

**323. J. Schramm: Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste.**

(Ein Auszug aus dem XXV. Bd. der Ber. der mathem.-naturw. Klasse der Akad. d. Wissensch. zu Krakau.)

[Eingegangen am 29. Juni.]

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumchlorid<sup>1)</sup> unternahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste und überzeugte mich, dass sich dabei Anthracenkohlenwasserstoffe bilden. Ausser den bekannten Anthracenkohlenwasserstoffen, deren Bildung auf diesem Wege interessant ist, wird es wahrscheinlich möglich sein, auch bis jetzt noch unbekannte Kohlenwasserstoffe dieser Reihe darzustellen. Die bisherigen Resultate der Arbeit lassen sich folgendermaassen zusammenstellen.

**1. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid.**

Uebereinstimmend mit den Arbeiten früherer Forscher bildet sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid, sowohl ohne Anwendung eines Lösungsmittels, als auch in Schwefelkohlenstofflösung, ein fester, spröder, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, welcher sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Toluol und Anthracen zersetzt. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Benzol als Lösungsmittel bildet sich bekanntlich Diphenylmethan, wendet man aber wenig Benzol an und erwärmt während der Einwirkung auf dem Wasserbade, so bildet sich nur wenig Diphenylmethan und vorwiegend Anthracen, anstatt des erwarteten Anthracenhydrürs.

**2. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf  $\alpha$ -Chloräthylbenzol.**

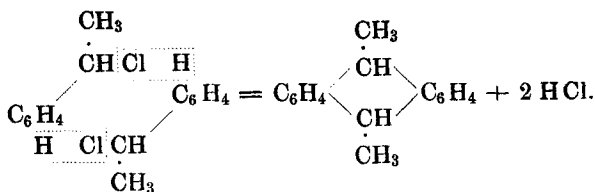
Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das im Sonnenlichte dargestellte<sup>2)</sup> und mit der dreifachen Menge von Benzol verdünnte  $\alpha$ -Chloräthylbenzol bildet sich bei 0° C. Aethylbenzol, unsymmetrisches Diphenyläthan als Hauptproduct und symmetrisches Mesodimethylantracenhydrür.  $\alpha$ -Chloräthylbenzol zersetzt sich also unter den angeführten Bedingungen theilweise in Chlorwasserstoff und Styrol, welches mit Benzol sich zu unsymmetrischem Diphenyläthan verbindet<sup>3)</sup>, theilweise verbinden sich 2 Mol. des  $\alpha$ -Chloräthylbenzols

<sup>1)</sup> Monatsh. 1888, 586.

<sup>2)</sup> ebenda 1887, 388.

<sup>3)</sup> Monatsh. 1888, 598.

unter Ausscheidung von 2 Mol. Chlorwasserstoff zu symmetrischem Mesodimethylantracenhydrür nach dem Schema:



Ein directer Versuch ergab, dass das Styrol sich mit Benzol beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade wirklich zu unsymmetrischem Diphenyläthan verbindet.

Die bei der erwähnten Einwirkung sich bildenden Körper sind die nämlichen, welche Anschütz bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Aethylidenchlorid oder Aethylidenbromid, oder auch von Vinylbromid mit Benzol erhalten hatte<sup>1)</sup>. Es wäre also anzunehmen, dass das Aethylidenchlorid sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid zuerst in Chlorwasserstoff und Vinylchlorid zersetzt und letzteres sich mit Benzol zu  $\alpha$ -Chloräthylbenzol verbindet. Weiterhin verläuft die Einwirkung in der oben angedeuteten Weise.

Es ist zu bemerken, dass man bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf  $\alpha$ -Chloräthylbenzol ohne Anwendung eines Lösungsmittels nur eine ganz geringe Menge des Mesodimethylantracenhydrürs erhält. In Schwefelkohlenstofflösung bildet sich nur ein fester, in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, ähnlich dem festen Benzylen, welches sich unter den nämlichen Bedingungen aus Benzylchlorid bildet, und bei Anwendung von Petroleumäther als Lösungsmittel bilden sich nur ölige hochsiedende Producte. Die beste Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff erhält man, wenn man zu einem bis zur Siedetemperatur des Benzols erwärmten Gemische von 3 Th. Aluminiumchlorid und 2 Th. Benzol, 3 Th.  $\alpha$ -Chloräthylbenzol zufließen lässt. Nach Zersetzung mit Wasser und Abdestilliren des Benzols erstarrt der Rückstand vollständig und enthält vorwiegend das Mesodimethylantracenhydrür.

### 3. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das in der Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestellte (ex)-Chloräthylbenzol.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von in der Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestelltem (ex)-Chloräthylbenzol<sup>2)</sup> mit Benzol bei 0° C. bildet sich neben Dibenzyl, wel-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 235, 301 und 331.

