifische Gewicht des Isobutylbenzols zu 0·8577 bei 16° C. Auch der Geruch der beiden Kohlenwasserstoffe ist ganz verschieden, während nämlich das nach der Fittig'schen Methode dargestellte Isobutylbenzol einen angenehmen, an das normale Propyl und Butylbenzol erinnernden Geruch besitzt, ist der Geruch des nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellten Butylbenzols etwas angreifend und erinnert etwa an Toluol.

Ich hatte keinen Zweifel mehr, dass das nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellte Butylbenzol gänzlich verschieden ist von dem Isobutylbenzol Fittig's, und auch die Derivate beider Kohlenwasserstoffe haben diese Annahme vollkommen bestätigt. Das nach der Fittig'schen Methode dargestellte Isobutylbenzol gab nämlich mit 1 Mol. Brom in Gegenwart von Jod ein Bromisobutylbenzol, welches bei 232—233·5° C. siedete (i. D. Bar. = 739 *mm*) und bei — 20° C. nicht erstarrte, das andere Butylbenzol lieferte unter den nämlichen Bedingungen ein bei 230—231·5° C. (i. D. Bar. = 736 *mm*) siedendes Brombutylbenzol, welches beim Abkühlen leicht und vollständig erstarrte und erst bei + 13—14° C. schmolz. Über dieses werde ich bei einer anderen Gelegenheit Näheres mittheilen können. Die gänzliche Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe erhellt übrigens auch aus ihrem Verhalten gegen Brom unter Mitwirkung des Lichtes: das Isobutylbenzol ist nämlich im Sonnenlichte gegen Brom äusserst empfindlich, ebenso wie die anderen von mir untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe;² das andere Butylbenzol ist bei der Einwirkung von Brom gegen das Licht vollkommen unempfindlich, auch nicht beim Erwärmen bis zur Siedetemperatur, worüber ich ebenfalls bei einer anderen Gelegenheit Näheres mittheilen werde.

¹ Ber. 3, 779.

² Ber. Bd. 18. 350, 606, 1272; Bd. 19. 212.

Aus der angeführten Untersuchung folgt also, dass der durch Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellte Kohlenwasserstoff das vierte bis nunzu unbekannte Butylbenzol ist, nämlich das tertiäre Butylbenzol oder Trimethylphenylmethan $C_6H_5 - C(CH_3)_3$. Gegenüber den Angaben von Gossin findet also bei dieser Synthese eine moleculare Umlagerung statt, und zwar in derselben Richtung, wie bei den oben erwähnten von Gustavson und von Silva ausgeführten Synthesen des Isopropylbenzols. Der von Gossin erwähnte, bei $152-155^\circ C.$ siedende Kohlenwasserstoff bildet sich dabei gar nicht, ich habe ihn trotz mehrmals ausgeführter Synthese nicht auffinden können, und das Auftreten desselben kann ich mir nur auf die Weise deuten, dass Gossin vielleicht ein mit Propylchlorid verunreinigtes Isobutylchlorid verarbeitete und neben dem tertiären Butylbenzol auch das eben bei $152-153^\circ C.$ siedende Isopropylbenzol erhalten hatte.

Um die Bedingungen der beschriebenen Synthese näher kennen zu lernen und etwa auch die Möglichkeit einer anderen Richtung der Reaction zu prüfen, habe ich dieselbe auch bei höheren Temperaturen ausgeführt. Kühlt man das Reactionsgefäß nicht mit Eis, sondern mit Wasser von $10-15^\circ C.$, so entwickelt sich bei der Einwirkung neben Chlorwasserstoff viel mehr Butylen, wobei gleichzeitig die Ausbeute an Butylbenzol auf etwa $40-30$ pCt. sinkt. Es bildet sich aber immer dasselbe Trimethylphenylmethan. Je höher die Temperatur bei der Einwirkung steigt, desto geringer ist die Ausbeute, und zwar in ganz engen Grenzen, denn schon beim Arbeiten bei etwa $20-25^\circ C.$, wenn man auch keine Sorge trägt, dass bei nachherigem Zerlegen des Reactionproductes dasselbe möglichst kalt bleibe, erhält man kein Trimethylphenylmethan mehr. Nach Abdestilliren von Benzol bleibt dann nur eine dicke, rothbraun gefärbte, klebrige Masse.

