

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 7.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

4. Juli.

220. K. H. Bauer und V. Toma: Über die Zersetzung aliphatischer und alicyclischer Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumchlorid.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 18. Mai 1934.)

Die Mitteilung von Cortin D. Nenitzescu und Alexander Drăgan über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *n*-Hexan und *n*-Heptan¹⁾ veranlaßt uns, die Ergebnisse von Versuchen mitzuteilen, die wir im Jahre 1931 ausgeführt haben. Diese Versuche gingen ebenfalls von dem Gedanken aus, die spaltende Wirkung von Aluminiumchlorid auf einheitliche Kohlenwasserstoffe zu studieren, nur daß wir höher molekulare Kohlenwasserstoffe verwendeten. Wir untersuchten zu diesem Zwecke die Kohlenwasserstoffe Oktadekan, C₁₈H₃₈, Hexatriakontan, C₃₆H₇₄, und Oktahydro-anthracen, C₁₄H₁₈.

Die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe wurden aus dem Oktadecylalkohol hergestellt. Das Oktadekan gewannen wir in der Weise, daß wir den Oktadecylalkohol in das Oktadecylbromid überführten und dieses mit Magnesium in Reaktion brachten. Die Magnesiumverbindung wurde dann mit Wasser zerlegt und das Oktadekan durch Ausäthern der angesäuerten Reaktionsflüssigkeit gewonnen. Schmp. 28°, Sdp.₁₅ 181—182°, bei gewöhnl. Druck 317—320°.

Das Hexatriakontan wurde nach der Wurtzschen Synthese aus dem Oktadecyljodid und Natrium gewonnen. Weiße, glänzende Blättchen, Schmp. 76°.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Oktadekan wurde so ausgeführt, daß wir es in einem Destillierkölbchen mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes wasser-freiem AlCl₃ vorsichtig über freier Flamme erhitzen. Die Reaktion geht schon bei etwa 110° vor sich, die hierbei gebildeten Dämpfe wurden in eine gut gekühlte Vorlage geleitet, wo sich aber nur ein Teil zu einer farblosen Flüssigkeit kondensierte, die teilweise schon bei 15—20° siedete; der andere Teil entwich gasförmig. Im Kolben blieben Kondensationsprodukte und Kohle zurück. Die in der Vorlage kondensierten flüssigen Spaltprodukte wurden unter Anwendung besonders guter Kühlvorrichtungen fraktioniert. Wir erhielten 7 Fraktionen zwischen etwa 20° und 220°. Keine dieser Fraktionen ergab eine Jodzahl; sie hatten alle Petroleum-Geruch und gaben beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure weder eine Färbung noch einen Niederschlag oder eine Vchm-Ver minderung. Von den einzelnen Fraktionen bestimmten wir das spez. Gewicht, den Brechungsindex und bei einer Versuchs-

¹⁾ B. 66, 1892 [1933].

reihe auch das Molekulargewicht nach V. Meyer. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Fraktion	Sdp.	Spez. Gew.	Brechung	Jodzahl	Mol.-Gew.	Ausbeute ²⁾
I	20—40 ⁰	0.6271	1.36696	0	—	—
II	40—72 ⁰	0.6496	1.37467	0	—	—
IIa	35—60 ⁰	—	—	—	81.33	16.3 %
III	72—100 ⁰	0.6689	1.38589	0	—	—
IIIa	60—100 ⁰	—	—	—	93.5	13.3 %
IV	100—127 ⁰	0.6897	1.39388	0	—	—
IVa	100—130 ⁰	—	—	—	118.4	6.6 %
V	127—151 ⁰	0.7115	1.39985	0	—	—
Va	130—165 ⁰	—	—	—	152.5	3.3 %
VI	151—175 ⁰	0.7286	1.40879	0	—	—

