

Wir sind mit der einlässlichen Untersuchung der hier angedeuteten Reactionsverhältnisse beschäftigt und bitten daher, das betreffende Gebiet als vorbehalten anzusehen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

60. Oscar Jacobsen: Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Umkehrung der Friedel-Crafts'schen Reaktion.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor mehr als drei Jahren den Verlauf der Methylierung des Benzols bei der Behandlung mit Methylchlorid und Aluminiumchlorid untersuchte, fiel es mir auf, dass anscheinend völlig reines Mesitylen bei dieser Behandlung als nächst höher methyliertes Produkt nicht reines Isodurolo, sondern daneben auch etwas Durolo lieferte. Ich glaubte mich anfänglich zu dem Schlusse gezwungen, dass das angewandte Mesitylen aus Steinkohlentheer gewonnen und noch mit etwas Pseudocumol verunreinigt gewesen sei. Kurz darauf aber musste ich mir behufs Untersuchung der Isodurylsäuren grosse Mengen von Isodurolo durch Einwirkung von Methylchlorid und Aluminiumchlorid auf Mesitylen verschaffen. Dabei stellte sich heraus, dass auch aus dem reinsten Mesitylen neben Isodurolo stets Durolo entstand. Das Mesitylen war notorisch aus Aceton gewonnen, es erwies sich auch bei der Ueberführung in seine Sulfonsäure und deren Amid als absolut frei von Pseudocumol, es war endlich durch sorgfältigste Fraktionierung von den letzten Spuren des im Acetonmesitylen zuweilen vorkommenden Metaxylolo völlig befreit. Die Menge des entstehenden Durolo war oft eine recht erhebliche; ich habe damals aus den Produkten der Methylierung von reinem Mesitylen mehr als 80 g völlig reinen Durolo isolirt.

Diese Bildung von Durolo aus Mesitylen bei der Friedel-Crafts'schen Synthese zeigte, dass hier neben dem Aufbau des Isodurolo, als des einzig normalen nächsten Produkts der direkten Methylierung, ein Abbau, eine Ersetzung von Methyl durch Wasserstoff stattgefunden hatte, — sei es nun, dass von solchem Abbau schon das Mesitylen betroffen und aus dem Metaxylolo dann Pseudocumol und Durolo entstanden war, oder sei es, dass erst die Produkte der weiteren Methy-

lirung, Penta- und Hexamethylbenzol, durch Wiederabgabe von Methylgruppen die Bildung von Durol veranlasst hatten.

Im Allgemeinen musste also angenommen werden, das bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben den bekannten synthetischen Reaktionen, wie: $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$, auch Reaktionen der entgegengesetzten Art, wie: $C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl$, eintreten könnten.

Direkte Versuche führten sofort zur Bestätigung dieser Annahme.

Ich stellte diese Versuche in der Art an, dass ich die Benzolkohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid theils für sich, theils in einem Strom trockner Salzsäure auf verschiedene Temperaturen erhitze.

Mit den Resultaten fallen zum Theil einige Beobachtungen zusammen, welche kürzlich von Anschütz und Immendorff gemacht wurden, und die betreffende Mittheilung in dem letzten Heft dieser Berichte XVII, 2816 veranlasst mich, auch die meinige nicht weiter hinauszuschieben.

Hexamethylbenzol wurde mit seinem halben Gewicht Aluminiumchlorid im Paraffinbad auf 190—200° erhitzt. Es trat eine sehr reichliche, rasch und gleichmässig verlaufende Entwicklung von Methylchlorid ein, während ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemenge destillirte. Später wurde wesentlich nur Salzsäure entwickelt, und es hinterblieb eine braune, pechartige Masse, aus welcher sich nichts Krystallisirbares isoliren liess.

