

116. C. Engler: Zur Bildungsweise des Triphenylbenzols und über das Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon.

(Eingegangen am 27. März.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 230) findet sich eine Mittheilung des Hrn. H. Heyne über „die Einwirkung der Salzsäure auf Ketone und Bildung des Triphenylbenzols“, nach deren Inhalt es den Anschein hat, als ob ich in einer im letzten Jahre¹⁾ in Gemeinschaft mit Hrn. Berthold veröffentlichten Untersuchung über das Triphenylbenzol den äusseren Verlauf der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs unrichtig dargestellt, den Bildungsprocess desselben falsch interpretirt habe. Diesen Auslassungen des Hrn. Heyne gegenüber muss ich unsere Auffassung sowohl was den äusseren als auch den inneren Verlauf der Reaction bei Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon mit Salzsäure anlangt, in jeder Beziehung aufrecht erhalten.

Ueber die beim Einleiten der Salzsäure in Acetophenon auftretenden Erscheinungen sagen wir in der oben citirten Mittheilung: „Leitet man vollkommen trockne Salzsäure in Acetophenen, so wird eine bedeutende Menge derselben unter Erwärmung und Bräunung absorbirt, und lässt man darauf das mit Salzsäure gesättigte Acetophenon mehrere Tage bei lauwarmer Temperatur stehen, so findet eine bedeutende Ausscheidung einstweilen noch gelb gefärbter Krystallnadeln statt.“ Hr. Heyne bestreitet die Richtigkeit dieser von uns angeführten Thatsache, indem er sagt: „Ich habe mich indess überzeugt, dass ein nur bis zur Sättigung mit Salzsäure behandeltes Acetophenon unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsprodukte zerfällt“, sagt dabei allerdings nicht, ob er das mit Salzsäure behandelte Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Lauwärme hatte stehen lassen. Da Hr. Heyne möglicherweise mit nur wenig Material gearbeitet hat, während ich bei meinen bisherigen Versuchen immer bedeutendere Quantitäten Acetophenon zur Anwendung gebracht hatte, war es noch denkbar, dass dieser Umstand eine Verschiedenheit unserer Resultate bedingte, und ich habe deshalb einen Versuch mit nur wenig Acetophenon in genauester Weise nach unseren früheren Angaben wiederholt, bin aber zu ganz denselben Resultaten wie früher gelangt.

Durch 20 Grm. Acetophenon wurde 10 Minuten lang trockne Salzsäure hindurchgeleitet; es trat Erhitzung und Bräunung ein, wie dies seiner Zeit schon beschrieben worden ist. Hr. Heyne meint zwar, es seien dies „Erscheinungen, die einer Absorption gewöhnlich

¹⁾ Diese Ber. VII, 1123.

nicht eigen sind“, und in Bezug auf die Färbung lässt sich gegen diesen Ausspruch nichts einwenden, bezüglich der Erhitzung jedoch darf man wohl fragen, welche Absorption von Gasen in Flüssigkeiten denn ohne Freiwerden von Wärme vor sich geht? — dass aber zu Anfang hier im Wesentlichen nur eine Absorption der Salzsäure vorliegt, geht schon daraus hervor, dass die Temperatur der Flüssigkeit bei weiterem Durchleiten der Salzsäure sehr bald von selbst wieder sinkt und dass von da ab — und längst ehe so viel Salzsäure aufgenommen war, dass die Reaction im Sinne des Hrn. Heyne beendet sein konnte —, wie ich mich durch Gewichtsbestimmungen überzeugt habe, die Salzsäure vorerst nicht weiter absorbiert wird. Die 20 Grm. Acetophenon hatten schliesslich 3.85 Grm. Salzsäure absorbiert, mehr wurde nicht aufgenommen. Mit diesen Resultaten stimmen früher erhaltene¹⁾ ziemlich genau überein, indem ich dort gefunden habe, dass 150 Grm. Acetophenon 30 Grm. Salzsäure absorbierten. Nach diesem letzteren Versuch lösen sich demnach von dem Gewicht des angewandten Acetophenons bei gewöhnlicher Temperatur 20 pCt., bei dem neuerdings ausgeführten 19.25 pCt. salzsauren Gases auf. Nach 1½-tägigem Stehen des Acetophenons bei Lauwärme zeigten sich in demselben schon Wassertröpfchen, nach 3 Tagen aber beim Erkalten eine schon reichliche Ausscheidung von Triphenylbenzol.