Die flüchtigen flüssigen Spaltprodukte betragen 60 %, die Kondensationsprodukte 3.3 %, die Kohle 23 % und die nicht kondensierbaren Gase 13 %. Die letzteren wurden besonders analysiert, CO₂ wurde durch konz. KOH-Lösung, der Sauerstoff durch alkalische Pyrogallol-Lösung, CO durch alkalische Cuprochlorid-Lösung und der Wasserstoff durch eine Silberpermanganat-Lösung absorbiert. Der Rest sind gasförmige Kohlenwasserstoffe. Es wurde hierbei gefunden 1.3 % CO, 13.6 % H₂ und 85 % gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Die Zersetzung des Hexatriakontans wurde in derselben Weise unter Verwendung von 25 % Aluminiumchlorid durchgeführt. Bei etwa 150⁰ trat eine heftige Reaktion mit starker Gasentwicklung ein. Auch hier wurden neben Gasen in gut gekühlten Vorlagen kondensierbare Zersetzungsprodukte erhalten. Sie bildeten eine farblose Flüssigkeit mit schwach blauer Fluoreszenz und Petroleum-Geruch. Im Kolben blieben die Kondensationsprodukte und Kohle zurück. Die Zersetzungsprodukte lieferten bei der fraktionierten Destillation 6 Fraktionen, von denen wieder spez. Gewicht und Brechungsindex ermittelt wurden. Die Jodzahl war bei allen Fraktionen = 0. Bei einem weiteren Versuch wurden 4 Fraktionen erhalten, von denen das mittlere Molekulargewicht nach V. Meyer ermittelt wurde. Die gefundenen Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Fraktion	Sdp.	Spez. Gew.	Brechung	Jodzahl	Mol.-Gew.	Ausbeute
I	20—40 ⁰	0.6274	1.36959	0	—	—
Ia	30—60 ⁰	—	—	—	81.16	7.0 %
II	40—72 ⁰	0.6500	1.37721	0	—	—
IIa	60—100 ⁰	—	—	—	94.15	8.0 %
III	72—100 ⁰	0.6762	1.38821	0	—	—
IIIa	100—130 ⁰	—	—	—	121.8	6.0 %
IV	100—127 ⁰	0.7068	1.40319	0	—	—
IVa	130—165 ⁰	—	—	—	203.4	5.7 %
V	127—151 ⁰	0.7262	1.41525	0	—	—
VI	151—175 ⁰	0.7444	1.42605	0	—	—

²⁾ Berechnet auf das verwendete Oktadekan.

Der Destillations-Rückstand bestand aus Kohle und schweren Ölen, die oberhalb 450° siedeten. Die Analyse des bei der Zersetzung gebildeten Gases ergab 0,5 % CO, 14,3 % H₂ und 85 % gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Wir haben dann auch ebenso Oktahydro-anthracen mit 25 % Aluminiumchlorid erhitzt. Hier wurde bei 205° der Beginn der Reaktion festgestellt. Es bildeten sich 52 % flüchtige und flüssige Spaltprodukte und 46 % Destillations-Rückstand, von letzterem waren 36 % Kohle und 10 % schwere Öle. Das entwickelte Gas bestand zu 2,3 % aus CO, zu 54 % aus H₂ und zu 43 % aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Die flüchtigen flüssigen Spaltprodukte, die ebenfalls Petroleum-Geruch hatten, wurden fraktioniert; wir erhielten hierbei verschiedene Fraktionen, von denen Molekulargewicht, Siedepunkt, spez. Gewicht und Brechungsindex ermittelt wurden. Ferner bestimmten wir von allen Fraktionen die Jodzahl. Letztere war bei den niederen Fraktionen = 0, bei den höheren Fraktionen annähernd = 0. Die einzelnen Zahlen sind in Tabelle III zusammengestellt. Sowohl die für das spez. Gewicht, wie für die Brechung ermittelten Zahlen sind wesentlich höher als diejenigen, die wir für die Spaltprodukte von Oktadekan und Hexatriakontan gefunden haben. Es liegt die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, daß diese Spaltprodukte zur Gruppe der Naphthen-Kohlenwasserstoffe gehören.

Tabelle III.

Fraktion	Sdp.	Spez. Gew.	Brechung	Jodzahl	Mol.-Gew.	Ausbeute
I	70—101°	0.7344	1.42155	0	—	—
Ia	30—100°	—	—	—	111.9	7.0 %
II	101—119°	0.7560	1.42705	0	—	—
IIa	100—150°	—	—	—	—	8.0 %
III	119—136°	0.7748	1.43537	0	—	—
IIIa	150—200°	—	—	—	164.2	14.0 %
IV	136—162°	0.7936	1.44712	0	—	—
IVa	200—250°	—	—	—	188.1	23.3 %
V	162—181°	0.8296	1.46529	0	—	—
VI	181—197°	0.8684	1.48712	0	—	—
VII	197—241°	0.9270	1.52014	1.05	—	—

Zwischen den Spaltprodukten des Oktadekans, Hexatriakontans und Oktahydro-anthracens bestehen wesentliche Unterschiede. Schon die Menge der Zersetzungsprodukte ist verschieden.