Aus dem destillirten, flüssigen Kohlenwasserstoffgemenge wurden in grosser Menge Pentamethylbenzol, Durol und Isodurol in ganz reinem Zustande gewonnen. Von den niedriger siedenden Homologen waren Benzol und Toluol nur in äusserst geringer, Xylole und Trimethylbenzole in grösserer Menge vorhanden. Von Xylolen konnte mit Sicherheit nur Metaxylole erkannt werden. Das Trimethylbenzolgemenge enthielt sowohl Pseudocumol, wie Mesitylen. Hemellithol und das noch unbekannt dritte Tetramethylbenzol vermochte ich nicht nachzuweisen.

Bald nach meinen ersten hier beschriebenen Versuchen erfuhr ich durch das Referat in diesen Berichten (1882, XV, S. 1451; vgl. Journ. chem. soc. 1882, I, p. 115), dass die Entstehung von Durol und anderen Homologen beim Erhitzen von Hexamethylbenzol mit Aluminiumchlorid auch von Friedel und Crafts beobachtet worden war, denen somit für die Beobachtung derartiger Vorgänge die Priorität zukommt.

Viel leichter und vollständiger findet die Abspaltung der Methylgruppen aus dem Hexamethylbenzol statt, wenn dieses mit etwas Aluminiumchlorid (etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichts) in einem Strom trocknen Salzsäuregases bis nahe über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Unter Anwendung eines langhalsigen Kolbens, in welchem sich die höher

siedenden Produkte theilweise wieder condensirten, erhielt ich so auch Benzol und Toluol in erheblicher Menge.

Pentamethylbenzol und Durol verhielten sich bei beiden Formen des Versuchs durchaus wie das Hexamethylbenzol. Durch Erhitzen mit etwas Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 130—140° wurde unter Entwicklung von Methylchlorid ein schneller Abbau zu den niedriger methylirten Benzolen erreicht. In dem braunen, pechartigen Rückstand war kein Hexamethylbenzol vorhanden.

Der niedrige Schmelzpunkt des Pentamethylbenzols erlaubte, mit diesem die betreffenden Versuche auch in niederer Temperatur zu wiederholen. 16 g völlig reines Pentamethylbenzol wurden mit 8 g Aluminiumchlorid 14 Tage lang auf 50—55° erwärmt. Der Kolben war während dieser Zeit durch ein erweitertes, in Quecksilber tauchendes Rohr abgeschlossen. Durch einen Oxydationsprocess, den ich noch nicht weiter verfolgt habe, wurde der Sauerstoff aus der im Kolben enthaltenen Luft vollständig absorbiert. Methylchlorid liess sich nicht erkennen. Das aus der entstandenen halbflüssigen, bräunlichen Masse durch Wasser abgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge enthielt geringe Mengen von Isodurolo. Durol und niedriger siedende Homologe konnten nicht nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Pentamethylbenzols war unverändert geblieben. Beigemengt war ihm aber etwas Hexamethylbenzol, von welchem ein Theil in fast reinem Zustande isolirt werden konnte.

Der Destillationsrückstand enthielt ausserdem zwei feste Körper, deren Menge für ihre völlige Reinigung und weitere Untersuchung nicht ausreichte. Der eine war amorph, schmolz bei 250° und war sowohl in Alkohol, wie in einem kalten Gemisch von Alkohol und Toluol fast unlöslich. Der zweite, in diesem Gemisch löslichere, körnig krystallinische Körper schmolz bei 150—155°.

Bei einem weiteren Versuch wurden 20 g Pentamethylbenzol mit 5 g Aluminiumchlorid in zugeschmolzenen, weiten Glasröhren, welche im Uebrigen mit trockenem Salzsäuregas gefüllt waren, vier Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Neben dem unveränderten Pentamethylbenzol war dann Hexamethylbenzol und in grösserer Menge als nach dem vorigen Versuch Isodurolo, sowie etwas Durol vorhanden. Endlich war wieder eine geringe Quantität des oben erwähnten, gegen 250° schmelzenden Körpers gebildet.

