

### 234. Hellmut Bredereck, Gerhard Lehmann, Christian Schönfeld und Edwin Fritzsche: Berylliumchlorid in organischen Reaktionen\*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 14. Juni 1939.)

Die Erscheinung, daß jeweils das erste Element einer Hauptgruppe des periodischen Systems in seinen Eigenschaften dem zweiten Element der folgenden Hauptgruppe ähnelt, findet sich insbesondere zwischen Beryllium und Aluminium bestätigt. Es war daher für uns sehr überraschend, in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Beryllium, Seite 111 über Beryllium den Satz zu finden: „Gibt nicht wie  $\text{AlCl}_3$  die Friedel-Crafts'sche Reaktion.“ Dieser Satz war Veranlassung für uns, das Verhalten von wasserfreiem Berylliumchlorid in organischen Reaktionen zu untersuchen.

Entsprechend unseren Untersuchungen wird in dieser Mitteilung berichtet über das Verhalten von Berylliumchlorid in I) Kondensationsreaktionen einschließlich der speziellen Friedel-Crafts'schen Reaktion, II) Verschiebungsreaktionen, III) Polymerisationsreaktionen, IV) Crackreaktionen.

#### I) Kondensationsreaktionen

(einschließlich Friedel-Crafts'scher Reaktionen).

##### a) Kohlenwasserstoffsynthesen (Friedel-Crafts).

Bereits der erste von uns durchgeführte Versuch, die Kondensation von Benzol mit Benzylchlorid in Gegenwart von  $\text{BeCl}_2$ , zeigte, daß die Reaktion eintritt, wenn man eine höhere Temperatur als bei dem analogen Versuch mit  $\text{AlCl}_3$  wählt. Wir erhielten Diphenylmethan in einer Ausbeute von 60%. Das Produkt war vollkommen geruchlos, es erstarrte bereits bei der Destillation im Ansatzrohr (Schmp. 26°). Im Gegensatz dazu war das in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  erhaltene Diphenylmethan stets schwach grün fluoreszierend, erstarrte erst nach Aufbewahren in der Kälte und erwies sich auch geruchlich als unrein (Ausbeute an „Roh“-Produkt 69%). An Nebenprodukten wurde in Gegenwart von  $\text{BeCl}_2$  ein Gemisch von 1.4- und 1.2-Dibenzyl-benzol erhalten, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Äther trennen ließen. Die gleichen Produkte entstehen auch mit  $\text{AlCl}_3$ , jedoch beträgt die Ausbeute nur etwa die Hälfte wie bei  $\text{BeCl}_2$ . Ganz allgemein war beim  $\text{BeCl}_2$ -Versuch die Harzbildung geringer als mit  $\text{AlCl}_3$ .

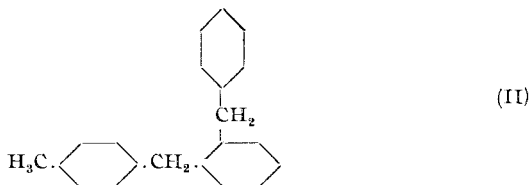
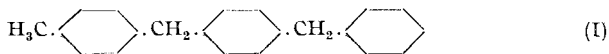
Von den mit  $\text{BeCl}_2$  durchgeführten Friedel-Crafts'schen Reaktionen (Kohlenwasserstoffsynthesen) seien noch die folgenden aufgeführt:

1) Benzylchlorid und Toluol: Ausbeute 76% an Phenyl-tolylmethan. Dabei liegt im wesentlichen die *p*-Verbindung vor: Bei der Oxidation des erhaltenen Phenyl-tolylmethans mit Bichromat/Schwefelsäure

\*) Die Untersuchungen wurden im wesentlichen in den Jahren 1935—1937 durchgeführt (Dtsch. Reichs-Pat. Anmeldung v. 17. 7. 1936). Einzelne Teile davon wurden vorgetragen auf der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 12. 1. 1938 in Berlin sowie auf der Tagung der Mittel- und Ostdeutschen Chemiedozenten in Danzig am 3. 7. 1938.

