

umgelöst; sie schmolzen dann oberhalb 295°. Die Verbindung löst sich in heißem Pyridin, Nitro-benzol und Xylool mit dunkelroter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure liefert sie eine rötlichbraune Lösung; aus der grünlichgelben Hydrosulfit-Küpe färbt sie Baumwolle in rosabraunen Tönen an.

$C_{28}H_{14}O_2S$ . Ber. C 81.16, H 3.38. Gef. C 81.12, H 3.41.

**Bis-1,2-naphthathiophen-äthylen-indigo (IV):** Zur Herstellung dieser Substanz wurde 1 g 1,2-Naphthoxythiophen in 30 ccm Alkohol mit 1 g Glyoxal-Natriumbisulfit in 5 ccm Wasser behandelt. Das Gemisch wurde dann  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 10 ccm konz. Salzsäure erhitzt, wobei sich allmählich ein dunkelschokoladenbrauner Niederschlag ausschied. Er wurde abfiltriert und wiederholt mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen, worauf er aus Nitro-benzol in tiefschokoladenbraunen Nadeln krystallisierte, die oberhalb 295° schmolzen, aber schon von 280° an violette Dämpfe entwickelten. In Alkohol ist die Verbindung unlöslich, mäßig löslich in Nitro-benzol mit tiefroter Farbe. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-violetter Farbe und in der Hydrosulfit-Küpe mit dunkeloranger Farbe; Baumwolle färbt sie in bräunlichvioletten Tönen.

$C_{24}H_{14}O_2S_2$ . Ber. C 73.93, H 3.31. Gef. C 73.89, H 3.42.

Zum Schluß sei es dem Verfasser gestattet, seinem Freunde, Dr. S. C. De, sowie dem Direktor und den Kollegen des College seinen herzlichsten Dank auszusprechen für das an diesen Untersuchungen gezeigte Interesse.

## 260. E. Wertyporoch: Eisenchlorid und andere Metallchloride in der Friedel-Craftschen Reaktion (Mitbearbeitet I. Kowalski und A. Roeske).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 18. Juli 1933.)

Bei den organischen Kondensations-Reaktionen, die durch  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$  herbeigeführt werden, hauptsächlich bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, wurde oft mit Erfolg Eisenchlorid<sup>1)</sup> und in manchen Fällen auch ein anderes wasser-freies Metallchlorid, z. B.  $ZnCl_2$ , verwendet, was sehr übersichtlich und systematisch von G. Kränzlein<sup>2)</sup> zusammengestellt ist. Es war deswegen von Interesse, die Wirkung der genannten Metallchloride und ihre Brauchbarkeit bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zu untersuchen und den Reaktions-Mechanismus aufzuklären. Die Wirkung von Eisenchlorid bei der Keton<sup>3)</sup>-Synthese hat Nencki<sup>4)</sup> so erklärt, daß aus  $FeCl_3$  und Säure-chlorid zunächst eine Doppelverbindung entsteht, in der das Halogen des Säure-chlorids so weit gelockert wird, daß es mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs als  $HCl$  austreten kann. Aus dem gebildeten Keton entsteht dann mit  $FeCl_3$  wiederum eine Doppelverbindung, die durch Wasser zerlegt wird.

<sup>1)</sup> Scholl, B. 61, 974 [1928], und Böttger, B. 64, 1878 [1931], haben Eisenchlorid in der Friedel-Craftsschen Reaktion zur Darstellung von  $\alpha$ -Aroyl-anthrachinonen mit gutem Resultat gebraucht.

<sup>2)</sup> Aluminiumchlorid in der organischen Chemie (1932, Verlag Chemie).

<sup>3)</sup> Nencki, B. 30, 1766 [1897], mit Stocker, B. 30, 1768 [1897], mit Bialobrzeski, B. 30, 1773, 1776 [1897]; Gurewitsch, B. 32, 2424 [1899]; Rözycki, B. 32, 2448 [1899]. Auch wurde Eisenchlorid bei der Kohlenwasserstoff-Synthese zur Darstellung von *m-tert.-Butyl-toluol* aus Toluol benutzt.

