

379. Costin D. Nenitzescu und Alexander Drăgan:
Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *n*-Hexan und
***n*-Heptan, allein und in Gegenwart von Halogenderivaten. Eine**
Überführung von Paraffin- in Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffe¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 7. November 1933.)

Wie schon Friedel und Gorgeu²⁾ feststellten, zerfällt das *n*-Hexan beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid teilweise in Pentan und wahrscheinlich auch in Butan, wobei außerdem hochsiedende, ungesättigte, undefinierte Kohlenwasserstoff-Gemische entstehen. Diese Reaktion bildete den Ausgangspunkt eines im großen Maßstabe angewandten technischen Verfahrens zur Verkrackung von hochsiedenden Erdöl-Fractionen bei tiefer Temperatur, welche dabei in niedrigsiedende wertvollere Anteile zerfallen³⁾. Die erhaltenen Benzine unterscheiden sich von den auf thermischem Wege gewonnenen Benzinen dadurch, daß sie vollständig gesättigt sind und somit den natürlichen Benzinen sehr nahe stehen.

Die technische Seite des Verfahrens wurde in der letzten Zeit gut ausgebaut⁴⁾; dagegen finden sich in der Literatur nur wenig Arbeiten, welche von einheitlichen Materialien ausgehen und einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion gestatten. Grignard und Stratford⁵⁾ untersuchten die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf einige Homologe des Cyclohexans und auf die folgenden Glieder der aliphatischen Reihe: *n*-Octan, Diisobutyl, *n*-Decan, Diisoamyl und Heptadecan. Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist die Beobachtung zu verzeichnen, daß alle diese Kohlenwasserstoffe eine ausgesprochene Tendenz besitzen, in *n*-Butan zu zerfallen. Der dazu nötige Wasserstoff stammt von Kohlenwasserstoff-Molekeln, welche in hochsiedende, undefinierte, polymerisierte Olefine übergehen. Die höheren Homologen des Cyclohexans zerfallen in ähnlicher Weise und erleiden teilweise auch eine Isomerisation zu polymerisierten Cyclohexanen. Bei der Behandlung von *n*-Nonan mit Aluminiumchlorid erzielte später M. V. Cox⁶⁾ ein ähnliches Ergebnis wie die oben genannten Autoren bei den höheren Paraffinen. In diesem Zusammenhang seien noch die Arbeiten von Steinkopf⁷⁾, welcher Terpentinöl, sowie von Zelinsky und Mitarbeitern⁸⁾, welche Cholesterin, Harzsäuren und Betulin der zerstörenden Destillation mit Aluminiumchlorid unterworfen, erwähnt, wobei sie erdöl-ähnliche Kohlenwasserstoff-Gemische erhielten.

Vor kurzem berichtete der eine von uns mit Cantuniari⁹⁾ über die isomerisierende Wirkung des Aluminiumchlorids auf einfache alicyclische Kohlenwasserstoffe, welche zu Gleichgewichten zwischen Gliedern der Cyclopentan- und der Cyclohexan-Reihe führt, z. B. zwischen Cyclohexan und

¹⁾ 8. Mitteil. über durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 592 [1898].

³⁾ A. M. Mc. Afee, Journ. industr. engin. Chem. **7**, 737 [1915]; Pictet u. Lercynska, Bull. Soc. chim. France [4] **19**, 326 [1916]; Zelinsky, C. **1923**, IV 476, **1926**, I 73; Groggins, Journ. industr. engin. Chem. **23**, 152 [1931].

⁴⁾ Kränzlein, Aluminiumchlorid in d. Organ. Chemie [1932], S. 109.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 2149 [1924]; C. **1924**, II 834; Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 931 [1924].

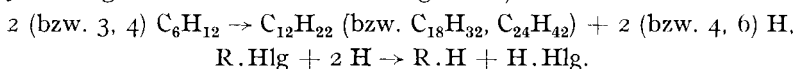
⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1549 [1925].

⁷⁾ B. **47**, 411 [1914].

⁸⁾ B. **60**, 1793 [1927], **61**, 1291 [1928].

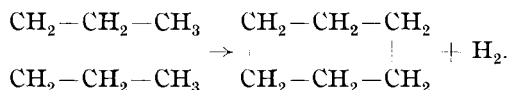
⁹⁾ B. **66**, 1097 [1933].