Pseudocumol. 200 g Pseudocumol wurden mit 5 g Aluminiumchlorid bis nahe zum Sieden erhitzt. Die sofort beginnende Entwicklung von Salzsäure und Methylchlorid liess bei dieser geringen Menge des Aluminiumchlorids bald nach, begann aber wieder, wenn von Neuem Aluminiumchlorid zugesetzt wurde. Nach einem Gesamtverbrauch von 25 g wurde die Hitze soweit gesteigert, dass allmählich etwa ein Drittel der Flüssigkeit durch den kurzen Rückflusskühler

hindurch destillirte. Die Untersuchung des Destillats und des Rückstands zeigte, dass ausser unverändertem Pseudocumol vorhanden waren: Benzol, Toluol, Xylol, Durol, Isodurolo und anscheinend eine Spur Pentamethylbenzol. Soweit nach Wägung der noch nicht völlig gereinigten Kohlenwasserstoffe eine ungefähre Schätzung möglich war, betrug das Toluol incl. der nur sehr geringen Menge Benzol weniger als 10 g, das Xylolgemenge 50—55 g, das Durol gegen 20 g und das Isodurolo etwa 10 g. Ausserdem blieb, wie in allen Fällen, beim Fraktioniren eine braune, pechartige Masse zurück.

Das erwähnte Xylolgemenge bestand im Wesentlichen aus Metaxylol. Es enthielt ausserdem Paraxylol in immerhin so merklicher Menge, dass ein Theil desselben in reiner, fester Form isolirt werden konnte. Dagegen war keine erkennbare Spur von Orthoxylol vorhanden.

Ein zweiter Versuch wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt: 100 g Pseudocumol wurden mit 10 g Aluminiumchlorid in einer Glasstöpselflasche unter sehr häufigem Umschütteln 8 Wochen lang bei 15—25° stehen gelassen. Das durch Wasser abgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge enthielt nur äusserst geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen, die unter 160° siedeten; dagegen liess sich Durol in genügender Menge abscheiden, um eine völlige Reinigung und sichere Erkennung desselben zu ermöglichen.

Endlich wurden 250 g Pseudocumol und 20 g Aluminiumchlorid in einem auf 150—160° erhitzten Paraffinbad der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas ausgesetzt. Der Apparat war so eingerichtet, dass die entweichenden Dämpfe zunächst einen geräumigen, durch Wasserdampf auf 100° gehaltenen Rückflusskühler, dann einen abwärts gerichteten Kühler mit Eiswasser zu passiren hatten, und dass die nicht condensirten Gase endlich über Wasser aufgefangen werden konnten. Schon bei 130—140° begannen mit dem Salzsäuregas, mit welchem der Apparat anfänglich ganz gefüllt worden war, erhebliche Mengen von Methylchlorid aufzutreten. (Das wiederholt mit wenig Wasser gewaschene Gas brannte mit intensiv grün gesäumter Flamme. Es wurde durch Abkühlung auf -10° nicht verdichtet, war in kaltem Wasser mässig leicht, in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Sein durch Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit ermitteltes specifisches Gewicht betrug 25.4 gegen Wasserstoff = 1, so dass sich das Molekulargewicht zu 50.8 statt 50.5 berechnete.)

Nach 6 Stunden wurde die Operation unterbrochen. Die Untersuchung des 85 g betragenden Destillats, sowie des aus dem Rückstand abgeschiedenen Kohlenwasserstoffgemenges ergab folgendes: Die Menge des entstandenen Benzols betrug etwa 5 g. Von Toluol, dessen Vorhandensein auch durch die Untersuchung seines Sulfamids bestätigt wurde, mochten gegen 20 g entstanden sein. Das Xylol machte 65—70 g aus, und zwar war es reines Metaxylol. In diesem Falle war also

nicht nur kein Orthoxylo, sondern auch keine erkennbare Menge von Paraxylo gebildet ¹⁾. Von Trimethylbenzolen war ausser unverändertem, resp. regeneriertem Pseudocumol (gegen 70 g) auch Mesitylen (8—10 g) vorhanden, dagegen kein Hemellithol. Pseudocumol und Mesitylen wurden in Form ihrer Sulfamide von einander getrennt. Das ursprüngliche Pseudocumol war selbstverständlich vorher auf demselben Wege sorgfältigst auf eine etwaige Verunreinigung mit Mesitylen geprüft. An Tetramethylbenzolen endlich waren mindestens 20 g Durol gebildet, von welchem ich fast 15 g in ganz reinem Zustande darstellte, und ausserdem etwa 8 g Isodurol, welches als fast reines isodurolschwefelsaures Baryum gewogen und schliesslich in das charakteristische, bei 118° schmelzende Sulfamid übergeführt wurde. Penta- und Hexamethylbenzol waren nicht vorhanden.