<sup>4)</sup> Nencki, B. 32, 2414 [1899]; G. Perrier, B. 33, 816 [1900].

Nach Nencki wirkt  $\text{FeCl}_3$  milder als  $\text{AlCl}_3$  und ist besonders für die Herstellung von Ketonsäure-estern und Ketonen aus Fettsäure-chloriden gut geeignet. Es kann aber sehr leicht oxydierend, verharzend manchmal auch chlorierend wirken<sup>5)</sup>. Besonders gut ist  $\text{FeCl}_3$  für solche Reaktionen geeignet, die unter Salzsäure-Abspaltung vor sich gehen. Man kann nach Zusatz von wenig sublimiertem  $\text{FeCl}_3$  Benzyl-, Benzal- und Benzo-trichlorid unter Zusatz von wenig Wasser sehr leicht in entsprechende Hydroxyderivate verwandeln, z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{FeCl}_3) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} (+ 2 \text{ bzw. } 3 \text{ HCl})$ .

Diese Reaktion läßt sich sehr einfach durch Annahme einer komplexen Eisenchlorwasserstoffsäure erklären, z. B. im Falle des Benzylchlorids:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2(\text{Cl}:\text{ClFeCl}_2 + \text{H})\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{HFeCl}_4 (\text{HCl} + \text{FeCl}_3)$ .

Auf Grund von Leitfähigkeits-Messungen<sup>6)</sup> und Überführungs-Versuchen in Alkyl- und Acylchlorid-Lösungen von  $\text{AlCl}_3$ <sup>7)</sup> bzw.  $\text{AlBr}_3$ <sup>8)</sup> wurde festgestellt, daß die Friedel-Craftsche Reaktion in einem ionisierten komplexen Kation<sup>7)</sup> vor sich geht. Ähnliche Lösungen wurden auch mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen ausgeführt, um das gleichartige Verhalten derselben nachzuweisen.

Eisenchlorid löst sich bei 0° in Alkylchloriden, wie Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- und Hexylchlorid, zu 0.2—0.5 %, in Äthylbromid zu 0.9 % auf. Trotz dieser geringen Löslichkeit sind die Lösungen leitend<sup>9)</sup>, und es tritt eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Konzentration ein, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung für drei  $\text{FeCl}_3$ -Konzentrationen ersichtlich ist:

Chlorid	k. 10 <sup>7</sup>		
	0.005 Mol.	0.008 Mol.	0.011 Mol. $\text{FeCl}_3/\text{l}$
Äthylchlorid . . . . .	38	43	46
Äthylbromid . . . . .	42	58	66
n-Propylchlorid . . . . .	118	136	146
Isopropylchlorid . . . . .	220	300	370
n-Butylchlorid . . . . .	—	14	30
Isobutylchlorid . . . . .	12	19	24
n-Amylchlorid . . . . .	8	23	31
Isoamylchlorid . . . . .	—	22	23
n-Hexylchlorid . . . . .	28	46	62
Benzoylchlorid . . . . .	750	1050	1200
Acetylchlorid . . . . .	4700	4950	7000

<sup>5)</sup> Aus Benzol und Chloroform entsteht so neben Triphenyl-methan auch Tri-phenyl-carbinol (Meissel, B. **32**, 2422 [1899]), aus Butylchlorid und Hydrochinon das Dibutyl-chinon (Nencki, l. c.) anstatt des Hydrochinon-Derivates. Auch in ätherischer Lösung wirkt Eisenchlorid dehydrierend, wobei zwei Phenol-Kerne miteinander gekuppelt werden; aus  $\alpha$ -Naphthol entsteht  $\alpha$ -Dinaphthol (Dianin, B. **6**, 1252 [1873]; Merz u. Weith, B. **14**, 2345 [1881]), aus Thymol: Dithymol (Dianin, B. **15**, 1194 [1882]).