Methyl-cyclopentan. Befinden sich im Reaktionsgemisch neben Cyclohexan und Aluminiumchlorid auch Acceptoren für Wasserstoff, und zwar am besten Halogenderivate, so tritt neben der Isomerisation folgende Hydrierungs-Dehydrierungs-Reaktion in den Vordergrund¹⁰⁾:



Die Erweiterung dieser Umsetzungen auf normale Paraffine war der Zweck vorliegender Arbeit. Vorversuche¹⁰⁾ zeigten, daß bei den Paraffinen die Verhältnisse weniger durchsichtig sind als bei den Cycloparaffinen, weil hier sowohl für die Isomerisation wie für die Dehydrierung bedeutend mehr Möglichkeiten vorhanden sind. Komplizierend tritt noch der Umstand hinzu, daß die Kohlenstoffkette der Paraffine leichter als die der Cycloparaffine¹¹⁾ durch naszierenden Wasserstoff gesprengt wird. Mit anderen Worten: es war zu erwarten, daß neben den Isomerisationen und den Hydrierungs-Dehydrierungs-Erscheinungen auch eine Verkrackung im oben angegebenen Sinne eintreten würde. Die Versuche zeigten, daß alle drei erwarteten Vorgänge: Isomerisation, dehydrierende Kondensation zu höheren Kohlenwasserstoffen und Spaltung der Kette zu niedrigeren Paraffinen tatsächlich eintreten. Daneben wurde aber auch noch ein vierter, unerwarteter Vorgang beobachtet: die dehydrierende Cyclisierung der Paraffine zu Mono- und bicyclischen Cycloparaffinen.

Am einfachsten verläuft die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf *n*-Hexan in der Siedehitze (68–69°). Es entwickeln sich keine oder nur sehr wenige brennbare Gase, und das Aluminiumchlorid (sowohl frisch sublimiertes als auch wasserhaltiges) verflüssigt sich nicht, sondern bleibt äußerlich unverändert. Der größte Teil des Hexans wird in ein niedriger siedendes Isomeres verwandelt, wahrscheinlich 2- oder 3-Methylpentan oder ein Gemisch beider. Als Hydrierungs-Produkt tritt Pentan auf, während als einziges Dehydrierungs-Produkt Cyclohexan einwandfrei identifiziert wurde:



Höher als Cyclohexan (80°) siedende Körper entstehen nicht. Die sich bildende Cyclohexan-Menge hängt wohl von der Reaktions-Dauer ab.

Bei der Behandlung des Cyclohexans mit Aluminiumchlorid in Gegenwart eines Halogenderivats (Acetylchlorid) wurden die gleichen Pentan-, Hexan-, und Cyclohexan-Fractionen erhalten wie in Abwesenheit des Halogenderivats und ungefähr in selben Mengen-Verhältnis. Außerdem entstehen auch höhersiedende, benzin-artige Fractionen, welche bis 248° übergehen und vollkommen gesättigt sind, jedoch durchweg wasserstoffärmer als die bei derselben Temperatur siedenden Paraffine. Die Fractionen zwischen 100–140° haben die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$, enthalten also einen

¹⁰⁾ Nenitzescu u. Ionescu, A. 491, 201 [1931].

¹¹⁾ Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyclohexan (Nenitzescu u. Cantuniaru, l. c.) wurden geringe Mengen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs beobachtet, welcher wahrscheinlich die Konstitution des *n*-Hexans oder eines Isohexans besitzt.

einzigem Ring. In der Fraktion 120–125⁰ konnte das Vorhandensein von 1,3-Dimethyl-cyclohexan wahrscheinlich gemacht werden.

Die um und über 200⁰ siedenden Fraktionen sind bicyclische Cyclo-paraffine der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} , unter welchen Körper von der Formel $C_{12}H_{22}$ reichlich vertreten sind.

