

Zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids

von

Dr. Moriz Freund.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Gelegentlich einer Darstellung von *o*-Nitrodiphenylmethan nach der Methode von Geigy und König's,¹ durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol, bei welcher die Ausbeute in Folge der zu stürmisch verlaufenden Reaction eine wenig befriedigende war, machte ich die Beobachtung, dass in den harzigen Nebenproducten, die nach dem Abdestilliren des Benzols und nach dem Abtreiben des Condensationsproductes mit überhitztem Wasserdampf in dem Kolben zurückgeblieben waren, Chlorhydrate zweier basischer Substanzen in geringer Menge vorhanden waren, welche durch wiederholtes Extrahiren mit wässriger Salzsäure leicht gewonnen werden konnten.

Die eine Substanz, in geringerer Menge vorhanden, krystallisirt in farblosen Nadeln und liefert eine Base, die ebenfalls farblose Nadeln darstellt, die bei 185—190° schmelzen.

Sie kann, da sowohl Chlorhydrat, als Base in Wasser schwer löslich sind, von der zweiten, vorherrschenden, aber auch in geringen Quantitäten gebildeten getrennt werden. Ich konnte diese weisse Substanz wegen zu geringer Quantität nicht untersuchen.

Dagegen konnten mit der zweiten Base, welche ein intensiv gelb gefärbtes, in gelben Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat

¹ Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 18, 2405.

lieferte, und selbst in schönen gelben, glänzenden Nadeln aus Alkohol erhalten werden kann, einige orientirende Versuche angestellt werden.

Die Ausbeute ist unter allen Umständen schlecht, wird umso besser, je stürmischer die Reaction verläuft.

Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten in gelben feinen Nadelchen aus.

Durch Übersättigen des Filtrates mit Kalihydrat kann man noch eine geringe Quantität der freien Base ebenfalls in hellgelb gefärbten Nadelchen erhalten. Wenn man das Chlorhydrat der Base mit Wasser kocht, so wird es zersetzt, und es scheidet sich aus der erkalteten Lösung die freie Base aus.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt, welcher scharf bei 169° liegt, gereinigte Base stellt schöne hellgelbe, glänzende Nadelchen dar, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

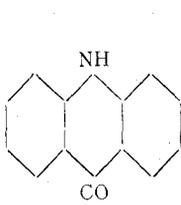
- I. 0.2683 g Substanz gaben 0.746 g Kohlensäure und 0.1185 g Wasser.
 II. 0.1255 g Substanz lieferten bei $t = 18^\circ$ und $B = 749 \text{ mm}$ 12 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

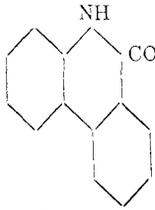
	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_9NO$
	I	II	
C	79.64	—	80.00
H	4.87	—	4.61
N	—	7.36	7.18

Aus obiger Zusammenstellung ergibt sich, dass die beschriebene Base in ihrer empirischen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_9NO$ entspricht.

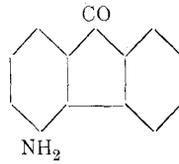
Es sind drei Substanzen von dieser Zusammensetzung bekannt: Acridon, Phenanthridon und *o*-Aminofluorenon. Ein Blick auf die Structurformeln dieser drei Verbindungen lehrt, dass die Bildung von Acridon bei der in Rede stehenden Reaction leicht verständlich wäre,



Acridon



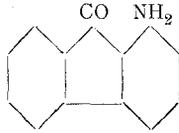
Phenanthridon



o-Aminofluorenon

diejenige des Phenanthridons oder o-Aminofluorenon hingegeben nur unter Voraussetzung der Wanderung der NO_2 , beziehungsweise NH_2 -Gruppe stattfinden könnte. Der Schmelzpunkt der Substanz 169° ist von denjenigen aller drei Substanzen (354° , 293° und 138°) so weit verschieden, dass an eine Identität mit einer derselben nicht gedacht werden konnte.

Hingegen war es nicht unwahrscheinlich, dass in der neuen Substanz das bisher nicht bekannte Aminofluorenon von nachstehender Structur vorliege:



Dessen Bildung aus o-Nitrobenzylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid würde eine befriedigende Erklärung finden in der Annahme, dass einerseits die CH_2 -Gruppe des primär gebildeten o-Nitrodiphenylmethans durch überschüssiges Nitrobenzylchlorid zur Carbonylgruppe oxydirt, andererseits die Nitrogruppe durch die bei der Condensation der Benzolkerne frei werdenden Wasserstoffe reducirt werde und gleichzeitig auch die Diphenylbildung stattfinde.

Die Beobachtungen, die ich mit der geringen Menge Substanz anstellen konnte, sprechen jedoch nicht für obige Supposition.