<sup>6)</sup> E. Wertyporoch, B. **64**, 1381 [1931].

<sup>7)</sup> E. Wertyporoch u. T. Firla, A. **500**, 287 [1933], Ztschr. physikal. Chem. (A) **162**, 398 [1932].

<sup>8)</sup> Die Einzel-Ergebnisse der Messungen werden zugleich in der Ztschr. physikal. Chem. (A) mit I. Kowalski veröffentlicht.

Die molaren Leitfähigkeiten sind in konzentrierten Lösungen bei Alkylchloriden (etwa 0.02 Mol.  $\text{FeCl}_3/1$ ) und in mittleren Konzentrationen bei Acylchloriden (0.1—0.3 Mol./l.) konstant, nur numerisch nicht gleich. Aus der Konstanz des Leitvermögens lässt sich auf die Bildung von stabilen Komplexen schließen. Bei großen Verdünnungen (bis zu 0.003 Mol.  $\text{FeCl}_3/1$ ) steigen die molaren Leitfähigkeiten bei Äthylchlorid und -bromid schwach, bei den beiden Propylchloriden stark an, weil hier wahrscheinlich Pseudo-salzkomplexe  $[\text{Fe}(\text{Alkylchlorid})_n][\text{FeCl}_6]$  wenig beständig sind und sich im Gleichgewicht mit dem normalen Elektrolyten  $\text{FeCl}_3$  befinden.

Beim Stehen von Eisenchlorid-Lösungen in allen Chloriden steigen unter schwacher HCl-Entwicklung die spezifischen und molaren Leitfähigkeiten an, weil dabei Alkylene entstehen, die unter dunkelbrauner Färbung in den Komplex sich einlagern und gut leitende Salze bilden.

In Benzoylchlorid ist Eisenchlorid bei  $18^\circ$  zu 14.2 %, in Acetylchlorid zu 14.7 % löslich. Farbenintensität der Lösungen und starke Leitfähigkeit ohne HCl-Entwicklung beweisen, daß hier der Carbonyl-Sauerstoff als Ursache eines stark gefärbten und leitenden Komplexes anzusehen ist<sup>9)</sup>.

Beim Zusatz von Benzol oder Hexaäthyl-benzol zu Äthylchlorid- bzw. Äthylbromid-Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  tritt unter allmählicher HCl-Entwicklung und tiefer Braufärbung der Lösung eine Leitfähigkeits-Zunahme ein. Diese schwache Zunahme des Leitvermögens gegenüber dem hohen Wert von K bei  $\text{AlCl}_3$ -Hexaäthyl-benzol-Komplexen in Äthylchlorid-Lösung ist darauf zurückzuführen, daß Eisenchlorid in Äthylchlorid- bzw. -bromid sehr wenig löslich ist, und daß diese Lösungen zum Teil infolge Bildung von ungesättigten Verbindungen und deren Einlagerung in den Komplex und nachherige Verdrängung durch das zugesetzte Benzol bzw. Hexaäthyl-benzol leitend werden.

Bei Benzoyl- und Acetylchlorid-Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  tritt nach Zusatz von entsprechenden Ketonen, Benzophenon bzw. Acetophenon, eine intensive, kirschrote-braune Färbung ein. Bei sehr stark leitenden Eisenchlorid-Lösungen in Acetylchlorid wird das Leitvermögen nicht erhöht, dagegen steigt bei Benzoylchlorid K nach 15 Min. auf das  $1\frac{1}{2}$ -fache des Anfangswertes an; ein Beweis, daß die Bildung des Komplexes allmählich durch Hinzutreten von Benzophenon zu Benzoylchlorid- $\text{FeCl}_3$ -Komplexen stattfindet.