2. Einwirkung von tertiärem Butylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Diese Synthese habe ich ausgeführt, um das gehoffte tertiäre Butylbenzol direct mit dem aus Isobutylchlorid dargestellten zu vergleichen, unter der Annahme, dass bei der Einwirkung des

tertiären Butylehlorids keine moleculare Umlagerung stattfinden werde. Die Einwirkung wurde unter denselben Bedingungen und auf dieselbe Art ausgeführt, wie bei Isobutylehlorid. Aus 50 *gr* reinem aus Trimethylcarbinol dargestelltem tertiären Butylehlorid¹, 150 *gr* Benzol und 50 *gr* Aluminiumchlorid erhielt ich 44 *gr* ganz reinen Kohlenwasserstoffes (anstatt der theoretisch berechneten Menge 72·4 *gr*), also 60 pCt. Ausbeute. Dasselbe erwies sich identisch mit dem durch Einwirkung von Isobutylehlorid dargestellten Butylbenzol, es siedete nämlich bei 167—167·5° C. (i. D.) bei 736 *mm* Luftdruck und zeigte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8716. Um jeden Zweifel über die Identität der beiden Butylbenzole zu beseitigen, habe ich auch aus diesem durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in Gegenwart von Jod ein Bromderivat dargestellt. Dasselbe siedete ebenfalls bei 230—231·5 C. (i. D.), erstarrte beim Abkühlen und schmolz bei 13—14° C.

Wie zu erwarten war, übt auch bei dieser Einwirkung die Wärme gar keinen Einfluss auf die Richtung der Reaction, wohl aber auf die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, und zwar in einem noch höheren Grade als bei der Einwirkung des Isobutylbenzols, infolge der viel leichteren Zersetzbarkeit des tertiären Butylbenzols in Chlorwasserstoff und Butylen.

3. Einwirkung von normalem Butylehlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Das zu dieser Synthese erforderliche normale Butylehlorid wurde nach dem von Freund bei Isobutylalkohol befolgten Verfahren,² nämlich durch Erwärmen von normalem Butylalkohol

¹ Ich will bei dieser Gelegenheit einer ganz leichten Darstellungsweise des tertiären Butylehlorids aus Trimethylcarbinol erwähnen, da meines Wissens dieselbe noch nicht beobachtet wurde. Leitet man in mit ganz wenig Wasser verdünntes und mit Eis gekühltes Trimethylcarbinol Chlorwasserstoff ein, so wird die dickflüssig gewordene Lösung nach einiger Zeit trübe und scheidet sich in zwei Schichten, von denen die obere das tertiäre Butylehlorid ist. Chlorwasserstoff soll man so lange einleiten, bis die zwei Schichten vollkommen klar geworden sind und sich scharf getrennt haben. Die Ausbeute ist theoretisch.

² J. pr. Chem. [2] 12, 26.

mit überschüssigem Chlorwasserstoff im Wasserbade in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Die Einwirkung und das weitere Verarbeiten des Productes wurde auf die bei Isobutylchlorid beschriebene Weise ausgeführt. 75 *gr* Normalbutylchlorid, 300 *gr* Benzol und 80 *gr* Aluminiumchlorid gaben nach mehrmaligem Fractioniren des Reactionsproductes 54 *gr* eines bei 171·5—173·5° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, anstatt der berechneten Menge von 108 *gr*, also 50 pCt. Ausbeute. Die Elementaranalyse desselben lieferte folgende Resultate:

0·2066 *gr* Substanz gaben:

0·6792 *gr* CO₂ und 0·2014 *gr* H₂O.

entsprechend: 89·65 pCt. C.

C₁₀H₁₄ verlangt: 89·55 pCt. C.

10·83 pCt. H.

10·44 pCt. H.

Zum Zwecke einer genauen Bestimmung des Siedepunktes wurde der Kohlenwasserstoff nochmals sorgfältig fractionirt, er siedete dann bei einem Luftdruck von 735·5 *mm* bei 173·5—174·5° C. (i. D.) und besass bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8669.

