

umgelöst; sie schmolzen dann oberhalb 295°. Die Verbindung löst sich in heißem Pyridin, Nitro-benzol und Xylol 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 tieferer Farbe. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-violetter Farbe und in der Hydrosulfit-Küpe mit dunkelorangeter Farbe; Baumwolle färbt sie in bräunlichvioletten Tönen.

$C_{28}H_{14}O_2S_2$. 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-Craftsschen 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 Eisenchlorid¹⁾ und in manchen Fällen auch ein anderes wasser-freies Metallchlorid, z. B. $ZnCl_2$, verwendet, was sehr übersichtlich und systematisch von G. Kränzlein²⁾ 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 Keton³⁾-Synthese hat Nencki⁴⁾ 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.

¹⁾ Scholl, B. **61**, 974 [1928], und Böttger, B. **64**, 1878 [1931], haben Eisenchlorid in der Friedel-Craftsschen Reaktion zur Darstellung von α -Aroyl-anthrachinonen mit gutem Resultat gebraucht.

²⁾ Aluminiumchlorid in der organischen Chemie (1932, Verlag Chemie).

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

⁴⁾ Nencki, B. **32**, 2414 [1899]; G. Perrier, B. **33**, 816 [1900].

Nach Nencki wirkt FeCl_3 milder als AlCl_3 und ist besonders für die Herstellung von Ketonensäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden gut geeignet. Es kann aber sehr leicht oxydierend, verharzend manchmal auch chlorierend wirken⁵⁾. Besonders gut ist FeCl_3 für solche Reaktionen geeignet, die unter Salzsäure-Abspaltung vor sich gehen. Man kann nach Zusatz von wenig sublimiertem FeCl_3 Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid unter Zusatz von wenig Wasser sehr leicht in entsprechende Hydroxylderivate 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-Messungen⁶⁾ und Überführungs-Versuchen in Alkyl- und Acylchlorid-Lösungen von AlCl_3 ⁷⁾ bzw. AlBr_3 ⁶⁾ wurde festgestellt, daß die Friedel Craftssche Reaktion in einem ionisierten komplexen Kation⁷⁾ vor sich geht. Ähnliche Lösungen wurden auch mit 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 leitend⁸⁾, und es tritt eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Konzentration ein, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung für drei FeCl_3 -Konzentrationen ersichtlich ist:

Chlorid	k. 10 ⁷		
	0.005 Mol.	0.008 Mol.	0.011 Mol. FeCl_3/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

⁵⁾ Aus Benzol und Chloroform entsteht so neben Triphenyl-methan auch Triphenyl-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 α -Naphthol entsteht α -Dinaphthol (Dianin, B. **6**, 1252 [1873]; Merz u. Weith, B. **14**, 2345 [1881]), aus Thymol: Dithymol (Dianin, B. **15**, 1194 [1882]).

⁶⁾ E. Wertyporoch, B. **64**, 1381 [1931].

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

⁸⁾ 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. FeCl_3 /l) 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. FeCl_3 /l) 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 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° 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 ist⁹⁾.

Beim Zusatz von Benzol oder Hexaäthyl-benzol zu Äthylchlorid- bzw. Äthylbromid-Lösungen von FeCl_3 tritt unter allmählicher HCl-Entwicklung und tiefer Braunfärbung der Lösung eine Leitfähigkeits-Zunahme ein. Diese schwache Zunahme des Leitvermögens gegenüber dem hohen Wert von K bei 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 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- 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 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 AlCl_3 bzw. AlBr_3 , so daß die Ausbeuten an Alkyl-

⁹⁾ In Benzalchlorid ist 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° unter schwacher HCl-Entwicklung reagiert.

benzolen sehr gering sind. In Äthylbromid-Lösungen bilden sich aus Benzol bei Gegenwart von FeCl_3 mit etwa 3–4 % Ausbeute¹⁰⁾ (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 AlCl_3 äquivalenten FeCl_3 -Mengen systematisch untersucht. Dabei entsteht der Menge nach meistens nur halb so viel von den entsprechenden Produkten wie bei Anwendung von 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 AlCl_3 , z. B. wenn Nitrile mit Phenolen und Phenol-äthern oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff kondensiert werden¹¹⁾. Bei allen diesen Reaktionen läßt sich aus dem Nitril und HCl auch ohne ZnCl_2 eine Verbindung, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{NH}$, HCl , feststellen, die dann weiter reagiert; ohne HCl findet keine Reaktion statt. Nach eigenen, noch nicht veröffentlichten Versuchen leiten HCl -Lösungen in Acetonitril sehr stark¹²⁾. Das in Acetonitril fast unlösliche ZnCl_2 wird beim Einleiten von Salzsäuregas (trocken) aufgelöst, und die Lösung zeigt noch stärkeres Leitvermögen¹³⁾, 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. Berylliumchlorid¹⁴⁾ reagiert in Äthylbromid-Lösung mit Benzol nicht, wirkt aber auf Benzotrichlorid bei höherer Temperatur ähnlich wie AlCl_3 unter Bildung von *m*-Trichlormethyl-diphenyl-dichlor-methan¹⁵⁾. Die anderen untersuchten Metallchloride, wie

¹⁰⁾ Wegen der geringen Löslichkeit von FeCl_3 in Äthylchlorid, die etwa $\frac{1}{20}$ der Löslichkeit von AlCl_3 beträgt, sind die Ausbeuten an äthylierten Benzolen auch in demselben Verhältnis kleiner, weil die Friedel-Craftssche Reaktion von der Bildung eines leitenden Komplexes abhängig ist und nur in homogener Lösung verläuft.