Das Heptan ist empfindlicher gegen Aluminiumchlorid als das Hexan. Bei diesem Körper tritt ferner ein deutlicher Unterschied in der Wirkung des wasser-freien und des durch Wasser-Zusatz veränderten Aluminiumchlorids zutage. Schon äußerlich bleibt das wasser-freie Aluminiumchlorid auch nach langem Kochen fest und pulverförmig, während sich das wasser-haltige rasch zu einer braunen, unteren Schicht verflüssigt. Mit wasser-freiem Aluminiumchlorid entstehen nur gesättigte Produkte, dagegen liefert das wasser-haltige Aluminiumchlorid, neben denselben gesättigten Produkten, auch erhebliche Mengen an das Aluminiumchlorid als untere Schicht gebundener polymerisierter Olefine.

In Gegenwart von wasser-haltigem Aluminiumchlorid liefert das Heptan bedeutend mehr gasförmige Spaltprodukte, Propan und Isobutan, als bei Verwendung von wasser-freiem. Bei ungenügendem Wasser-Zusatz kommt nach einiger Zeit die Gasentwicklung zum Stillstand; sie beginnt aber von neuem sehr heftig, sobald Wasser nachgegossen wird. Das Wasser bewirkt also eine Erhöhung der hydrierenden Wirkung des Aluminiumchlorids, eine Beobachtung, die auch bei der Behandlung von Cyclohexan mit Säurechloriden als Acceptoren für Wasserstoff gemacht wurde¹²⁾.

Auch beim Heptan bilden sich niedriger und höher als das Ausgangsmaterial siedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Erstere sind ausschließlich Paraffine, und zwar wurden isoliert: Propan (Methan und Äthan entstehen nicht), Isobutan (kein *n*-Butan), eine Pentan- und eine Hexan-Fraktion. Letztere ist sehr ähnlich derjenigen, die aus Hexan durch Isomerisation gewonnen wurde; sie besteht also aus 2- oder 3-Methyl-pentan. Ein großer Anteil des angewandten Heptans findet sich als Isoheptane vom Sdp. 87–93⁰ wieder.

Die höher als Heptan (99⁰) siedenden Fraktionen sind Cyclo-paraffine, und zwar die niedriger siedenden monocyclische, darunter 1,3-Dimethyl-cyclohexan; die höhersiedenden sind bicyclische, und zwar in großer Menge Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{14}H_{26}(C_nH_{2n-2})$. Es ist wohl anzunehmen, daß sich diese Körper aus primär entstandenen Paraffinen der C_{14} -Reihe durch Cyclisierung bilden. Die monocyclischen Kohlenwasserstoffe dürften aus den Körpern der C_{14} -Reihe durch hydrierende Spaltung und Isomerisation entstanden sein.

Die untere Schicht, welche bei Gegenwart von wasser-haltigem Aluminiumchlorid entsteht, wurde mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf in einen flüchtigen und in einem nicht-flüchtigen Anteil getrennt. Ersterer enthält geringe Mengen eines gegen 100⁰ siedenden Olefins, wahrscheinlich ein Hepten oder ein Methyl-cyclohexen, welches aber wegen der geringen Menge vom mitgerissenen Heptan nicht getrennt werden konnte. Die Hauptmenge dieses flüchtigen Anteils hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}(=C_7H_{12})_2$. Der nicht-flüchtige Anteil entspricht annähernd der Formel $(C_7H_{12})_n$. Diese Körper dürften wohl aus dem primär entstandenen

¹²⁾ Nenitzescu u. Cantuniari, B. 65, 1449 [1932].

ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Polymerisation und Cyclisierung hervorgegangen sein.

In Gegenwart von Halogenderivaten, wie zum Beispiel Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butylchlorid, reagiert das Heptan sehr heftig mit Aluminiumchlorid, wobei die Halogenverbindungen zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Aus Propylchlorid wurden auf diese Weise 90 % der theoretischen Menge Propan erhalten, so daß sich die Methode auch präparativ für die Herstellung niedriger Kohlenwasserstoffe empfehlen läßt. Das Heptan selbst wird nur sehr wenig zu niedrigeren Paraffinen zersetzt (Halogenderivate sind bessere Acceptoren für Wasserstoff als Heptan), dagegen entstehen viel höhersiedende Cyclo-paraffine, und es bildet sich in großer Menge eine untere Schicht, die Olefine enthält.

Die hier beschriebene dehydrierende Cyclisierung der Paraffine dürfte eine sehr plausible Erklärung für die Entstehung der natürlichen naphthenreichen Erdöle liefern. Ferner zeigen die von uns erhaltenen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. die Körper C_8H_{16} und $C_{12}H_{22}$, eine große Ähnlichkeit mit den cyclischen Kohlenwasserstoffen des Erdöls. Die Untersuchung wird in dieser Richtung hin weiter verfolgt.