Wie zu erwarten war, ist also der Kohlenwasserstoff verschieden vom Isobutylbenzol und von Trimethylphenylmethan, aber auch verschieden von dem nach der Fittig'schen Methode dargestellten normalen Butylbenzol, welches erst bei 180° C. siedet. Sein Geruch ist ganz verschieden von dem des normalen Butylbenzols und erinnert an Äthylbenzol. Um Zweifel zu beseitigen, habe ich auch die Verschiedenheit des erhaltenen Butylbenzols von dem Normalbutylbenzol durch Darstellung der Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe bewiesen. Das normale Butylbenzol liefert nämlich, wie ich bereits bewiesen habe,¹ beim Behandeln mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und dann mit 1 Mol. beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss ein aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes und bei 70° C. schmelzendes $\alpha\beta$ -Dibrombutylbenzol² und war quantitativ, wogegen das unter den nämlichen Bedingungen dargestellte Dibromderivat des fraglichen Butylbenzols flüssig ist und bei — 18° C. nicht erstarrt. Es ist also das secundäre Butylbenzol C₆H₅ — CH (CH₃) (C₂H₅), welches bereits Radziszewski durch Einwirkung von Zinkäthyl

¹ Ber. 18, 1276.

² Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

auf das α -Phenylbromäthyl dargestellt hatte.¹ Merkwürdig und verschieden von den anderen isomeren Butylbenzolen verhält es sich bei der Oxydation mit Chromsäuremischung, indem nämlich die Äthylgruppe abgespalten wird, liefert es zuerst Acetophenon und dann erst die Benzoësäure.

Zum Zwecke einer directen Vergleichung habe ich noch das secundäre Butylbenzol durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von α -Phenylbromäthyl und Äthyljodid in Benzol dargestellt. Die Reaction ist bei dieser Synthese erst beim Erwärmen bemerkbar und wird nach einiger Zeit stürmisch, wobei sich zugleich eine bedeutende Menge von freiem Jod ausscheidet. Infolge der ungleich leichten Zersetzbarkeit der beiden Haloid-derivate ist aber die Ausbeute an secundärem Butylbenzol nur sehr gering, ich erhielt nämlich aus 150 *gr* α -Phenylbromäthyl und der entsprechenden Menge Äthyljodid kaum einige Gramme des bei 170—175° C. siedenden Kohlenwasserstoffes, neben einer verhältnissmässig grossen Menge von Dimethyldiphenyläthan. Jedenfalls konnte ich aber die Identität desselben mit dem aus normalem Butylechlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellten Butylbenzol erweisen.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Normalbutylechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine moleculare Umlagerung stattfindet, unter Bildung des secundären Butylbenzols. Inwieferne die Wärme auf diese Synthese einen Einfluss ausübt, habe ich nicht untersucht, da die bereits bei Isobutylechlorid und bei dem tertiären Butylechlorid beschriebenen Beobachtungen unzweifelhaft auch hier massgebend sind.

4. Einwirkung von Isoamylechlorid und von tertiärem Amylechlorid auf Benzol in Gegenwart vom Aluminiumchlorid.

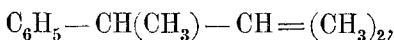
Wie schon erwähnt, wurde Amylbenzol durch Einwirkung von Isoamylechlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bereits von Friedel und Crafts dargestellt.² Wiewohl schon Essner erkannt hatte, dass dasselbe nicht identisch, sondern nur

¹ Ber. 9, 261.

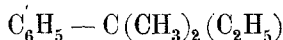
² Ann. chim. phys. [6] 1, 454.

isomer ist mit dem Isoamylbenzol von Fittig und Tollens, habe ich es dargestellt, um die beiden Kohlenwasserstoffe direct mit einander zu vergleichen. Die Ausbeute an Amylbenzol ist bei dieser Synthese geringer, als bei den Butylbenzolen, aus 170 *gr* Isoamylchlorid, 360 *gr* Benzol und 170 *gr* Aluminiumchlorid erhielt ich nämlich 52 *gr* Kohlenwasserstoff (anstatt 253 *gr*), also nur 20 pCt. Ausbeute. Der durch wiederholte Destillation sorgfältig gereinigte Kohlenwasserstoff siedet bei 187·5—188·5° C. (i. D.) bei 737 *mm* Luftdruck, und besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8683. Auch sein Geruch ist ganz verschieden von dem durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isoamylbromid dargestellten Amylbenzol. Die gänzliche Verschiedenheit der beiden Amylbenzole habe ich auch durch Darstellung ihrer Derivate bewiesen. Das Isoamylbenzol von Fittig und Tollens liefert nämlich beim Behandeln mit 1 Mol. Brom an der Sonne und dann mit 1 Mol. beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss sehr leicht ein festes, bei 128—129° C. schmelzendes $\alpha\beta$ -Dibromisoamylbenzol, und zwar quantitativ,¹ während das nach der Methode von Friedel und Crafts dargestellte Amylbenzol unter den nämlichen Bedingungen ein flüssiges Dibromderivat liefert, welches auch bei — 18° C. nicht erstarrt.