In der Kürze der Zeit war es mir nicht möglich, den Versuch noch einmal zu wiederholen, mit Salzsäure gesättigtes Acetophenon bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen zu lassen, wohl aber kann ich mich erinnern, dass ich diesen Versuch letzten Sommer zur Ausführung gebracht habe und dass ich hierbei nach mehrwöchentlichem Stehen eines mit Salzsäure gesättigten Acetophenons in gut verschlossenem Gefäss auch bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung des Triphenylbenzols beobachtet habe. Hr. Heyne hat deshalb Unrecht, wenn er sagt, dass ein nur bis zur Sättigung mit Salzsäure behandeltes Acetophenon sich unter gewöhnlichen Umständen weder in Triphenylbenzol noch in andere Condensationsprodukte verwandle. — Derselbe widerspricht sich übrigens selbst, indem er in seiner Mittheilung einmal sagt: „es färbt und erhitzt sich das Acetophenon während des Einleitens der Salzsäure“ und darauf die Vermuthung ausspricht, dass dieser Vorgang „von einer Reaction begleitet sei“, später aber behauptet, dass bei Destillation des noch roth gefärbten Einwirkungsproduktes, welches eben nur den Sättigungsgrad erreicht hatte, sich auch nach mehrtägigem Stehen nur Acetophenon und Salzsäure zeigten. Was war denn dann das Produkt jener Reaction?

Wie Hr. Heyne zu dem wunderbaren Ausspruch kommt, die

¹⁾ Sitz. Ber. d. naturforsch. Ges. Halle a. S. 1874. S. 20.

auffallende Eigenschaft des Acetophenons nach Behandlung mit Salzsäure leichter als sonst zu krystallisiren könne leicht zu Irrthümern verleiten, ist mir unbegreiflich. Sollte er es wirklich für möglich halten, dass wir das bei 14^0 schmelzende Acetophenon mit dem bei 170^0 schmelzenden Kohlenwasserstoff verwechselt haben? — Beiläufig bemerkt, zeigte die nur mit Aether abgewaschene aus dem Acetophenon auskrystallisirte Masse bei meinem letzten Versuch den Schmelzpunkt $169\frac{1}{2}^0$.

Was die inneren Vorgänge bei der Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon und Salzsäure anlangt, so kann ich auch in Bezug auf diese den Ansichten des Hrn. Heyne nicht beipflichten, muss vielmehr an den meinigen und zwar aus triftigen Gründen festhalten. Heyne zerlegt den Process der Entstehung des Triphenylbenzols in drei Phasen: 1. Bildung der Verbindung $C^6H^5 \cdot C_{OH}^{Cl} \cdot CH^3$, woraus dann 2. durch weitere Einwirkung der Salzsäure das Chlorid $C^6H_5 \cdot CCl^2 \cdot CH^3$ entsteht. Dieses letztere zerfällt 3. sofort von selbst in $(C^6H^5 \cdot C \cdot CH)^3$ und Salzsäure.

Hr. Heyne scheint nicht zu wissen, dass sein hypothetisches Chlorid $C^6H^5 \cdot CCl^2 \cdot CH^3$ von Friedel ¹⁾ schon dargestellt und von demselben Chemiker ²⁾ einer weiteren Untersuchung unterworfen worden ist. Nach Friedel bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetophenon ein Gemisch der beiden Chloride: $C^6H^5 \cdot CCl^2 \cdot CH^3$ und $C^6H^6 \cdot CCl \cdot CH^2$. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali lässt sich erstere Verbindung leicht in die zweite überführen, will man aber dann aus dem gebildeten Chlorstyrol $C^6H^5 \cdot CCl \cdot CH^2$ zur Darstellung von Acetenylbenzol ein weiteres Molekül Salzsäure abspalten, so muss dasselbe mit starkem, alkoholischem Kali mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120^0 erhitzt werden. Dieses Verhalten ist jedenfalls ein schlechter Beleg für die Ansicht des Hrn. Heyne, nach welcher das Chlorid des Acetophenons $C^6H^5 \cdot CCl^2 \cdot CH^3$ nach seiner Bildung sofort von selbst unter Abgabe beider Moleküle Salzsäure und Bildung von Triphenylbenzol zerfällt! —

Ich habe die Versuche Friedel's wiederholt und seine Angaben vollständig bestätigt gefunden. Bringt man molekulare Mengen Acetophenon und Phosphorpentachlorid zusammen, so wirken sie schon bei ganz gelindem Erwärmen auf einander ein und zwar verläuft der Process bis zu Ende, ohne dass ein stärkeres Erhitzen des Gemisches als zum Abtreiben des Phosphoroxychlorids erforderlich ist, nothwendig wäre. Hiervon habe ich mich dadurch überzeugt, dass sich aus

¹⁾ Bull. d. l. soc. chim. 1858. I. 3.

²⁾ Compt. rend. LXVII. 1192.

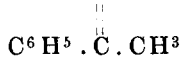
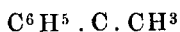
einem Gemisch von 12 Grm. Acetophenon und 20 Grm. PCl^5 bei $130\text{--}150^\circ$ im trocknen Luftstrom $15\frac{1}{2}$ Grm. PCl^3O abdestilliren liessen, eine Menge die ziemlich genau mit derjenigen, die sich der Theorie nach gebildet haben musste, übereinstimmt. Das erhaltene Chlorid steht jetzt schon 14 Tage bei lauwarmer Temperatur, ich habe aber weder eine merkliche Abspaltung von Salzsäure- noch auch Bildung von Triphenylbenzol beobachten können. Möglich immerhin, dass sich Spuren des letzteren in Folge des Verlaufs irgend eines secundären Processes bilden, so beträchtlich aber, dass man berechtigt wäre, darauf hin ein Selbsterfallen dieses Chlorides bei der Bildung des Triphenylbenzols anzunehmen, sind sie sicherlich nicht.