Beschreibung der Versuche.

n-Hexan und Aluminiumchlorid.

21 Hexan (Sdp. 68–69°; $d_4^{21} = 0.6673$; $n_D^{21} = 1.37672$) wurden mit 500 g Aluminiumchlorid und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade, $7\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Hierbei entwickeln sich keine brennbaren Gase, und das Aluminiumchlorid bleibt pulverförmig. Nach dem Abgießen, Waschen, Trocknen wird die 1700 ccm betragende Flüssigkeit der Fraktionierung mittels eines 10-kugeligen Birektifikators nach Golodetz unterworfen, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 25–45° = 15 ccm; 45–59° = 315 ccm; 59–66° = 600 ccm; 66–68° = 340 ccm; 68–70° = 210 ccm; 70–76° = 135 ccm.

Der 60 ccm betragende Rückstand wurde 2-mal mittels eines 6-kugeligen Birektifikators destilliert, wobei 29 ccm einer zwischen 78–80° siedenden Fraktion erhalten wurden; $d_4^{17} = 0.7665$; $n_D^{17} = 1.42325$ (Cyclohexan: $d_4^{19.5} = 0.7788$; $n_D^{19.5} = 1.4266$). Rückstand etwa 5 ccm.

0.1421 g Sbst.: 0.4446 g CO_2 , 0.1828 g H_2O .

$C_{11}H_{21}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.36, H 14.40.

Zur Identifizierung wurde der Körper mit rauchender Salpetersäure gekocht, wobei in guter Ausbeute Adipinsäure, Schmp. 149–150°, erhalten wurde.

n-Hexan und Aluminiumchlorid in Gegenwart von Acetylchlorid.

Das Hexan wird mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid bei Zimmertemperatur unter den früher beschriebenen Bedingungen¹²⁾ behandelt. Die vereinigten oberen Schichten von mehreren Versuchen (1850 ccm) wurden mittels eines 10-kugeligen Golodetz-Aufsatzes destilliert, wobei unter 80° etwa gleich große Fraktionen erhalten wurden wie bei der Behandlung von Hexan mit Aluminiumchlorid allein. Es verbleibt ein über 100° siedender Rückstand (A) von 150 ccm.

Die unter 100° siedenden Anteile lieferten, nach 3-maliger Destillation mit einem 10-kugeligen Birektifikator, folgende Fraktionen:

	Siedegrenzen	ccm	n_D^{20}	n_D^{25}
1.	36—52°	75	0.6468	1.36839
2.	52—54°	120	0.6520	1.37013
3.	54—56°	65	0.6541	1.37032
4.	56—58°	140	0.6555	1.37151
5.	58—60°	80	0.6568	1.37148
6.	60—62°	480	0.6578	1.37235
7.	62—64°	360	0.6596	1.37318
8.	64—66°	375	0.6624	1.37504
9.	66—68°	330	0.6663	1.37588
10.	68—70°	230	0.6749	1.37832
11.	70—74°	140	0.6927	1.38772
12.	74—78°	60	0.7254	1.40074
13.	78—81°	50	0.7601	1.41585
	über 81°	30		

Wie ersichtlich, zeigen die drei letzten Fraktionen eine starke Erhöhung der Dichten und Brechungsindices, was auf das Vorhandensein der cyclischen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist.

Der Rückstand A ergab nach 3-maliger Destillation folgende Fraktionen:

	Siedegrenzen	ccm	d_4^{25}	n_D^{25}
1.	110—125°	23.5	0.7583	1.41965
2.	125—140°	22	0.7652	1.42245
3.	140—160°	16	0.7788	1.42915
4.	160—199°	22	0.8023	1.44020
5.	199—212°	12	0.8243	1.45042
6.	212—220°	10	0.8444	1.46031
7.	220—248°	13	0.8546	1.46539
	Rückstand	6		

0.1126 g Sbst. (Fraktion 1, Sdp. 110—125°): 0.3522 g CO₂, 0.1457 g H₂O. Gef. C 85.34, H 14.48.