Auch bei der Einwirkung von Isoamylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid findet also eine moleculare Umlagerung statt, es bildet sich nämlich dabei ein Amylbenzol, welches von Fittig's Isoamylbenzol gänzlich verschieden ist. Ob aber dasselbe das secundäre Isoamylbenzol



oder das tertiäre Amylbenzol von der Constitution



ist, kann man aus seiner Bildungsweise nicht entscheiden.

Welche von den beiden angeführten Constitutionsformeln dem fraglichen Amylbenzol zukommt, habe ich durch directe Vergleichung desselben mit dem tertiären Amylbenzol und durch Darstellung der Bromderivate der beiden Kohlenwasserstoffe zu entscheiden versucht. Unter der Annahme, dass bei der Ein-

¹ Ich habe dasselbe bereits in der Siedetemperatur des Isoamylbenzols dargestellt und beschrieben (Ann. 218, 393).

wirkung von tertiärem Amylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid keine moleculare Umlagerung stattfindet, wie ich dies für das tertiäre Butylchlorid bewiesen habe, ist nämlich das nach dieser Methode von Essner dargestellte Amylbenzol für das tertiäre Amylbenzol anzusehen. Bei erwiesener Verschiedenheit desselben mit dem aus Isoamylchlorid dargestellten, würde also diesem die erste von den angeführten Constitutionsformeln zukommen.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche liessen aber die Frage unentschieden. Das nach Essner aus dem tertiären Amylchlorid¹ dargestellte Amylbenzol² zeigte nämlich nach sehr sorgfältiger Reinigung den Siedepunkt 188·5 — 189·5° C. (i. D.) bei 737 mm Luftdruck, und zwar in demselben Apparate und an demselben Thermometer, wie das aus Isoamylchlorid erhaltene, und besass bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0·8736. Die Siedepunkte waren also nur um 1° C. verschieden, und die specifischen Gewichte zeigten eine Verschiedenheit erst in der dritten Decimalstelle. Der Geruch der beiden Kohlenwasserstoffe liess ebenfalls keine namhafte Verschiedenheit wahrnehmen. Auch die Methode der Darstellung der (ex) Dibromderivate (durch Einwirkung von 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und dann 1 Mol. Brom beim Erwärmen im Wasserbade in der Finsterniss), die sich mir bei den anderen oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen als zweckmässig bewährt hatte, liess hier im Stiche, da beide Dibromderivate flüssig sind und bei — 18° C. nicht erstarren. Hoffentlich wird die Frage durch Darstellung anderer Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe zu lösen sein.

¹ Wie das tertiäre Butylchlorid aus dem Trimethylcarbinol, so lässt sich auch das tertiäre Amylchlorid sehr leicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den tertiären Amylalkohol oder Dimethyläthylcarbinol darstellen. Die Reaction geht aber bei dieser Einwirkung in einer etwas höheren Temperatur von Statten, etwa bei 15° C., so dass man beim Sättigen des Alkohols mit Chlorwasserstoff nicht mit Eis, sondern mit Wasser kühlen soll. Wegen des höheren Siedepunktes des tertiären Amylchlorids hat dies keinen Einfluss auf die Ausbeute, dieselbe ist theoretisch. Es ist zu bemerken, dass eine ähnliche ganz leichte Bildung des tertiären Amyliodids durch Sättigen des Dimethyläthylcarbinols mit Jodwasserstoff bereits Bauer beobachtet hatte (Ann. 220, 159).

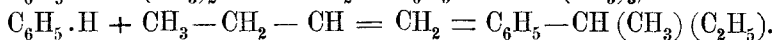
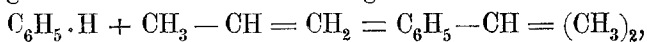
² Ich erhielt bei dieser Synthese 40 pCt. Ausbeute.

Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass bei der Einwirkung der primären Monochloride der Fettreihe auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid moleculare Umlagerungen stattfinden, und zwar in der Richtung, dass die Phenylgruppe nicht die Stelle des Chloratoms einnimmt, sondern sich mit einem secundären, respective tertiären Kohlenstoffatome¹ verbindet. Ebenso wie aus dem normalen Propylchlorid sich das secundäre Propylbenzol bildet, entsteht auch aus dem normalen Butylchlorid das secundäre Butylbenzol, aus dem Isobutylchlorid das tertiäre Butylbenzol, und aus dem Isoamylchlorid entweder das secundäre Isoamylbenzol, oder vielleicht das tertiäre Amylbenzol; jedenfalls aber kein Isoamylbenzol. Nur bei der Einwirkung solcher Chloride, deren Chloratom bereits mit einem am wenigsten oder gar nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatome verbunden ist, finden keine Umlagerungen statt. Wie nämlich aus dem Isopropylchlorid sich das Isopropylbenzol bildet, so entsteht auch aus dem tertiären Butylchlorid das tertiäre Butylbenzol. Unzweifelhaft ist dies der Fall auch bei dem tertiären Amylchlorid.

Die von Kekulé und Schrötter beobachtete Umwandlung des normalen Propylbromides in das Isopropylbromid ist aber zur Erklärung des Vorganges der Umlagerungen nicht ausreichend, weil so eine Umwandlung des Haloidderivates nicht immer den Umlagerungen vorangeht. So haben schon Friedel und Crafts und dann Essner die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Isoamylchlorid untersucht, konnten aber keine Umwandlung desselben bemerken. Ich habe im Anschluss an die vorliegende Arbeit die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Isobutylchlorid untersucht, und kam zu ähnlichen Resultaten. Die Einwirkung ist hier sehr energisch, das Product erwärmt sich und es entwickelt sich neben Chlorwasserstoff ein gasartiger Kohlenwasserstoff; nach einiger Zeit ist die Reaction beendet, geht aber nach Zusatz neuer Mengen Aluminiumchlorid wiederum von Statten. Bei Anwendung von 60 *gr* Isobutylchlorid und 6 *gr* Aluminiumchlorid erhielt ich dabei sehr viel unverändertes Iso-

¹ Als secundäre und tertiäre Kohlenstoffatome bezeichne ich diejenigen Kohlenstoffatome, welche mit zwei, respective mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sind.

butylchlorid, daneben hochsiedende bei 200—250° C. übergende Kohlenwasserstoffe, die sich mit Brom direct vereinigten, aber gar kein tertiäres Butylchlorid. Weil hier die Möglichkeit einer Wirkung der Wärme vorlag, indem nach Spaltung des Isobutylchlorids in Butylen und Chlorwasserstoff diese letzteren als Gase entweichen, ohne sich zu verbinden, habe ich diese Einwirkung auch unter sorgfältiger Kühlung bei 0° C. untersucht, erhielt aber wieder unverändertes Isobutylchlorid und hochsiedende Kohlenwasserstoffe. Es findet also bei dieser Einwirkung keine Umwandlung in das tertiäre Butylchlorid statt, sondern nur eine Spaltung des Isobutylchlorids in Chlorwasserstoff und Butylen, wobei sich wahrscheinlich ein Theil des letzteren polymerisirt. Wenn man aber berücksichtigt, dass Balsohn das Äthylbenzol aus Benzol und Äthylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt hatte,¹ und ebenso Essner das tertiäre Amylbenzol aus Benzol und Amylen, so ist leicht nach Zusammenstellung dieser That-sachen mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit eine Einsicht in den Vorgang der Umlagerungen zu gewinnen. Das Aluminiumchlorid spaltet nämlich die Chlorderivate der Fettreihe in Chlorwasserstoff und in einen entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff, mit welchem letzteren sich Benzol in der Weise verbindet, dass die Phenylgruppe sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert:



Die Phenylgruppe nimmt also hier dieselbe Stelle ein, wie die Halogene bei der Vereinigung von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, und dies steht auch im Einklang mit den Beobachtungen V. Meyer's über die negative Natur der Phenylgruppe.² Es ist zugleich einleuchtend, dass bei Synthesen mit dem Isopropylchlorid, dem tertiären Butyl und Amylchlorid keine molecularen Umlagerungen stattfinden können.

¹ Bull. 31, 540.

² Ber. 20, 534.