

So wird man in dem von Anschütz¹⁾ in Gemeinschaft mit Eltzbacher und J. Klein entdeckten merkwürdigem Falle des Tetraphenyläthans lieber die gewohnte Annahme einmaliger Umlagerungen labiler Atomgruppierungen beibehalten.

Ich bin mir wohl bewusst, dass andere das Gebiet der Hypothesen, welche den Gegenstand dieser Betrachtungen bildeten, vielleicht noch weiter einschränken möchten. Jedenfalls aber glaube ich, dass dieselben discutirbar sind. Die Aufhellung des Dunkels, in welches noch so manche Erscheinung gehüllt ist, die Entscheidung sich aufdrängender Fragen, welche anzudeuten mich hier zu weit geführt hätte, muss zukünftigen experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Bonn a./Rh., 8. März 1885.

132. R. Anschütz und H. Immendorff: Uebertragung der Seltenketten bei mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorid.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. März.)

Die kürzlich erschienene Abhandlung von Jacobsen²⁾ über den »Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Umkehrung der Friedel-Crafts'schen Reaktion« lässt es uns zweckmässig erscheinen, unsere früheren kurzen Mittheilungen, die nur einen Theil unserer Versuchsergebnisse enthielten, etwas zu vervollständigen. Wir entnehmen die nachfolgenden Thatsachen der bereits vor einiger Zeit eingereichten Inauguraldissertation des einen von uns (Immendorff).

Wir wir in unserer ersten Mittheilung³⁾ erwähnten, ist die Abspaltung von Alkyl- und Phenylresten aus polyalkylylirten, beziehungsweise polyphenylirten Kohlenwasserstoffen durch Aluminiumchlorid schon früher beobachtet worden⁴⁾. Jacobsen hat neuerdings den

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1435, 2377; XVII, 1039.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 338.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2816.

⁴⁾ Vergl. in dem vor einigen Tagen zur Ausgabe gelangten Werk: »Report of the fifty-third meeting of the british association for the advancement of science held at Southport in September 1883« pag. 468 die Abhandlung:

Abbau der methylieren Benzole untersucht und gezeigt, dass dieser Abbau erleichtert wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die Reaktionsflüssigkeit¹⁾. Wir haben unseres Wissens zuerst mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf einen methylieren oder äthylieren Benzolkohlenwasserstoff neben dem Abbau durch Abspaltung der Seitenketten auch ein Aufbau durch Anlagerung der abgespaltenen Seitenketten stattfindet oder, wie wir uns ausdrückten, eine direkte Uebertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs. Diese Beobachtung erhielt durch Jacobsen's Versuche eine Bestätigung, der bei dem Abbau methylierer Benzolkohlenwasserstoffe wie wir einen gleichzeitigen Aufbau constatirt.

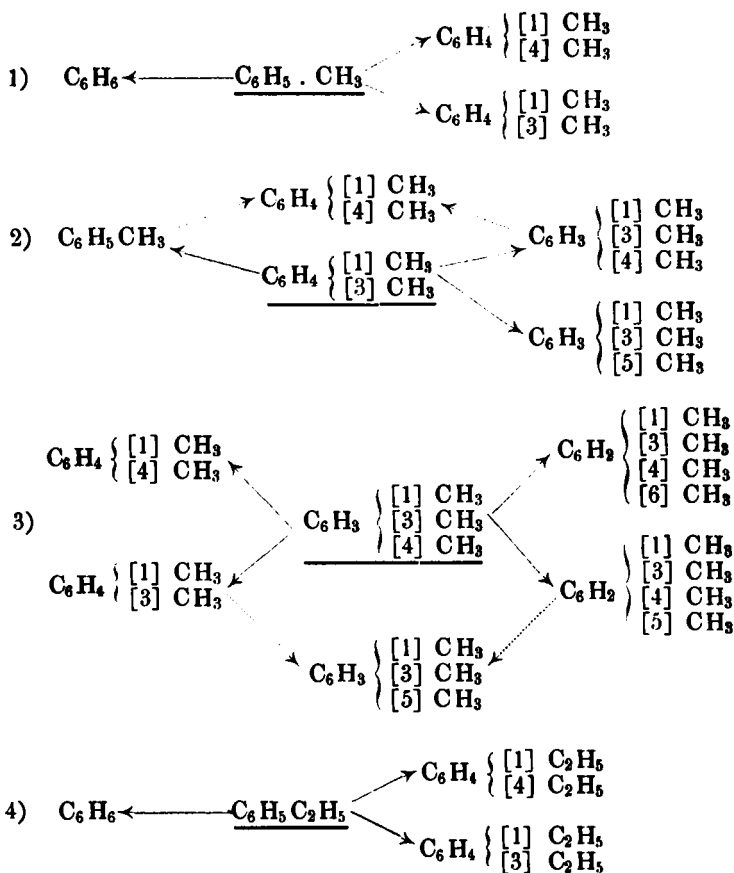
Wir haben eine grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt, die zwar keineswegs den Gegenstand erschöpfend behandeln, aber doch schon ausreichen, um ein Gesamtbild zu geben, das zeigt, in welcher Art sich die Uebertragung der Seitenketten mittelst Aluminiumchlorid vollzieht.