0.1094 g Sbst. (Fraktion 2, Sdp. 125—140°): 0.3441 g CO₂, 0.1404 g H₂O. Gef. C 85.69, H 14.36. Ber. für C₁₁H₂₀ C 85.62, H 14.38.

Diese Fraktion wurde nach der Methode von Gustavson mit Brom und Aluminiumchlorid behandelt, wobei schön krystallisiertes Tetrabrom-*m*-xylol vom Schmp. und Misch-Schmp. 244° erhalten wurde.

0.1136 g Sbst. (Fraktion 5, Sdp. 199—212°): 0.3602 g CO₂, 0.1408 g H₂O. Gef. C 86.50, H 13.87.

0.1773 g Sbst. (Fraktion 6, Sdp. 212—220°): 0.5632 g CO₂, 0.2128 g H₂O. Gef. C 86.62, H 13.43. Ber. für C₁₂H₂₂ C 86.68, H 13.35.

n-Heptan und wasser-haltiges Aluminiumchlorid.

21 Heptan (Sdp. 97—98°) wurden mit 500 g Aluminiumchlorid und 20 ccm Wasser auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die durch den Rückflußkühler entweichenden Gase wurden durch ein Chlorcalcium-Rohr, dann zur Befreiung von der Salzsäure durch eine Waschflasche mit Wasser,

wiederum durch ein Chlorcalcium-Rohr, dann durch einen auf 0° gehaltenen Kühler und schließlich in ein mit Kohlensäure-Schnee auf -60° bis -70° abgekühltes Gefäß geleitet.

Das Erwärmen dauerte im ganzen 29 Stdn. In den ersten 6 Stdn. blieb das Aluminiumchlorid fest und pulverförmig; von der 7. bis zur 14. Stde. begann es aber, sich zu verflüssigen. In diesen ersten 14 Stdn. hatten sich 653 ccm kondensierte Gase angesammelt. Daraufhin ließ die Gasentwicklung nach, und zwar wurden von der 15. bis zur 17. Stde. 27 ccm, von der 18. bis zur 20. Stde. 13 ccm erhalten. Nach Verlauf von 20 Stdn. war das Aluminiumchlorid vollständig verflüssigt und die Gasentwicklung zum Stillstand gekommen. Daraufhin wurden 4.5 ccm Wasser hinzugefügt. In der 21. bis 24. Stde. wurden 120 ccm Kondensat aufgesammelt, in der 25. bis 26. Stde. nur 20 ccm. Ein erneuter Zusatz von 4.5 ccm Wasser bewirkte in der 27. bis 29. Stde. eine Entstehung von 90 ccm Kondensat. Im ganzen wurden 923 ccm Kondensat erhalten. Von den kondensierten gasförmigen Kohlenwasserstoffen wurden die oberen und die unteren Schichten jede für sich verarbeitet.

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe: 90 ccm des Kondensats wurden fraktioniert und das Destillat in mit Kohlendioxyd-Schnee gekühlten Gefäßen aufgefangen. Bei der dritten Destillation wurden 10 ccm einer zwischen -35° und -30° übergehenden Fraktion erhalten, die also zum größten Teil aus Propan bestand. Eine zweite, 40 ccm betragende Fraktion ging zwischen -18° und -12° über und bestand zum größten Teil aus Isobutan. Der Rückstand (etwa 30 ccm) ging stetig zwischen 0° und 90° über, ohne daß ein einheitlicher Körper zum Vorschein kam. Er bestand aus mitgerissenen Kohlenwasserstoffen der oberen Schicht.

Die obere Schicht: Die aus 960 ccm bestehende obere Schicht wurde mit Hilfe des Birektifikators in folgende Fraktionen zerlegt: $25-42^{\circ} = 15$ ccm; $42-80^{\circ} = 30$ ccm; $80-88^{\circ} = 95$ ccm; $88-93^{\circ}$ (das meiste bei $90-91^{\circ}$) $= 220$ ccm; $93-96.5^{\circ} = 135$ ccm; $96.5-100^{\circ} = 255$ ccm. Der über 100° siedende Rückstand betrug 110 ccm, also etwa 8% des ursprünglich angewandten Heptans. Aus diesem Rückstand wurden bei der Destillation ohne Aufsatz folgende Fraktionen erhalten: $100-140^{\circ} = 50$ ccm; $140-175^{\circ} = 35$ ccm; $175-190^{\circ} = 28$ ccm; $190-235^{\circ} = 18$ ccm; Rückstand = 25 ccm.