Dieses Verhalten führt mit großer Wahrscheinlichkeit zu der Annahme, daß die Bildung von Alkyl- bzw. Acyl-benzolen aus Kohlenwasserstoff und Acyl- bzw. Alkylchlorid bei Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  ebenso wie bei den Al-halogen-Verbindungen durch die Bildung eines leitenden ternären Komplexes bedingt ist, und daß in diesem Komplex eine Lockerung der Halogen-Bindung im Alkyl- bzw. Acylchlorid und der Wasserstoff-Bindung im Kohlenwasserstoff stattfindet. Die Stabilisierung erfolgt dann durch HCl-Austritt und Bildung alkylierter bzw. acylierter Benzole.

Allerdings entstehen die erwähnten Komplexe in viel geringerem Maße, als bei dem leicht löslichen  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlBr}_3$ , so daß die Ausbeuten an Alkyl-

<sup>9)</sup> In Benzalchlorid ist  $\text{FeCl}_3$  zu 0.7 %, in Benzyl- und Benzotrichlorid zu 0.3 % löslich; in größeren Konzentrationen tritt bei Benzylchlorid und Benzotrichlorid unter heftiger HCl-Entwicklung Kondensation ein. Am widerstandsfähigsten ist Benzalchlorid, das erst bei  $100^\circ$  unter schwacher HCl-Entwicklung reagiert.

benzolen sehr gering sind. In Äthylbromid-Lösungen bilden sich aus Benzol bei Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  mit etwa 3–4 % Ausbeute<sup>10)</sup> (auf Benzol berechnet) Gemische von Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthyl-benzolen; Hexaäthyl-benzol läßt sich überall in ganz geringen Mengen (etwa 0.1 %) isolieren.

Weiter wurde die Brauchbarkeit von Eisenchlorid bei der Darstellung von Di- und Triphenyl-methan, Chlor-triphenyl-methan, Benzophenon und Acetophenon unter Verwendung von dem  $\text{AlCl}_3$  äquivalenten  $\text{FeCl}_3$ -Mengen systematisch untersucht. Dabei entsteht der Menge nach meistens nur halb so viel von den entsprechenden Produkten wie bei Anwendung von  $\text{AlCl}_3$ .

Bei der Darstellung von Diphenyl-methan aus Methylenchlorid bilden Harze das Hauptprodukt, neben Spuren von Triphenyl-methan. Aus Benzylchlorid und Benzol läßt sich Diphenyl-methan neben wenig Triphenyl-methan isolieren; das als Hauptprodukt gebildete Kondensationsprodukt ist nur im Hochvakuum destillierbar und besteht aus Kohlenwasserstoffen  $[\text{CH}]_x$  mit Molekulargewichten von 320 bzw. 444 ( $x = 24$  bzw. 34). Bei der Darstellung von Triphenyl-methan aus Chloroform und Benzol entstehen neben Triphenyl-methan in kleinen Mengen Benzaldehyd, Triphenyl-carbinol und Harz. Tetrachlorkohlenstoff liefert nur Chlor-triphenyl-methan. Acetyl- bzw. Benzoylchlorid bilden als Hauptprodukte Aceto- bzw. Benzophenon neben kleinen Mengen Harz und Benzoesäure.

Nur in einigen Fällen reagiert Zinkchlorid bei Gegenwart von HCl ähnlich wie  $\text{AlCl}_3$ , z. B. wenn Nitrile mit Phenolen und Phenol-äthern oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff kondensiert werden<sup>11)</sup>. Bei allen diesen Reaktionen läßt sich aus dem Nitril und HCl auch ohne  $\text{ZnCl}_2$  eine Verbindung, z. B.  $\text{CH}_3\text{CCl:NH, HCl}$ , feststellen, die dann weiter reagiert; ohne HCl findet keine Reaktion statt. Nach eigenen, noch nicht veröffentlichten Versuchen leiten HCl-Lösungen in Acetonitril sehr stark<sup>12)</sup>. Das in Acetonitril fast unlösliche  $\text{ZnCl}_2$  wird beim Einleiten von Salzsäuregas (trocken) aufgelöst, und die Lösung zeigt noch stärkeres Leitvermögen<sup>13)</sup>, so daß auch hier die Annahme von leitenden Produkten, welche die Reaktion bedingen, gerechtfertigt ist.