Ohne gegenseitige Kenntnis der Versuche beschrieben A. v. Grosse u. V. N. Ipatieff (Journ. org. Chemistry I, 559 [1937]) die Verwendung von  $\text{BeCl}_2$  für die Synthese von Alkylbenzolen aus Benzol und Äthylen.

wurde im wesentlichen *p*-Benzoyl-benzoesäure neben wenig *o*-Benzoyl-benzoesäure erhalten. Eine Trennung beider Säuren war durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser gegeben: Die *o*-Säure löst sich in Wasser leichter als die *p*-Säure. Als Nebenprodukt der Benzylchlorid/Toluol Kondensation wurde eine Substanz isoliert, deren Analysenwerte für Benzyl-[phenyl-tolylmethan] sprechen, das als Gemisch der *o*- und *p*-Verbindung vorliegen dürfte (I und II).



Bei der Benzylchlorid/Toluol-Kondensation wurde die Menge  $\text{BeCl}_2$  ermittelt, die zur Durchführung von Kohlenwasserstoffsynthesen notwendig ist. Parallel wurden Versuche mit  $\text{AlCl}_3$  durchgeführt. Während für gewöhnlich auf 35 g Benzylchlorid etwa 5–10 g Chlorid genommen wurden (in der Literatur sind für  $\text{AlCl}_3$  Mengen von  $\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{20}$  Mol. angegeben), wurde zunächst mit 0.7 g  $\text{BeCl}_2$  die gleiche Ausbeute von 75% erzielt, mit 0.35 g ( $\frac{1}{60}$  Mol.) trat bei  $120^\circ$  kaum eine Reaktion ein, steigerte man jedoch auf  $150^\circ$ , so wurde wiederum bei gleichzeitig verlängerter Reaktionsdauer eine Ausbeute von 75% erreicht. Mit 0.6 g  $\text{AlCl}_3$  wurde bei  $30$ – $40^\circ$  eine 75-proz. Ausbeute erzielt, mit 0.35 g jedoch erst bei mehrstündigem Erhitzen auf  $130^\circ$  eine 70-proz. Ausbeute. Mit noch kleineren Mengen an  $\text{BeCl}_2$  bzw.  $\text{AlCl}_3$  wurden keine nennenswerten Ausbeuten mehr erhalten. Die Versuche zeigen, daß  $\text{BeCl}_2$ , so wie es für  $\text{AlCl}_3$  schon lange bekannt ist, katalytisch reagiert, wobei jedoch in beiden Fällen eine untere Grenze nicht unterschritten werden darf. Wie zu erwarten, läßt die für beide Chloride ermittelte untere Grenze keine Beziehung zu den Molekulargewichten erkennen.

2) Benzylchlorid und *m*-Xylol: Ausbeute 73.6% an Phenyl-xylyl-methan. Als Nebenprodukt wurde eine Substanz erhalten, die auf Grund der Analysenwerte als Benzyl-[phenyl-xylyl-methan] angesprochen werden kann.

3) Benzylchlorid und Mesitylen: Ausbeute 78% an Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan. Der entsprechende Versuch mit  $\text{AlCl}_3$  lieferte trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen eine Ausbeute nicht über 60%. Als Nebenprodukt des  $\text{BeCl}_2$ -Versuches erhielten wir eine als Benzyl-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan anzusprechende Substanz.

4) Benzalchlorid und Benzol lieferten bei 20-std. Erhitzen auf  $130$ – $140^\circ$  29% Triphenylmethan neben Spuren an Diphenylmethan. Der Rest bestand aus unverändertem Benzalchlorid, das sich bei längerer Versuchsdauer auch noch umsetzen dürfte. Bei dem analogen Versuch mit  $\text{AlCl}_3$  fand Böeseken<sup>1)</sup> nur 13% Triphenylmethan, hingegen die doppelte Menge an Triphenylchlormethan und etwas Diphenylmethan. Im Gegensatz zum  $\text{AlCl}_3$  verläuft die Reaktion mit  $\text{BeCl}_2$  vollkommen einheitlich.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 311 [1903].

5) Benzalchlorid und Toluol: Ausbeute 73% an Phenyl-*p*-ditolylmethan. In geringer Ausbeute (5%) wurde eine Substanz erhalten, die wir als die *o*-Verbindung ansehen. Beide Isomere wurden trotz mehrfacher Destillation nicht krystallin erhalten. Wir schließen auf das Vorliegen der *p*-Verbindung, da wir bei der Oxydation (Chromsäure, Permanganat) Terephthalsäure erhielten. Die als *o*-Verbindung anzusehende Fraktion verkohlte bei der Oxydation, eine Erscheinung, die auch *o*-Xylol gegenüber Chromsäuregemisch zeigt.