Wie ersichtlich, sind hier die Pentan- und die Hexan-Fractionen, im Vergleich zu den Propan- und Butan-Fractionen, gering. Ebenfalls gering, im Vergleich zu dem weiter unten beschriebenen Versuch mit wasserfreien Aluminiumchlorid, sind die höher als Heptan siedenden Anteile, die wohl ebenfalls in Propan und Butan zerfallen. Ein großer Teil des Heptans wird in Isoheptane verwandelt.

Die untere Schicht wurde mit Eiswasser zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es gingen etwa 10 ccm über (Destillat A). Der Rückstand (B) wurde in leichtem Petroläther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum, in einer CO_2 -Atmosphäre, bis zum Verdampfen des Petroläthers erwärmt: 140 g.

Aus einer größeren, von mehreren Ansätzen stammenden Menge des Destillats A wurde durch wiederholte Fraktionierung eine zwischen $96-101^{\circ}$ siedende, wasserklare Fraktion (A_1) und eine gelbe, bei $120-130^{\circ}$ (15 mm) siedende, stark ungesättigte, autoxydable Fraktion A_2 erhalten.

Die Fraktion A_1 (120 ccm) besteht zum größten Teil aus Heptan, enthält aber einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, welcher 4.5 g Brom entfärbte. Der Versuch, den Brom-Körper zu isolieren, scheiterte an seiner großen Zersetzlichkeit. Der ungesättigte Anteil könnte nach seinem Siedepunkt ein Hepten oder ein Methyl-cyclohexen sein.

Die Fraktion A_2 zeigt die Konstanten: $d_4^{22} = 0.8705$; $n_D^{22} = 1.4851$.

0.1691 g Sbst.: 0.5404 g CO_2 , 0.1901 g H_2O .

$C_{14}H_{24}$. Ber. C 87.42, H 12.58. Gef. C 87.18, H 12.58.

Diese Fraktion besteht mithin in der Hauptsache aus Körpern der Reihe C_nH_{2n-4} ; es könnte also ein zweifach ungesättigter, monocyclischer Kohlenwasserstoff oder, wahrscheinlicher, ein einfach ungesättigter, bicyclischer Kohlenwasserstoff vorliegen,

Der hoch polymerisierte, ungesättigte Rückstand B hat fast dieselbe elementare Zusammensetzung $(C_7H_{12})_n$ wie die Fraktion A_2 :

0.2114 g Sbst.: 0.6789 g CO_2 , 0.2126 g H_2O . — 0.1719 g Sbst.: 0.5536 g CO_2 , 0.1696 g H_2O .

Gef. C 87.61, 87.86, H 11.25, 11.04.

Heptan und wasser-freies Aluminiumchlorid.

500 ccm Heptan wurden mit 125 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid 10 Stdn. in der im voranstehenden Versuch beschriebenen Apparatur erwärmt. Es entwickelten sich nur geringe Mengen brennbarer Gase, während sich das Aluminiumchlorid nicht verflüssigte, sondern nur an der Oberfläche ein wenig weich wurde. Die 425 ccm betragende obere Schicht siedete folgendermaßen: 80^0 (Beginn) — $90^0 = 70$ ccm; $90 - 96^0 = 90$ ccm; $96 - 100^0 = 155$ ccm; Rückstand 58 ccm = 11.6 % des Ausgangsmaterials.

n-Heptan und Aluminiumchlorid in Gegenwart von Halogenderivaten.