Mesitylen. 100 g Mesitylen wurden mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und in ganz derselben Weise, wie bei dem vorigen Versuch das Pseudocumol, bei 150—160° mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Während der vierstündigen Dauer des Versuchs entwickelte sich in langsamem, regelmässigem Strom Methylchlorid. Das spezifische Gewicht des letzteren wurde = 24.6 und 24.8 gefunden gegen Wasserstoff = 1. Durch die Fraktionierung des Destillats wurden kleine Mengen von Benzol und Toluol gewonnen. In grösserer Menge war Xylo, und zwar soweit ich zu constatiren vermochte, ausschliesslich Metaxylo entstanden. Der Hauptmenge nach bestand das Destillat und der Rückstand aus unverändertem Mesitylen. Dies Mesitylen enthielt aber jetzt zweifellose Spuren von Pseudocumol, von dem es ursprünglich völlig frei gewesen war. Von höher methylierten Kohlenwasserstoffen waren Isodurol (etwa 16 g) und Durol (gegen 5 g) vorhanden, dagegen kein Penta- und kein Hexamethylbenzol.

Metaxylo. Chemisch reines Metaxylo (100 g) wurde mit einem Fünftel seines Gewichts an Aluminiumchlorid vier Stunden lang am

¹⁾ Die Thatsache, dass durch Abbau des Pseudocumols nicht Orthoxylo, sondern entweder nur Metaxylo mit etwas Paraxylo entstand, schien nachträglich eine Erklärung dafür zu liefern, dass Ador und Rilliet (diese Berichte XI, 1627; XII, 329) durch die Friedel-Crafts'sche Synthese aus Toluol Metaxylo mit etwas Paraxylo erhielten, während mir diese Reaktion vorwiegend Orthoxylo lieferte (diese Berichte XIV, 2624). Es schien möglich, dass letzteres durch direkten Aufbau, dass dagegen das Metaxylo von Ador und Rilliet wesentlich durch Wiederabbau von vorher schon höher methylierten Kohlenwasserstoffen entstanden war. Ich muss indess bemerken, dass ich bei später wiederholten Versuchen mehrfach, ganz wie Ador und Rilliet, Metaxylo als Hauptprodukt erhielt, und zwar auch in Fällen, wo ich der obigen Annahme gemäss eine vorgängige weitere Methylierung möglichst zu vermeiden suchte. Jedenfalls wird also die Natur der entstehenden Xylole noch von anderen Versuchsbedingungen beeinflusst.

er im Sieden erhalten. Unter langsamer Entwicklung von Methylchlorid entstand etwas Benzol, in reichlicherer Menge Toluol, ferner Pseudocumol, Mesitylen und etwas Durol. Isodurolo vermochte ich nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Ebenso wenig gelang es mir, in dem wiedergewonnenen Xylol die Anwesenheit von Ortho- oder Paraxylol zu constatiren.

Um zu erfahren, ob das Metaxylol, ähnlich wie ich es beim Pseudocumol gefunden hatte, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Aluminiumchlorid verändert werde, schmolz ich 50 g des reinen Kohlenwasserstoffs mit 5 g Aluminiumchlorid in einen Kolben ein, den ich unter häufigem Umschütteln 8 Wochen lang bei 0—20° stehen liess. Weder bei dieser Anordnung des Versuchs, noch in einem zweiten Falle, wo ich einen grossen, mit Salzsäuregas gefüllten Kolben anwandte, wurden Spuren von Homologen oder Isomeren gebildet.