Eine andere Portion des Chlorides des Acetophenons wurde mit starkem, alkoholischen Kali im zugeschmolzenen Rohr auf $120\text{--}130^\circ$ mehrere Stunden erhitzt. Das Produkt der Einwirkung mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschieden, gewaschen und destillirt, lieferte Acetonylbenzol (dessen Ausbeute ist übrigens nicht bedeutend), beträchtliche Mengen Benzoëssäure und einen harzigen Rückstand, aus welchem Triphenylbenzol bis jetzt nicht isolirt werden konnte. Die Entstehung der Benzoëssäure bei diesem Versuch ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich durch die Einwirkung des Kalihydrates auf das Acetophenonchlorid zunächst wieder Acetophenon zurückbildet, welches dann durch Kalihydrat bei der hohen Temperatur weiter in Benzoëssäure und Methylalkohol zerlegt wird. Ich erinnere zur Begründung dieser Ansicht daran, wie A. Behr ¹⁾ gefunden hat, dass das Chlorid des Benzophenons $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CCl}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ schon durch Wasser in Benzophenon zurückverwandelt wird.

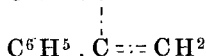
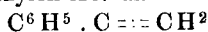
Um endlich noch einen weiteren Beleg für die Schwierigkeit zu gewinnen, mit welcher sich das Chlor aus dem Acetophenonchlorid vollständig entfernen lässt, habe ich eine Portion des letzteren mit starker, alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmt, das Gemisch dann in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure, kohlen-saurem Natron und Wasser gewaschen. Das so erhaltene Oel war bräunlich gefärbt, zeigte aber immer noch einen Chlorgehalt von 10.1 pCt. Die Chlorverbindung $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2$ verlangt allerdings 25.6 pCt. Chlor, bedenkt man aber, dass auch hierbei wahrscheinlich ein Theil des $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CCl}^2 \cdot \text{CH}^3$ in Acetophenon umgewandelt war, so erklärt sich zur Genüge die geringere Menge des gefundenen Chlors.

Fein vertheiltes Silber mit dem Chlorid des Acetophenons zusammengebracht, zeigt erst bei sehr hoher Temperatur Einwirkung; es ist mir bis jetzt jedoch noch nicht gelungen, eine der beiden erwarteten Kohlenwasserstoffe, das Diphenyl-Dimethyl-Aethan

¹⁾ Diese Ber. III, 752.



oder das Diphenyl-Dimethylen-Aethan



aus den Einwirkungsprodukten darzustellen. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Aus allen den hier mitgetheilten Versuchen von anderen Chemikern und von mir geht hervor, dass das Triphenylbenzol bei Einwirkung der Salzsäure auf Acetophenon sich durch einfache Wasserabspaltung in derselben Weise bildet, wie das Mesitylen aus dem Aceton und jedenfalls, dass bei der Entstehung desselben die Bildung des Chlorides $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CCl}^2 \cdot \text{CH}^3$ als Zwischenglied nicht angenommen werden darf. Der Vorwurf, welchen Hr. Heyne Hrn. Berthold und mir durch den Inhalt seiner Mittheilung in indirecter Weise gemacht hat, muss ich ihm deshalb in directer Form zurückgeben; Hr. Heyne hat weder den äusseren Verlauf bei Bildung des Triphenylbenzols richtig zu beobachten, noch auch die dabei stattfindenden inneren Vorgänge richtig zu interpretiren verstanden.

Universitätslaboratorium Halle a./S., März 1875.

117. Louis Henry: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Löwen.

(Eingegangen am 27. März.)

§ I.

Ueber Propargylverbindungen von L. Henry.

Den Propargylverbindungen, die ich früher bekannt gemacht habe, kann ich das Chlorid $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}$ und Jodid $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$ beifügen.

Das Chlorid erhält man durch Einwirkung von PCl_3 auf Propargylalkohol. Die farblose und sehr bewegliche Flüssigkeit besitzt einen sehr unangenehmen Geruch; sie ist in Wasser unlöslich und besitzt bei 5° eine Dichtigkeit von 1.0454.

Die berechnete Dampfdichte ist 2.57; die gefundene 2.61. Unter gewöhnlichem Druck siedet sie bei 65° .

Das Jodid erhält man durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor auf Propargylalkohol. Man darf es nicht destilliren. Nach einiger Zeit wurde es in kaltes Wasser gegossen, wo es sich in eine feste Masse verwandelte. Es stellt einen weissen Körper dar, der aber schnell am Lichte braun wird und einen stark stechenden Geruch besitzt. Er ist in Alkohol und Aether sehr löslich und krystallisirt aus Alko-