In einem mit gut wirkendem Rührer versehenen Kolben wurden 2 l Heptan mit 190 g Aluminiumchlorid vermischt und innerhalb 3 Stdn. tropfenweise mit 285 g *n*-Propylchlorid bei Zimmer-Temperatur versetzt. Darauf wurde das Rühren noch 3 Stdn. fortgesetzt. Das Aluminiumchlorid befand sich am Schluß der Reaktion als dünnflüssige, braune, untere Schicht am Boden; aus ihr wurden die gleichen Produkte erhalten, wie bei dem Versuch mit Heptan und feuchtem Aluminiumchlorid allein. Die sehr heftig entweichenden Gase wurden durch Waschen mit Wasser von großen Mengen Salzsäure befreit, dann getrocknet, auf 0^0 abgekühlt, um die mitgerissenen höheren Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten, und hiernach in mit Kohlendioxyd-Schnee gekühlten Gefäßen kondensiert. Am Schluß der Reaktion wurde die obere Schicht zwecks Entfernung der darin gelösten gasförmigen Kohlenwasserstoffe erwärmt. Es wurden 240 ccm = 140 g (90 % d. Th.) Propan vom Sdp. -37^0 bis -36^0 erhalten. Die obere Schicht betrug bei diesem Versuch 1520 ccm.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Isopropyl-, *n*-Butyl- und Äthylchlorid erhalten, welche die entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit guter Ausbeute lieferten. Dagegen konnte das Methylchlorid auch nach 254-stdg. Rühren, selbst mit Zusätzen von Wasser und Halogenderivaten nicht zur Reaktion gebracht werden.

Die obere Schicht: 9.8 l obere Schicht aus 11.5 l Heptan, von mehreren Versuchen herrührend, wurden in 3 Hauptfraktionen getrennt: Hauptfrakt. I: Sdp. bis $96^{\circ} = 2.8$ l; Hauptfrakt. II: Sdp. $96-99^{\circ} = 5.4$ l; Hauptfrakt. III: Sdp. über $99^{\circ} = 1.6$ l (13.9% des ursprünglichen Heptans).

Die Hauptfrakt. I lieferte nach der 3. Fraktionierung mittels eines 10-kugelligen Birektifikators folgende Fraktionen:

	Siedegrenzen	ccm	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	28—67 ⁰	75	0.6708	1.36639
2.	67—78 ⁰	110	0.6758	1.37983
3.	78—81 ⁰	60	0.6836	1.38476
4.	81—83 ⁰	40	0.6848	1.38551
5.	83—85 ⁰	190	0.6847	1.38590
6.	85—87 ⁰	95	0.6855	1.38657
7.	87—89 ⁰	100	0.6869	1.38724
8.	89—91 ⁰	150	0.6884	1.38753
9.	91—93 ⁰	115	0.6899	1.38800
10.	93—95 ⁰	95	0.6927	1.38926
	Rückstand	1400		

Aus der Fraktion II wurde durch wiederholte Fraktionierungen ein Anteil (20 ccm) mit den Siedegrenzen $61-64^{\circ}$ erhalten; $d_4^{20} = 0.6661$; $n_4^{20} = 1.37345$.

0.1932 g Sbst.: 0.5927 g CO₂, 0.2817 g H₂O.

C₆H₁₄. Ber. C 83.60, H 16.38. Gef. C 83.69, H 16.32.

Die Fraktion besteht also in der Hauptsache aus einem Isohexan, und zwar aus 2- oder 3-Methyl-pentan bzw. einem Gemisch beider.

Aus den Fraktionen 6 und 7 wurde ein Körper vom Sdp. $86.5-87.2^{\circ}$ herausfraktioniert; $d_4^{20} = 0.6859$; $n_D^{20} = 1.38580$.

0.1103 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.1573 g H₂O.

C₇H₁₆. Ber. C 83.90, H 16.10. Gef. C 84.04, H 15.96.

Dieser Körper dürfte ein Dimethyl-pentan sein, während die Fraktionen 8 und 9 wahrscheinlich aus Monomethyl-hexanen bestehen.

Die Hauptfraktion III wurde in eine bis 232° siedende Fraktion A (1300 ccm) und einen Rückstand B (280 ccm) getrennt. Die Fraktion A lieferte bei wiederholter Destillation folgende Fraktionen:

	Siedegrenzen	ccm	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	100—105 ⁰	85	0.7304	1.40693
2.	105—110 ⁰	20	0.7396	1.41019
3.	110—120 ⁰	25	0.7466	1.41356
4.	120—125 ⁰	41	0.7506	1.41495
5.	125—130 ⁰	29	0.7557	1.41575
6.	130—140 ⁰	17	0.7610	1.41965
7.	140—150 ⁰	23	0.7745	1.42035
8.	150—160 ⁰	65	0.7776	1.42135
9.	160—170 ⁰	51	0.7836	1.42505
10.	170—180 ⁰	60	0.7890	1.43366
11.	180—190 ⁰	68	0.7956	1.43717
12.	190—200 ⁰	27	0.8027	1.44090
13.	200—210 ⁰	24	0.8086	1.44411
14.	210—220 ⁰	17	0.8178	1.44832
15.	220—240 ⁰	32	0.8340	1.45572
16.	240—252 ⁰	25	0.8473	1.46190

0.1985 g Sbst. (Fraktion 4, Sdp. 120—125°): 0.6195 g CO₂, 0.2596 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 0.3397 g CO₂, 0.1408 g H₂O.