Wir untersuchten genau die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol, *m*-Xylol, Pseudocumol und Aethylbenzol, flüchtig die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphercymol. Alle Kohlenwasserstoffe wurden im höchsten und völliger Reinheit angewendet, von dem wir uns vorher überzeugten. Einen klaren Einblick gewinnt man in diese Uebertragungsreaktionen, wenn man die nachstehenden vier Schemata verfolgt, welche das Resultat der Wirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol, *m*-Xylol, Pseudocumol und Aethylbenzol versinnlichen. Die Formel des Ausgangskörpers steht in der mittleren Verticalreihe und ist unterstrichen:

»On the decomposing action that Chloride of Aluminium exerts on Hydrocarbons by Professors C. Friedel and J. M. Crafts«, auf welche Hr. Geheimrath Kekulé die Güte hatte, mich aufmerksam zu machen. Friedel und Crafts haben nicht nur Diphenylmethan und Triphenylmethan mittelst Aluminiumchlorid abgebaut, sowie Naphtalin und Benzol bei hoher Reaktions-temperatur zersplittert, wobei Naphtalin: Benzol und Naphtalinhydrüre, das Benzol: Diphenyl, Toluol und Aethylbenzol ergab, sondern auch, was uns hier besonders interessirt, Hexamethylbenzol in die beiden Durole, Durol in Xylol und Trimethylbenzole umgewandelt.

Anschütz.

¹⁾ Vergl. Gustavson, diese Berichte XIV, 2619: »Zersplittierung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.



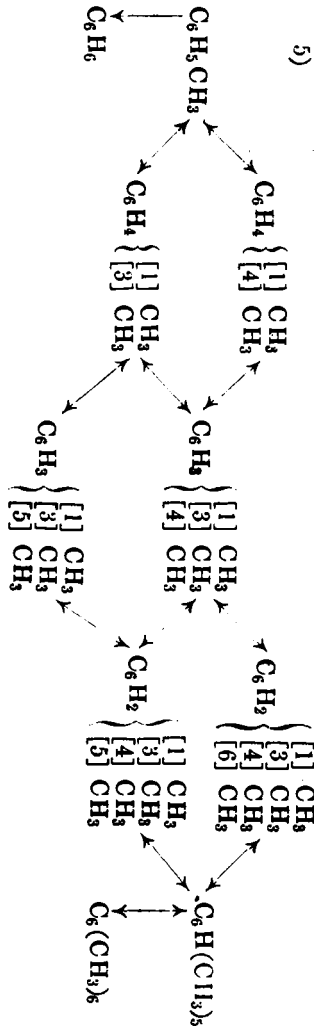
Aus Schema 1) geht hervor, dass Toluol einerseits Benzol, andererseits *p*-Xylol (1, 4) und *m*-Xylol (1, 3) liefert, letzteres entsteht in weit überwiegender Menge.

m-Xylol (1, 3) ergibt einerseits Toluol und Benzol, andererseits *p*-Xylol (1, 4), Pseudocumol (1, 3, 4), Mesitylen (1, 3, 5), Durol (1, 3, 4, 6) und Isodurol (1, 3, 4, 5). Im Schema 2) ist das Benzol weggelassen, dessen Bildung nach Schema 1) selbstverständlich ist. Ebenso fehlt in Schema 2) das Durol (1, 3, 4, 6) und das Isodurol (1, 3, 4, 5), deren Bildung durch Schema 3) ihre Erklärung findet. *o*-Xylol (1, 2) vermochten wir trotz aller Bemühungen nicht nachzuweisen. Das *p*-Xylol (1, 4) entsteht sicher nicht aus dem *m*-Xylol direkt, sondern indirekt entweder aus Toluol durch Aufbau oder aus Pseudocumol (1, 3, 4) durch Abbau, was durch die gestrichelten Linien versinnlicht wird.

Pseudocumol (1, 3, 4) liefert genau dieselben Kohlenwasserstoffe wie *m*-Xylol (1, 3), nur in anderen Mengenverhältnissen. In Schema 3) ist Benzol und Toluol weggelassen. Das Mesitylen (1, 3, 5) wird ebensowenig sich direkt aus Pseudocumol (1, 3, 4) bilden wie das *p*-Xylol (1, 4) aus *m*-Xylol (1, 3), sondern entweder aus *m*-Xylol (1, 3) durch Aufbau oder aus Isodurol (1, 3, 4, 5) durch Abbau. Das Verständniss der Bildung von Durol (1, 3, 4, 6) und Isodurol (1, 3, 4, 5) aus Pseudocumol (1, 3, 4) bietet keinerlei Schwierigkeiten. Die geringe Menge höher als die Durole siedender Reaktionsprodukte haben wir nicht untersucht.