Zirkonchlorid ist in Äthylbromid in geringen Mengen löslich und leitet. Nach Versetzen mit Benzol läßt sich hierbei Hexaäthyl-benzol isolieren. Berylliumchlorid<sup>14)</sup> reagiert in Äthylbromid-Lösung mit Benzol nicht, wirkt aber auf Benzotrichlorid bei höherer Temperatur ähnlich wie  $\text{AlCl}_3$  unter Bildung von *m*-Trichlormethyl-diphenyl-dichlor-methan<sup>15)</sup>. Die anderen untersuchten Metallchloride, wie

<sup>10)</sup> Wegen der geringen Löslichkeit von  $\text{FeCl}_3$  in Äthylchlorid, die etwa  $\frac{1}{20}$  der Löslichkeit von  $\text{AlCl}_3$  beträgt, sind die Ausbeuten an äthylierten Benzolen auch in demselben Verhältnis kleiner, weil die Friedel-Craftsche Reaktion von der Bildung eines leitenden Komplexes abhängig ist und nur in homogener Lösung verläuft.

<sup>11)</sup> Hoesch, B. **48**, 1122 [1915]; Hoesch u. v. Zarzecki, B. **50**, 462 [1917]; Houben, B. **59**, 2878 [1926]; Houben u. Fischer, B. **60**, 1759 [1927], Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 89, 313 [1929]; B. **63**, 2455 [1930], **64**, 2645 [1931].

<sup>12)</sup> In 10 ccm Acetonitril wurde bei 0° trocknes HCl-Gas eingeleitet; Gewichts-Zunahme 4.8 g;  $K = 3.32 \times 10^{-2}$ .

<sup>13)</sup> 10 ccm Acetonitril wurden mit 1.4067 g  $\text{ZnCl}_2$  versetzt und bei 0° Salzsäuregas eingeleitet; Gewichts-Zunahme 5.7 g;  $K = 4.81 \times 10^{-2}$ .

<sup>14)</sup> vergl. P. Lebeau, Ann. Chim. Phys. [7] **16**, 494 [1899].

<sup>15)</sup> A. Wohl u. E. Wertyporoch, A. **481**, 30 [1930].

Quecksilber-, Thallium-, Thorium-, Titan- und Zinnchlorid, bewirken keine Umsetzung im Sinne der Friedel-Craftsschen Reaktion; geprüft wurde die Reaktion zwischen Benzol-Äthylbromid und Benzol-Chloroform (auch bei höheren Temperaturen und Drucken).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

Um die Wirkung des  $\text{FeCl}_3$  bei der Friedel-Craftsschen Kohlenwasserstoff-Synthese zu untersuchen, wurde eine Reihe von gleichartig ausgeführten Versuchen vorgenommen: In einem Kolben mit angeschmolzenem Rückflußkühler, der durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Röhrchen verschlossen war, wurde Äthylbromid mit Benzol und  $\text{FeCl}_3$  (subl.) versetzt und 2 bzw. 4 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die schwach  $\text{HCl}$  abspaltende, rotbraune Flüssigkeit wurde bei  $0^\circ$  zerlegt, ausgeäthert, die Lösung getrocknet und fraktioniert destilliert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

80 g Äthylbromid, 10 ccm Benzol, 4 Stdn.