6) Benzalchlorid und Dimethylanilin: Ausbeute 54% an Leukomalachitgrün.

Weniger befriedigend verliefen die Reaktionen mit aliphatischen Halogenverbindungen. Aus Äthylbromid und Toluol erhielten wir 47% Äthyltoluol neben 11% Diäthyltoluol. Das erhaltene Äthyltoluol bestand fast durchweg aus der *p*-Verbindung, da wir bei der Chromsäure-Oxydation überwiegend Terephthalsäure erhielten. Isobutylchlorid und *m*-Xylol lieferte nur eine geringe Ausbeute an *tert*. Butyl-*m*-xylol, das mit Nitriergemisch den bekannten Xylolmoschus gab. Keine bzw. nur schwache Reaktion wurde bei der Umsetzung von Chloroform und Benzol sowie Brombenzol und Toluol beobachtet.

#### b) Ketonsynthesen.

Bei den bisher beschriebenen Kohlenwasserstoffsynthesen mit  $\text{BeCl}_2$  war eine höhere Temperatur erforderlich als bei den entsprechenden Versuchen mit  $\text{AlCl}_3$ . Die aus dieser Erfahrung heraus begonnenen Ketonsynthesen verliefen zunächst ungünstig, da starke Verharzung eintrat. Es war daher notwendig, für jeden einzelnen Versuch die optimalen Bedingungen hinsichtlich Zeit und Temperatur zu finden.

Aus Acetylchlorid und Toluol erhielten wir bei 30—40° und  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer 80% Methylacetophenon. Acetylchlorid und Benzol ergab eine 33-proz. Ausbeute an Acetophenon, also etwa die gleiche Ausbeute wie mit  $\text{AlCl}_3$ . Während bei Verwendung von Essigsäure-anhydrid anstelle von Acetylchlorid mehr als die doppelte Ausbeute erhalten wird, konnte bei einem mit  $\text{BeCl}_2$  durchgeführten Versuch bisher keine Steigerung erzielt werden.

Die Ketonsynthese erfordert molare Mengen  $\text{BeCl}_2$ . Am Ende der Reaktion liegt ebenso wie im Falle des  $\text{AlCl}_3$  eine Doppelverbindung, vielleicht der Zusammensetzung  $2\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{BeCl}_2$ , vor, die erst durch die Zugabe von Wasser zerlegt wird. Man erkennt es daran, daß am Ende der Reaktion sich zwei Schichten gebildet haben, von denen die schwerere rotbraune Schicht bei Zersetzen mit Eiswasser stark aufhellt.

#### c) Kondensationsreaktionen außer speziellen Friedel-Craftsschen Reaktionen.

Außer den speziellen Friedel-Craftsschen Reaktionen wurde eine Reihe allgemeiner Kondensationsreaktionen durchgeführt:

Aus Benzylalkohol und Benzol wurde in Gegenwart von über 1 Mol.  $\text{BeCl}_2$  etwa 60% Diphenylmethan erhalten, daneben die gleichen Sekundärprodukte wie bei der Reaktion zwischen Benzylchlorid und Benzol. Ging man aber mit der Menge  $\text{BeCl}_2$  unter 1 Mol. herunter, z. B. 0.6—0.8 Mol., so erhielten wir stets Benzylchlorid in Ausbeuten schwankend zwischen 50—80% d. Th.

Im Gegensatz hierzu führt die Verwendung von  $\text{AlCl}_3$ , wie wir uns in eigenen Versuchen auch überzeugen konnten, stets zu Diphenylmethan. Benzylchlorid konnten wir dabei niemals isolieren, so daß es höchstens in Spuren vorliegen kann. Diese Versuche enthüllen uns den Mechanismus der Reaktion Benzylalkohol/Benzol: Zunächst wird Benzylalkohol zu Benzylchlorid „chloriert“, das dann eine normale Friedel-Craftssche Reaktion mit Benzol eingeht. Es sei erwähnt, daß wir auch aus Benzhydrol und  $\text{BeCl}_2$  Diphenylchloromethan in einer Ausbeute von 77% erhielten. Diese „Chlorierung“ mit  $\text{BeCl}_2$  soll noch an anderen Beispielen untersucht werden. — Aus Benzylalkohol und Toluol erhielten wir in Gegenwart von 1.4 Mol.  $\text{BeCl}_2$  74% Phenyltolylmethan.