C₇H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.14, 85.02, H 14.63, 14.46.

Die Fraktion 120—125° wurde mit Brom und Aluminiumchlorid behandelt, wodurch mit guter Ausbeute und im reinem Zustand Tetrabrom-*m*-xylol vom Schmp 245° erhalten wurde.

Der Rückstand B wurde im Vakuum bei 15 mm destilliert:

	Siedegrenzen	ccm	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	110—112°	37	0.8453	1.46041
2.	115—117°	30	0.8494	1.46260
3.	122—123°	55	0.8532	1.46608
4.	123—140°	42	0.8609 (16°)	1.47043 (16°)

0.2442 g Sbst. (Fraktion 1, Sdp. 110—112° bei 15 mm, 234—236° bei 760 mm): 0.7703 g CO₂, 0.3013 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 0.4580 g CO₂, 0.1788 g H₂O.

Gef. C 86.05, 86.29, H 13.81, 13.82.

0.1435 g Sbst. (Fraktion 3, Sdp. 122—123° bei 15 mm, 243—246° bei 760 mm): 0.4537 g CO₂, 0.1752 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

Gef. C 86.25, 86.36, H 13.66, 13.60.

Ber. für C₁₄H₂₈ C 86.51, H 13.49.

Diese Fraktionen enthalten also, da sie gesättigt sind, Kohlenwasserstoffe der bicyclischen Reihe C_nH_{2n-2}.

380. Adolf Sonn und Paul Greif: 2-Benzoyl-imidazol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Hüegegangen am 6. November 1933.)

Bei der Behandlung von Imidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach Schotten-Baumann erhielten Bamberger und Berlé¹⁾ das Bis-[benzoyl-amino]-äthylen. Diese Aufspaltungs-Reaktion ist seitdem bei einer ganzen Reihe von Imidazol-Abkömmlingen²⁾ durchgeführt worden, und wenn sie nicht erfolgte, blieben die Imidazol-Verbindungen unverändert³⁾. Es mußte daher die Behauptung von Oddo und Mingoia⁴⁾, wonach der bei dem Versuch von Bamberger und Berlé¹⁾ entstandenen Verbindung vom Schmp. 202—203° nicht die Formel des Bis-[benzoyl-amino]-äthylens, C₁₆H₁₄O₂N₂, sondern die Zusammensetzung C₁₀H₈ON₂ zukommen solle, als sehr unwahrscheinlich gelten. Dementsprechend hielten auch Ruggli, Ratti und Henzi⁵⁾, die nach dem Erscheinen der Arbeiten von Oddo und Mingoia⁴⁾ eine Untersuchung über die Benzoylderivate

¹⁾ A. 273, 351 [1893].

²⁾ Windaus u. Knoop, B. 38, 1169 [1905]; Windaus u. Vogt, B. 40, 3692 u. Ann. [1907]; Windaus, B. 42, 761 [1909], 43, 499 [1910]; Gerngross, B. 46, 1912 [1913]; Kossel u. Edlbacher, Ztschr. physiol. Chem. 93, 396 [1915]; Windaus, Dörries u. Jensen, B. 54, 2745 [1921].

³⁾ Windaus u. Vogt, B. 40, 3692 Ann. [1907]; Windaus, B. 43, 499 [1910]; Gerngross, B. 52, 2305 [1919]; Windaus, Dörries u. Jensen, B. 54, 2745 [1921]; Harington u. Overhoff, Biochem. Journ. 27, 338 (C. 1933, II 2532).

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 56, 958 (C. 1927, I 1471), 58, 573 (C. 1929, I 71).

⁵⁾ Helv. chim. Acta 12, 332 [1929].