Die Carbylamin- und Senfölsreaction traten bei der Substanz nicht ein. Bei einem Versuche, die restlichen 0.5 g zu diazotiren, wobei genau die von Graebe und Schestakov¹

¹ Ann. der Chemie, 284, 315.

beim *o*-Aminofluorenon angegebenen Verhältnisse eingehalten wurden, wurde ein gelber Körper erhalten, der bei 350° noch nicht schmilzt, der sich in kalter verdünnter Kalilauge mit tiefdunkelrother Farbe löst, geradeso wie es Graebe und Schestakov¹ von ihrem Oxyfluorenon mittheilen, und wie dieses aus dieser Lösung durch überschüssige Kohlensäure wieder ausgefällt wird. Die kleine Menge dieser Substanz wurde in Äther gelöst, Zinkstaub eingetragen und nach dem Verdunsten des Äthers destillirt.

Es ging ein Öl über, das sofort zu einer weissen, blättrig krystallinischen Masse erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 168—172° schmilzt.

Das Fluoren, welches unter Voraussetzung der Richtigkeit obiger Formel hätte entstehen müssen, schmilzt bei 112°. Löst man die entstandene Substanz in Alkohol und fügt alkoholische Pikrinsäure hinzu, so färbt sich die Lösung roth, und nach einiger Zeit fallen rothbraune Kryställchen aus.

Wenn es auch wegen Mangel an Material nicht gelungen ist, die Structur der neuen Verbindung zu ermitteln, so glaube ich doch genügende Anhaltspunkte gegeben zu haben, damit dieselbe wieder erkannt werden könne, falls sie auf anderem Wege dargestellt werden sollte.

Mit Rücksicht auf die eben geschilderte Reaction schien es von Interesse, auch andere Nitroverbindungen in Bezug auf deren Verhalten gegen Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu untersuchen.

Obwohl nach vielfachen Beobachtungen, insbesondere nach den Erfahrungen Gattermann's,² Nitrobenzol, selbst zu Condensationen mit Halogenalkylen ganz ungeeignet ist und aus den sich bildenden Aluminiumverbindungen vollständig wiedergewonnen werden kann, habe ich doch einen Versuch mit demselben ausgeführt.

Es geht aus demselben hervor, dass eine Condensation von Nitrobenzol mit Benzol unter gleichzeitiger Reduction der NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe in der That stattfindet.

¹ Ann. der Chemie, 284, 315.

² Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 25, 3521 b.

12 g frisch destillirtes Nitrobenzol wurden mit 23 g über Natrium destillirtem Benzol gemischt und 26 g Aluminiumchlorid ziemlich rasch eingetragen.

Beim Hinzufügen der ersten Mengen Aluminiumchlorid färbt sich die Lösung schön dunkelroth; beim weiteren Zusatz erfolgt starke Erwärmung bis zur Siedetemperatur des Benzols und Dunkelfärbung, schliesslich vollständige Verharzung. Hierauf wird am Wasserbade noch so lange erwärmt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr bemerkbar ist, was gewöhnlich 3—4 Stunden dauert. Dann wird der Rückstand mit Wasser überschichtet, das Benzol abdestillirt und zur Vertreibung des Nitrobenzols Wasserdampf durchgeleitet.

Die wässrige Flüssigkeit wird ganz klar und enthält nur harzige Klumpen suspendirt. Sie wird durch ein nasses Filter gegossen.

Aus dem klaren Filtrate scheiden sich beim Erkalten weisse, lange, feine Nadeln einer salzsauren Verbindung ab, die sich rosettenförmig anordnen und die Mutterlauge völlig durchsetzen. Dieses in kaltem Wasser schwer lösliche salzsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit Soda-lösung gefällt. Es scheiden sich sofort weisse flimmernde Blättchen aus, die einen Schmelzpunkt von 47° zeigen, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol auf 53° erhöhen lässt. Die Base hat denselben Schmelzpunkt wie das von Heusler¹ durch trockene Zersetzung des Diazoamidobenzols erhaltene *p*-Amidodiphenyl, welches in Benzol gelöst, mit Essigsäureanhydrid versetzt, schon in der Kälte ein schön krystallisirendes Acetylproduct liefert, das bei 171° schmilzt. Ich habe meine Base der Vorschrift Heusler's entsprechend behandelt und in der That die Bildung dieses Acetylproductes constatiren können.

Obwohl hiedurch sichergestellt erscheint, dass sich bei der beschriebenen Reaction *p*-Amidodiphenyl gebildet hat, so wollte ich doch auch analytische Belege hiefür beibringen und habe zu diesem Zwecke das von Heusler beschriebene und analysirte charakteristische basische Chlorhydrat durch

¹ Ann. der Chemie, 260, 234.

Umkristallisiren des neutralen Salzes aus kochendem Wasser dargestellt und analysirt.

- I. 0·1575 g Substanz gaben 0·4353 g Kohlensäure und 0·0903 g Wasser.
 II. 0·1270 g Substanz gaben 0·0503 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_{11}N)_2HCl$
	I	II	
C	76·65	—	76·88
H	6·40	—	6·15
Cl	—	9·76	9·47

Die Ausbeute an *p*-Amidodiphenyl betrug bei einem controllirten Versuche 8·5%, berechnet auf die angewandte Menge Nitrobenzol.

Der Versuch, α -Nitronaphtalin mit Benzol auf dieselbe Art zu condensiren, ergab immer negative Resultate.