$\text{FeCl}_3$ in g	Mono- u. Di- äthyl-benzol	Tri- u. Tetra- äthyl-benzol	Hexa- äthyl-benzol	Anmerkungen
1.6	0.2	—	—	—
3.2	0.9	0.8	Spur	hauptsächl. Monoäthyl-benzol,
4.8	2.1	2.3	0.020	75 % Triäthyl-benzole
6.4	2.9	2.5	0.020	50 % Mono- und Triäthyl- benzol
8.0	4.3	2.2	0.030	35 % Monoäthyl-benzol, 90 % Triäthyl-benzol

80 g Äthylbromid, 20 ccm Benzol, 4 Stdn.

1.6	0.3	—	—	—
4.8	4.2	0.01	0.040	hauptsächl. Monoäthyl-benzol
8.0	4.5	1.3	0.070	ca. 90 % Monoäthyl-benzol, ca. 60 % Triäthyl-benzol

80 g Äthylbromid, 5 ccm Benzol, 4 Stdn.

4.8	3.1	0.4	Spur	60 % Monoäthyl-benzol, 75 % Triäthyl-benzol
-----	-----	-----	------	--

80 g Äthylbromid, 10 ccm Benzol, 4 Stdn.

10 g $\text{AlCl}_3$ 2 g $\text{FeCl}_3$	24 g	—	zu 50 % Di- und Triäthyl- benzole
---	------	---	--------------------------------------

Wie aus der Zusammensetzung ersichtlich, entstehen aus Äthylbromid,  $\text{FeCl}_3$  und Benzol in wechselnden Mengen Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylbenzole, neben Spuren von festem Hexaäthyl-benzol mit dem Schmp.  $127^\circ$ .

Je 30 ccm Äthylbromid wurden mit 5 ccm Benzol und  $\frac{1}{100}$  Mol.  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  versetzt und im Bombenrohr 15 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt, nachdem Versuche am Rückflußkühler negativ verlaufen waren. Auch bei diesen Versuchen ließen sich keine äthylierten Benzole nachweisen. Ähnlich negativ waren Versuche

mit Chloroform bzw. Benzoylchlorid und Benzol + Zinkchlorid am Rückflußkühler und im Bombenrohr.

### Darstellung von Diphenyl-, Triphenyl-methan und Triphenyl-chlor-methan.

Um Vergleiche mit der  $\text{AlCl}_3$ -Wirkung zu haben, wurden die üblichen Vorschriften<sup>16)</sup> für die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe angewendet und äquivalente Mengen von subl.  $\text{FeCl}_3$  (Kahlbaum) benutzt.

Diphenyl-methan: a) 47 g Benzol, mit 17 g Methylchlorid und 33 g  $\text{FeCl}_3$  versetzt, wurden 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser zersetzt, die Benzol-Schicht mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abgedampft und destilliert. Bei 260° ging ein Öl über, das erstarre. Roh-Ausbeute 0.9 g, umkristallisiert 0.5 g Triphenyl-methan (Schmp. und Misch-Schmp. 92°), Spuren Diphenyl-methan, 0.5 g Harz. Nach Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Wasser blieben 13 g eines nicht destillierbaren Kondensationsproduktes zurück. — b) 125 ccm Benzol und 25 g Benzylchlorid wurden allmählich mit 48 g  $\text{FeCl}_3$  versetzt. Bei den ersten Zusätzen verlief die HCl-Entwicklung sehr stürmisch. Um die Reaktion zu Ende zu bringen, wurde dann noch 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser zerlegt (I), die Benzol-Schicht abgetrennt, getrocknet und destilliert: 8.5 g Diphenyl-methan (Sdp. 258—262°, identifiziert durch Überführung in Tetranitro-diphenylmethan vom Schmp. 172°, Ausbeute 30%<sup>17)</sup>), 0.5 g Triphenyl-methan (Schmp. 91°), 3.5 g bei 300°/15 mm siedendes hellgelbes Öl (gef. C 93.25, H 6.57, Mol.-Gew. 320 =  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ ), 5 g bei 270—280°/0.04 mm siedendes, zähes, braungelbes Öl (C 93.24, H 6.47, Mol.-Gew. 444 =  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}$ ), 5 g Rest, Harz nicht destillierbar. Nach Ausschütteln des Reaktionsproduktes (I) mit Wasser blieben 11 g in Benzol unlösliches, nicht destillierbares Harz zurück.