Die Resultate der hier beschriebenen und einiger ähnlicher Versuche glaube ich in folgende Sätze zusammenfassen zu dürfen:

Durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf methylierte Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können die Methylgruppen als Methylchlorid abgespalten, die Kohlenwasserstoffe also zu ihren niederen Homologen abgebaut werden.

Da aus Aluminiumchlorid und jenen Kohlenwasserstoffen schon Salzsäure entsteht, so tritt jene Reaction, wenn auch weniger leicht und vollständig, ebenfalls ein, wenn nur Aluminiumchlorid und die Kohlenwasserstoffe bei geeigneter Temperatur auf einander wirken.

Das bei jener Reaction entstehende Methylchlorid wird zum Theil zu gleichzeitiger weiterer Methylierung der Kohlenwasserstoffe verwendet. Die höher methylierten Kohlenwasserstoffe können dann wieder einen theilweisen Abbau erleiden, so dass indirekt aus den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen auch solche Homologe (wie z. B. Durol aus Mesitylen) erhalten werden können, welche sich nicht durch einfache Einführung von Methylgruppen von ihnen ableiten lassen. Auf demselben Wege kann ein mehrfach methyliertes Benzol zum Theil in ein damit isomeres, z. B. Mesitylen in Pseudocumol, übergeführt werden.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid, oder von Salzsäure oder Methylchlorid und Aluminiumchlorid auf die methylierten Benzole werden also gleichzeitig Methylgruppen abgespalten und eingeführt, bis zu einem Gleichgewichtszustand, der selbstverständlich von den verschiedensten Bedingungen abhängig sein wird.

Im Allgemeinen ist für die Abspaltung der Methylgruppen durch Salzsäure eine höhere Temperatur günstig, als für die Einführung derselben mittelst Methylchlorid.

Die höher methylierten Benzole sind im Allgemeinen dem Abbau leichter zugänglich, als ihre niederen Homologen.

Bei allen derartigen Reaktionen entstehen neben siedende oder nicht mehr unverändert flüchtige Condensate. Sie bleiben bei der Destillation als braune, amorphe oder harzige Massen zurück, aus denen sich in einigen Fällen durch Lösen in Toluol, Fällen durch Alkohol u. s. w. farblose oder gelbliche, feste Kohlenwasserstoffe von hohem Schmelzpunkt isoliren lassen. Einen Fingerzeig für die Deutung derselben giebt bisher nur die von Anschütz und Immendorff gemachte Beobachtung, dass aus siedendem Toluol und Aluminiumchlorid in geringer Menge ein Dimethylanthracen entsteht.

Meine nächste Mittheilung soll sich auf den Abbau der Benzolkohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten beziehen. Es mag schon jetzt erwähnt sein, dass sich bei diesen der Abbau mit besonderer Leichtigkeit vollzieht. So genügte z. B. ein sechsständiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 130° , um aus 100 g Aethylbenzol 36 g fast ganz reines, noch unter 0° erstarrendes Benzol zu erhalten.

61. W. Spring: Beitrag zur Kenntniss der Massenwirkung.
(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr A. Potilitzin hat in diesen Berichten (XVII, S. 1308) eine höchst interessante Abhandlung über die Verdrängung des Chlors durch das Brom veröffentlicht. Auch werden in dieser Arbeit, welche als Ergänzung einer schon vor drei Jahren erschienenen zu betrachten ist, die von einer Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen einer kritischen Prüfung unterworfen.

Ich hatte mich im Jahre 1879 mit demselben Gegenstand beschäftigt. Leider boten mir die Localverhältnisse des chemischen Laboratoriums der hiesigen Universität beim Arbeiten solche Schwierigkeiten, dass ich die begonnene Arbeit provisorisch hatte aufgeben müssen.

Dennoch glaube ich, dass die damals von mir erhaltenen Resultate durch das Erscheinen der Abhandlung des Herrn Potilitzin an Actualität gewonnen haben und dass die Veröffentlichung derselben meinen geehrten Fachgenossen, insbesondere Herrn Potilitzin von Nutzen sein könnte.

Es sind im folgenden nur die beobachteten Thatsachen ohne etwaige theoretische Betrachtungen zusammengestellt.