<sup>2)</sup> Vergl. Fittig und Kiesow, Ann. d. Chem. 156, 241.

ches unter den nämlichen Bedingungen schon Anschütz erhalten hatte<sup>1)</sup>, auch das unsymmetrische Diphenyläthan und Anthracen<sup>2)</sup>. Aus dem bei 275—290° C. siedenden Antheile des Reactionsproductes, aus welchem sich die Dibenzylkrystalle ausscheiden, kann man durch mehrmaliges Ausfrieren und mehrmalige Destillation auch einen im Kältegemisch nicht mehr erstarrenden Antheil isoliren, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon liefert. Es ist also das unsymmetrische Diphenyläthan. Dasselbe bildet sich bei der genannten Einwirkung aus dem  $\alpha$ -Chloräthylbenzol, dieses ist nämlich in dem in der Siedetemperatur des Aethylbenzols dargestellten (ex)-Chloräthylbenzol enthalten, wie ich dies bereits früher bewiesen habe<sup>3)</sup>. Für die Stammsubstanz des Dibenzyls und Anthracens ist aber das  $\alpha$ - $\omega$ -Dichloräthylbenzol (Dichlorstyrol) anzusehen, welches sich leicht auch durch Einwirkung einer ungenügenden Menge von Chlor auf siedendes Aethylbenzol bilden kann. Es sind nämlich dieselben Körper, welche sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol bilden, wie dies der unten beschriebene Versuch beweist.

#### 4. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol mit Benzol bildet sich eine geringe Menge von Brombenzol, Dibenzyl<sup>4)</sup> und Anthracen. Die Anwesenheit von Brombenzol beweist, dass das  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol durch das Aluminiumchlorid theilweise in Styrol und Brom gespalten wird, welches letzteres mit Benzol Brombenzol bildet. Dibenzyl und Anthracen sind die nämlichen Körper, welche Anschütz (neben Vinyltribromid) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Dibromacetylen mit Benzol erhalten hatte<sup>5)</sup>. Es ist also anzunehmen, dass bei der letztgenannten Synthese sich das Dibromacetylen zuerst mit Benzol zu  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol verbindet. Möglicherweise zersetzt sich letzteres theilweise in Bromwasserstoff und  $\alpha$ -Bromstyrol, welches mit Benzol sich zu Diphenylbromäthan verbindet. Dieses könnte entweder direct zu Dibenzyl reducirt werden oder durch Bromwasser-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 235, 338.

<sup>2)</sup> Mesodimethylantracenehydrür konnte unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden.

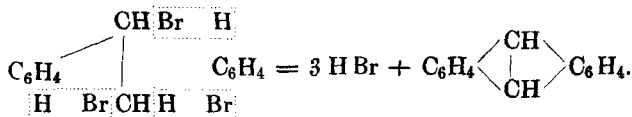
<sup>3)</sup> Monatsh. 1887, 388.

<sup>4)</sup> Es ist wahrscheinlich, dass der bei 280—300° C. siedende Antheil des Reactionsproductes neben Dibenzyl auch das unsymmetrische Diphenyläthan enthält; leider habe ich unterlassen, dies durch einen Oxydationsversuch zu bestätigen.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 235, 153.

stoffabspaltung in Stilben und dieses durch Wasserstoffaufnahme in Dibenzyl übergehen<sup>1)</sup>).

Die Bildung des Anthracens bei der erwähnten Einwirkung ist in der Weise zu deuten, dass 1 Mol.  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol und 1 Mol. Brombenzol unter Ausscheidung von 3 Mol. Bromwasserstoff sich zu Anthracen condensiren nach dem Schema:



Für diese Deutung des Verlaufes der Einwirkung spricht der Umstand, dass unter den Einwirkungsproducten wirklich das Brombenzol angefunden wurde. Es ist aber zu bemerken, dass das Aluminiumchlorid auf eine Schwefelkohlenstofflösung von  $\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol mit fertig gebildetem Brombenzol gar nicht einwirkt, denn sowohl bei 0° C. als auch in der Siedetemperatur des Lösungsmittels bleiben beide Körper unverändert.

Krakau, II. Universitätslaboratorium.

### 324. J. Schramm: Ueber die Verbindungen des Styrols mit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

[Ein Auszug aus dem 26. Bande der Ber. der mathem.-naturw. Klasse der Akad. der Wissensch. zu Krakau.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Gemäss der von Markownikoff festgestellten Gesetzmässigkeit<sup>2)</sup> verbinden sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe in der Weise mit den Elementen der Haloïdwasserstoffsäuren, dass das Halogen sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert. Kablukow<sup>3)</sup> fand eine Erklärung dieser Gesetzmässigkeit in den von Thomsen und Luginin angeführten thermo-chemischen Daten, aus welchen zu ersehen ist, dass die tertiären Alkohole und deren Haloïdhdyrine unter grösserer Wärmeausscheidung sich bilden, als die secundären und primären. Es war also wahrscheinlich, dass auch bei der Verbindung der ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  mit den Halogenwasserstoffsäuren sich das Haloïd an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom

<sup>1)</sup> Vergl. auch Anschütz, Ann. d. Chem. 235, 157.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 153, 256; diese Berichte 2, 666.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, Ref. 179.