	Flüchtige flüssige Spaltprodukte	Schwere Öle	Kohle
Oktadekan	60.0 %	3.3 %	23 %
Hexatriakontan	33.0 %	30.0 %	24 %
Oktahydro-anthracen	53.3 %	10.0 %	36 %

Das Oktadekan liefert den größten Betrag an flüchtigen flüssigen Spaltprodukten, das Oktahydro-anthracen an Kohle und das Hexatriakontan an schweren Ölen.

Bei Oktahydro-anthracen beginnt die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe erst gegen 175° und hört bei 320° auf. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß auch die absolute Menge der gebildeten gasförmigen Kohlen-

wasserstoffe bei den drei untersuchten Kohlenwasserstoffen sehr verschieden ist. Es wurden zu diesen Versuchen je 5.0 g Kohlenwasserstoff und 1.0 g Aluminiumchlorid verwendet. Diese lieferten beim Oktadekan 600 ccm, beim Hexatriakontan 415 ccm und beim Oktahydro-anthracen nur 160 ccm Gase.

Tabelle IV.

Temperatur im Kolben			Temperatur im Destillations-Aufsatz			Gas-Vol. in ccm		
I ³⁾	II ³⁾	III ³⁾	I	II	III	I	II	III
bis 90 ⁰	100 ⁰	—	30 ⁰	40 ⁰	—	320	100	—
125 ⁰	120 ⁰	—	50 ⁰	50 ⁰	—	390	130	—
140 ⁰	145 ⁰	—	60 ⁰	60 ⁰	—	475	160	—
145 ⁰	175 ⁰	175 ⁰	92 ⁰	65 ⁰	40 ⁰	530	190	40
150 ⁰	190 ⁰	205 ⁰	93 ⁰	70 ⁰	70 ⁰	560	200	80
175 ⁰	215 ⁰	235 ⁰	95 ⁰	100 ⁰	150 ⁰	580	250	120
230 ⁰	250 ⁰	275 ⁰	115 ⁰	142 ⁰	175 ⁰	590	350	130
250 ⁰	270 ⁰	295 ⁰	135 ⁰	156 ⁰	200 ⁰	600	400	150
265 ⁰	290 ⁰	320 ⁰	140 ⁰	160 ⁰	220 ⁰	600	405	160
—	315 ⁰	350 ⁰	—	170 ⁰	200 ⁰	—	415	160
—	340 ⁰	—	—	175 ⁰	—	—	415	—

Auch die Zusammensetzung der entwickelten Gase ist verschieden:

Tabelle V.

	CO ₂	H ₂	gasförmige Kohlenwasserstoffe
Oktadekan	1.3 %	13.6 %	85.0 %
Hexatriakontan	0.5 %	14.3 %	85.0 %
Oktahydro-anthracen	2.3 %	54.0 %	43.6 %

Beachtenswert ist die größere Menge Wasserstoff in dem aus dem Oktahydro-anthracen erhaltenen Gasmisch.

221. K. A. Kozeschkow, A. N. Nesmejanow und W. I. Potrosow: Aromatische zink-organische Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 8. Mai 1934.)

Während die zink-organischen Verbindungen vom Typus R₂Zn in der Fettreihe schon seit langer Zeit von vielen Forschern untersucht worden sind, ist auf dem Gebiet der entsprechenden aromatischen Zinkverbindungen nur die Darstellung von Diphenylzink durch Hilpert und Grüttner¹⁾ erwähnenswert. Zink-organische Verbindungen mit Substituenten im Benzolkern sind überhaupt noch nicht bekannt.

Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, eine Reihe von aromatischen Zinkverbindungen zu synthetisieren und die Reaktion zwischen Diarylquecksilberverbindungen und metallischem Zink näher zu studieren. Die von Hilpert und Grüttner angegebene Methode, durch direkte Einwirkung

³⁾ I ist Oktadekan, II Hexatriakontan, III Oktahydro-anthracen.

¹⁾ Hilpert u. Grüttner, B. **46**, 1675 [1913].