Denkt man sich also das Reaktionsschema 2) durch Benzol, Durol und Isodurol vervollständigt, so ist es identisch mit dem durch Benzol und Toluol vervollständigten Reaktionsschema 3). Bei einer solchen Aluminiumchloridreaktion ist die Natur der Endprodukte ausser von der Beschaffenheit und Menge des Aluminiumchlorids abhängig von der Reaktionszeit und besonders von der Reaktionstemperatur. Es ist daher keinem Zweifel unterworfen, dass man, von Toluol ausgehend, nicht nur Benzol, Isoxylol und *p*-Xylol wird erhalten können, sondern auch Pseudocumol, Mesitylen, Durol und Isodurol, wenn man nur das als Hauptprodukt entstehende Isoxylol den Bedingungen aussetzt, unter denen es die vier genannten Körper liefert, also zum Beispiel durch Abdestilliren von Benzol und unverändertem Toluol die Reaktionstemperatur erhöht. Man würde so dazu kommen für Toluol, *m*-Xylol und Pseudocumol dasselbe Reaktionsschema aufzustellen, d. h. das vervollständigte Reaktionsschema 3) repräsentirt die Art und Weise, in welcher das Aluminiumchlorid allein die Uebertragung der Methylgruppen bei Toluol, *m*-Xylol und Pseudocumol bewirkt.

Man kann noch weitergehen und wird wohl nicht fehlgreifen, wenn man behauptet, das vervollständigte Reaktionsschema 3) repräsentirt auch die Wirkung des Aluminiumchlorid auf *p*-Xylol und Mesitylen. Fügt man dem Reaktionsschema 3) noch Penta- und Hexamethylbenzol hinzu, so versinnlicht es, wie das Reaktionsschema 5) zeigt, nicht allein die Uebertragung, sondern auch die Abspaltung der Methylgruppen, je nachdem man die nach links oder die nach rechts weisenden Pfeile verfolgt:



Die unter den Reaktionsprodukten fehlenden oder vielleicht nur in ausserordentlich kleinen Mengen vorhandenen Kohlenwasserstoffe, 1, 2-Dimethylbenzol, 1, 2, 3-Trimethylbenzol, 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol haben die benachbarte Stellung der Methylgruppen gemeinsam. Versuche über das Verhalten des *o*-Xylols gegen Aluminiumchlorid werden wohl zeigen, warum sich diese Kohlenwasserstoffe nicht bilden.

Aethylbenzol liefert, wie Schema 4) veranschaulicht, neben Benzol vorzugsweise *p*-Diäthylbenzol, weniger *m*-Diäthylbenzol, während

Toluol neben Benzol vorzugsweise *m*-Dimethylbenzol und wenig *p*-Dimethylbenzol ergibt.

Gustavson's Versuche¹⁾ haben bereits gezeigt, dass Cumol, Cymol, Isobutylbenzol sehr leicht durch aluminiumbromidhaltiges Brom ihre Seitenketten abspalten, dasselbe beobachteten wir bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cymol. Es war leicht eine grössere Menge von Toluol aus den Einwirkungsprodukten von Aluminiumchlorid auf Cymol zu isoliren, sowie die Entwicklung eines mit leuchtender, nicht grünesäumter Flamme brennenden Gases nachzuweisen. Allein, während bei den anderen von uns studirten Reaktionen nur wenig, bei höherem Erhitzen verkohlende, hochmolekulare Condensationsprodukte sich bildeten, ergab das Cymol recht beträchtliche Mengen eines solchen Rückstandes.

Die Versuche über die unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids sich vollziehende direkte Uebertragung von Methyl- und Aethylgruppen werden nach verschiedenen Richtungen im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt.

Bonn, den 4. März.

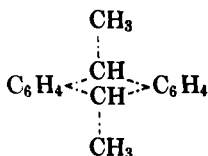
133. R. Anschütz und E. Bomig: Ueber die Produkte der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Benzol, oder Toluol, oder *m*-Xylol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. März.)

I. Dimethylantracenenhydrür.

Der Eine von uns hatte vor Jahresfrist gemeinschaftlich mit Hrn. Angelbis²⁾ constatirt, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenbromid oder Aethylidenchlorid und Benzol neben unsymmetrischem Diphenyläthan ein fester Kohlenwasserstoff entsteht, den wir für Dimethylantracenenhydrür ansahen gemäss der Formel:



constituirt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1102; XI, 1251.

²⁾ Diese Berichte XVII, 166.