Aus Aceton erhielten wir Mesityloxyd (19—27%) und Phoron (12—17%)<sup>2)</sup>. Methyläthylketon ergab die dem Mesityloxyd analoge Substanz 3-Methylhepten-(3)-on-(5) in 30-proz. Ausbeute. Acetophenon lieferte Dypon (26%) und Triphenylbenzol (13%), während in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  nur Triphenylbenzol entsteht.

Benzaldehyd ergab mit Toluol Ditolyl-phenyl-methan. Während in Gegenwart von konz. Schwefelsäure lediglich die *p*-Verbindung entsteht, konnten wir die *o*- und *p*-Verbindung erhalten. Die Oxydation der tiefersiedenden Form mit Permanganat ergab Terephthalsäure, während die höhersiedende infolge weitergehender Oxydation kein faßbares Produkt lieferte, zumal die primär entstehende Phthalsäure mit Permanganat vollständig oxydiert wird. Die Ausbeuten an *o*- und *p*-Verbindung betragen 20 bzw. 48%. Es gelang nicht, die beiden Fraktionen kristallin zu erhalten. Kliegl<sup>3)</sup> gibt für die *p*-Verbindung einen Schmelzpunkt von 54—55° an, während wir für die *o*-Verbindung, die wir erstmals aus Bromtoluol und Benzoesäure-methylester über das Carbinol nach Grignard und nachfolgende Reduktion herstellten, einen solchen von 104—105° fanden.

## II) Verschiebungsreaktionen.

Unter Friesscher Verschiebungsreaktion versteht man bekanntlich die Umlagerung von Phenolestern oder Phenoläthern in Phenolketone bzw. Phenole. Diese Reaktionen wurden bisher mit  $\text{AlCl}_3$ , aber auch mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  durchgeführt. Wir konnten nunmehr an verschiedenen Beispielen zeigen, daß sich auch  $\text{BeCl}_2$  verwenden läßt. Aus Phenylchloracetat entstanden bei 130—140° 30% *o*-Oxy-chloracetophenon (Schmp. 73°) und 23% der *p*-Verbindung (145—146°), bei 100° erhielten wir nur 10% *o*- und 5% *p*-Verbindung, bei 165° 19% *o*- und 26% *p*-Verbindung. Eingehende Versuche am Beispiel des *m*-Kresylacetates über Ausbeuten an *o*- und *p*-Verbindung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen wurden von Rosenmund und Schnurr<sup>4)</sup> durchgeführt: Bei niedriger Temperatur (20°) entsteht ausschließlich die *p*-Verbindung, mit steigender Temperatur sinkt der Anteil der *p*-Verbindung, während der der *o*-Verbindung gleichzeitig steigt, die dann

<sup>2)</sup> R. Fricke u. F. Ruschhaupt (Ztschr. anorg. allgem. Chem. **146**, 113 [1925]) beschrieben die Verbindung  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ . Zu deren Darstellung bereiteten sie Lösungen von  $\text{BeCl}_2$  in Aceton, die sich bald „offenbar unter Bildung höherer Kondensationsprodukte des Acetons, wie Phoron und noch höheren, allmählich braun färbten und einen pfefferminzartigen Geruch annahmen (Mesityloxyd)“.

<sup>3)</sup> B. **38**, 85 [1905].

<sup>4)</sup> A. **460**, 90 [1928].

bei 165° ausschließlich entsteht. Unsere wenigen Versuche lassen noch keinen sicheren Entscheid über Ausbeute und Reaktionstemperatur zu.

*p*-Kresylbenzoat ergab 69% 2-Oxy-5-methyl-benzophenon, *p*-Kresylacetat 63% 2-Oxy-5-methyl-acetophenon. Nebenbei sei erwähnt, daß das Nitrierungsprodukt letzterer Verbindung, 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-acetophenon als Derivat des *o*-Nitrophenols einen guten Indicator darstellt, der von farblos (sauer) nach Goldgelb (alkalisch) umschlägt. Der Umschlagspunkt liegt im schwach sauren Gebiet.