Triphenyl-methan: 100 g Benzol wurden mit 20 g Chloroform und 18 g  $\text{FeCl}_3$  versetzt und 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt; schwache HCl-Entwicklung. Die rotbraune Lösung wurde mit Wasser zerlegt, die Benzol-Schicht abgehoben und nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  destilliert. 0.5 g Benzaldehyd (Sdp. etwa 175°, identifiziert als Benzalazin, Schmp. 93°, Misch-Schmp. 93°), 4.5 g Triphenyl-methan (Sdp. etwa 350°, Schmp. 92°; Ausbeute: 19% d. Th.<sup>18)</sup>), 0.5 g Triphenyl-carbinol (Sdp. etwa 380°, Schmp. 162°, Misch-Schmp. 161°), 1 g Rest (Kondensationsprodukte).

Triphenyl-chlor-methan: 40 g Benzol wurden mit 16 g Tetrachlorkohlenstoff und 15 g  $\text{FeCl}_3$  auf dem Wasserbade 4 Stdn. wie oben erhitzt. Das nach dem Abkühlen erstarrte Produkt wurde mit verd. HCl zersetzt, mehrere Male mit Benzol ausgeschüttelt, die getrocknete Lösung verdunstet und mit absol. Äther Krystalle ausgefällt. Ausbeute 8 g, 31% d. Th.<sup>19)</sup>. Schmp. 111°, Misch-Schmp. 110°.

### Darstellung von Ketonen.

Acetophenon: 20 g Benzol werden mit 18 g Acetylchlorid vermischt und allmählich unter Schütteln 40 g  $\text{FeCl}_3$  zugesetzt. Es entsteht ein Krystallbrei, der sich bei späterem Erwärmen auflöst. Das Gemisch wird 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und wie sonst verarbeitet. Ausbeute: 4 g = 15% d. Th.<sup>20)</sup> Acetophenon (Sdp. 202°, Schmp. etwa 19°; Schmp. des Phenyl-hydrazons 105°), 2 g höhere Kondensationsprodukte, nicht destillierbar. Benzophenon: 55 g Benzol wurden mit 15 g Benzoylchlorid vermischt und mit 18 g  $\text{FeCl}_3$  versetzt. Der zuerst ausgefallene Krystallbrei löst sich beim Erhitzen am Rückflußkühler auf. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol extrahiert, mit

<sup>16)</sup> vergl. Gattermann-Wieland, Praxis d. organ. Chemikers [1933], S. 331; Orthner u. Reichel, Organ.-chem. Praktikum [1929], S. 165ff.

<sup>17)</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  Ausbeute 78% d. Th. <sup>18)</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  Ausbeute 38% d. Th.

<sup>19)</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  Ausbeute 77% d. Th. <sup>20)</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  Ausbeute 30—37% d. Th.

Soda gewaschen und destilliert. Ausbeute 13,5 g Benzophenon = 71 % d. Th.<sup>21)</sup> (Sdp. 30°, Schmp. und Misch-Schmp. 48°, Hydrazon: Schmp. 134°). Es bleibt 1 g höheres Kondensationsprodukt zurück. Aus der Sodalösung fallen nach dem Ansäuern 4 g Benzoësäure an.

Benzotrichlorid und Berylliumchlorid: 10 ccm Benzotrichlorid wurden mit 2 g subl.  $\text{BeCl}_2$  4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Verarbeitung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung abgedampft und der Rest im Hochvakuum fraktioniert:  $1\frac{1}{2}$  g *m*-Trichlormethyl-diphenyl-dichlor-methan (Sdp.<sub>0-49</sub> 150—160°, Nachweis durch Überführung in *m*-Benzoyl-benzoësäure, Schmp. 156°, Misch-Schmp. 156—157°).