¹¹⁾ 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].

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

¹³⁾ 10 cem Acetonitril wurden mit 1.4067 g ZnCl_2 versetzt und bei 0° Salzsäuregas eingeleitet; Gewichts-Zunahme 5.7 g; $K = 4.81 \times 10^{-2}$.

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

¹⁵⁾ 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 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 CaCl_2 -Röhrchen verschlossen war, wurde Äthylbromid mit Benzol und FeCl_3 (subl.) versetzt und 2 bzw. 4 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die schwach HCl abspaltende, rotbraune Flüssigkeit wurde bei 0° 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.

FeCl_3 in g	Mono- u. Di-	Tri- u. Tetra-	Hexa-	Anmerkungen
		äthyl-benzol		
1.6	0.2	—	—	—
3.2	0.9	0.8	Spur	—
4.8	2.1	2.3	0.020	hauptsächl. Monoäthyl-benzol, 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 AlCl_3 2 g FeCl_3	24 g	—	zu 50 % Di- und Triäthyl- benzole
---	------	---	--------------------------------------

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, entstehen aus Äthylbromid, FeCl_3 und Benzol in wechselnden Mengen Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylbenzole, neben Spuren von festem Hexaäthylbenzol mit dem Schmp. 127° .

Je 30 ccm Äthylbromid wurden mit 5 ccm Benzol und $\frac{1}{100}$ Mol. BeCl_2 , HgCl_2 , TiCl_3 , ZnCl_2 , ThCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 versetzt und im Bombenrohr 15 Stdn. auf 150° 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 AlCl_3 -Wirkung zu haben, wurden die üblichen Vorschriften¹⁶⁾ für die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe angewendet und äquivalente Mengen von subl. FeCl_3 (Kahlbaum) benutzt.

Diphenyl-methan: a) 47 g Benzol, mit 17 g Methylenchlorid und 33 g FeCl_3 versetzt, wurden 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser zersetzt, die Benzol-Schicht mit Na_2SO_4 getrocknet, abgedampft und destilliert. Bei 260° ging ein Öl über, das erstarrte. Roh-Ausbeute 0.9 g, umkrystallisiert 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 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 Tetrinitro-diphenylmethan vom Schmp. 172°, Ausbeute 30%¹⁷⁾), 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 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 Na_2SO_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.¹⁸⁾), 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 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.¹⁹⁾. Schmp. 111°, Misch-Schmp. 110°.

Darstellung von Ketonen.

Acetophenon: 20 g Benzol werden mit 18 g Acetylchlorid vermischt und allmählich unter Schütteln 40 g 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.²⁰⁾ 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 FeCl_3 versetzt. Der zuerst ausgefallene Krystallbrei löst sich beim Erhitzen am Rückflußkühler auf. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol extrahiert, mit

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

¹⁷⁾ mit AlCl_3 Ausbeute 78% d. Th. ¹⁸⁾ mit AlCl_3 Ausbeute 38% d. Th.

¹⁹⁾ mit AlCl_3 Ausbeute 77% d. Th. ²⁰⁾ mit AlCl_3 Ausbeute 30—37% d. Th.

Soda gewaschen und destilliert. Ausbeute 13.5 g Benzophenon = 71 % d. Th.²¹⁾ (Sdp. 304°, Schmp. und Misch-Schmp. 48°, Hydrazon: Schmp. 134°). Es bleibt 1 g höheres Kondensationsprodukt zurück. Aus der Sodalösung fallen nach dem Ansäuern 4 g Benzoesäure ans.

Benzotrichlorid und Berylliumchlorid: 10 cem Benzotrichlorid wurden mit 2 g subl. BeCl_2 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Verarbeitung wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung abgedampft und der Rest im Hochvakuum fraktioniert: $\frac{1}{2}$ g *m*-Trichlormethyl-diphenyl-dichlor-methan (Sdp._{0.09} 150—160°, Nachweis durch Überführung in *m*-Benzoyl-benzoesäure, 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 Carbid-Bildung stattfindet, ist schon lange erkannt bzw. vermutet worden¹⁾. Neuerdings haben Gluud und Mitarbeiter²⁾ auf die Existenz des Carbides Fe_2C hingewiesen. Ein Carbid gleicher Zusammensetzung haben Ruff und Goecke³⁾ aus der Löslichkeitskurve von Kohlenstoff in Eisen bei 2220° ermittelt. Hofmann und Groll⁴⁾ fanden röntgenographisch in gekohlten, eisen-haltigen Massen neben den Linien des Carbides Fe_3C die Linien eines X-Carbides, in dem sie das Carbid Fe_2C von Gluud und seinen Mitarbeitern vermuten.

Wir hatten das Thema im Rahmen unserer bisherigen Arbeiten über das Nickel⁵⁾ und Kobalt⁶⁾ verfolgt mit dem Ziel, die früheren Befunde beim Eisen⁷⁾, 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-

²¹⁾ mit AlCl_3 Ausbeute 74 % d. Th.

¹⁾ 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).

²⁾ 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.

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

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

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

⁶⁾ 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.

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