## 261. H. A. Bahr und V. Jessen: Die Kohlenoxyd-Spaltung an Eisenoxyd und Eisen.

(Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Über die Kohlenoxyd-Spaltung an Eisenoxyden und Eisen besteht ein außerordentlich umfangreiches Schrifttum. Es soll hier nur soweit berücksichtigt werden, als es zu der Frage des Nachweises und der Darstellung etwaiger Carbide des Eisens in Beziehung steht, ohne daß das von uns angeführte Schrifttum auf Vollständigkeit Anspruch erhebt.

Daß bei der Kohlenoxyd-Spaltung an Eisen und Eisenoxyden Carbidd-Bildung stattfindet, ist schon lange erkannt bzw. vermutet worden<sup>1)</sup>. Neuerdings haben Gluud und Mitarbeiter<sup>2)</sup> auf die Existenz des Carbides  $\text{Fe}_2\text{C}$  hingewiesen. Ein Carbid gleicher Zusammensetzung haben Ruff und Goecke<sup>3)</sup> aus der Löslichkeitskurve von Kohlenstoff in Eisen bei 2220° ermittelt. Hofmann und Groll<sup>4)</sup> fanden röntgenographisch in gekohlten, eisen-haltigen Massen neben den Linien des Carbides  $\text{Fe}_3\text{C}$  die Linien eines X-Carbides, in dem sie das Carbid  $\text{Fe}_2\text{C}$  von Gluud und seinen Mitarbeitern vermuten.

Wir hatten das Thema im Rahmen unserer bisherigen Arbeiten über das Nickel<sup>5)</sup> und Kobalt<sup>6)</sup> verfolgt mit dem Ziel, die früheren Befunde beim Eisen<sup>7)</sup>, die von uns als nicht genügend stichhaltig angesehen wurden, nachzuprüfen. Während unserer Arbeit erschien die Mitteilung von Gluud und Mitarbeitern. Da wir nach unserer Kenntnis von den Eigenschaften der Carbide der Eisengruppe die Ergebnisse bei der Gluudschen Versuchs-

<sup>21)</sup> mit  $\text{AlCl}_3$  Ausbeute 74 % d. Th.

<sup>1)</sup> K. Stammer, Pogg. Ann. **82**, 136 [1851]; I. L. Bell, Journ. chem. Soc. London **1869**, 209; A. Gautier u. P. Clausmann, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 16, 355 [1910]; S. Hilpert u. T. Dieckmann, B. **48**, 1281 [1915]; H. Tutiya, Scient. Pap. Inst. phys.-chem. Res. Tokio **10**, 69 [1929] (C. **1930**, II 864).

<sup>2)</sup> W. Gluud, K. V. Otto u. H. Ritter, B. **62**, 2483 [1929]; Ber. Ges. Kohlen-Techn. **3**, 40 [1929]; K. V. Otto, Dissertat., Münster 1929; H. Ritter, Dissertat., Münster 1929.

<sup>3)</sup> O. Ruff u. O. Goecke, Metall. **8**, 417 [1911]; O. Ruff, Metall. **8**, 456, 497 [1911].

<sup>4)</sup> U. Hofmann u. E. Groll, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **191**, 414 [1930].

<sup>5)</sup> H. A. Bahr u. Th. Bahr, B. **61**, 2177 [1928].

<sup>6)</sup> H. A. Bahr u. V. Jessen, B. **63**, 2226 [1930]. In der Zusammenfassung am Schluß dieser Arbeit muß die Temperatur-Angabe im Abschnitt 2 nicht 225°, sondern 275° heißen.

<sup>7)</sup> F. Fischer u. H. A. Bahr, Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle **8**, 265 [1929].