### III) Polymerisationsversuche.

In einer Reihe von Beispielen wurde das Verhalten von  $\text{BeCl}_2$  bei Polymerisationen untersucht.

*asymm.* Diphenyläthylen konnte bei 110—120° in das dimere Produkt übergeführt werden. Die Ausbeute betrug 90% d. Th., während mit  $\text{AlCl}_3$ <sup>5)</sup> 60% erhalten wurden.

Serienversuche bei verschiedenen Temperaturen, Drucken, Katalysator-mengen und Reaktionszeiten wurden mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche seien kurz zusammengefaßt:

a) Äthylen: Die Polymerisationstemperatur liegt, wie auch bei den folgenden Versuchen, wesentlich höher als bei  $\text{AlCl}_3$ . Während mit  $\text{AlCl}_3$  bei Zimmertemperatur<sup>6)</sup>, mit  $\text{ZnCl}_2$  bei 275°<sup>6)</sup> gearbeitet wurde, wurden unsere Versuche bei 145—200° durchgeführt. Die höchste Ausbeute an destillierbarem Polymerisat (Sdp. 20—350°) wurde bei 200° und einem Anfangsdruck von 110 Atm. (200°) erzielt. Bei höherer Temperatur trat zunehmende Verkohlung ein. Je niedriger die Reaktionstemperatur, um so größer die Ausbeute an höhersiedenden Anteilen, während umgekehrt bei höherer Temperatur die Ausbeute an niedrigsiedenden Anteilen größer war. Sämtliche Fraktionen waren ungesättigt, die höhersiedenden stärker als die niedriger siedenden. Nachgewiesen wurden *n*-Hexan (Sdp. 67—69°), Isohexan (Sdp. 62°), Hexene, Pentane, an gasförmigen Produkten wurden durch Äther/Kohlensäure Butylene u. U. im Gemisch mit Pentenen (Sdp. —5° bis + 20°) kondensiert.

b) Propylen: Die Polymerisation des Propylens, deren Beschreibung sich im wesentlichen auf Patentschriften beschränkt, wurde bisher mit  $\text{AlCl}_3$  (—20° bis + 50°, 1—20 Atm.),  $\text{BF}_3$  (80°, 10 Atm.) und  $\text{ZnCl}_2$  (150—300° bei verschiedenen Drucken) durchgeführt<sup>7)</sup>. Unsere Versuchstemperaturen lagen zwischen 130—175°. Z. B. erhielten wir bei einer Temperatur von 155—165° und einem Anfangsdruck von 30 Atm. (bei einer  $\text{BeCl}_2$  Menge von 0.05 Mol.) ein Polymerisat, das zu 15.3% aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen (23—75°), zu 20.7% aus Benzinen (75—175°), 39.3% aus Leichtölen (85—175°/13 mm) und 24.7% aus Mittel- und Schmierölen bestand. Sämtliche Fraktionen waren ungesättigt. An gasförmigen Produkten wurden neben unver-

<sup>5)</sup> E. Bergmann u. H. Weiß, A. **480**, 49 [1930].

<sup>6)</sup> z. B. Ipatiew u. Rutala, B. **46**, 1748 [1913]; Stanley, Journ. Soc. chem. Ind. **49**. Transact. 349 [1930]; Ipatieff u. v. Grosse, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 915 [1936].

<sup>7)</sup> z. B. I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. **1936** II, 3945; **1938** I, 726, 2297; Brandes, Gruse u. Lowy, Ind. engin. Chem. **28**, 554 [1936].

ändertem Propylen Butylen (Sdp. + 1°) und Isobutylen (Sdp. — 6°) erhalten. In der niedrigsiedenden Fraktion wurden Pentane, Pentene, Hexane und Hexene nachgewiesen. Die Benzinfraktion enthält reichliche Mengen C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe.

c) Isobutylen: Für die Polymerisation des Isobutylens wurden bisher an Metallhalogeniden im wesentlichen AlCl<sub>3</sub> und BF<sub>3</sub> verwendet<sup>8)</sup>. Die Angaben über die optimale Temperatur sind schwankend, sie liegt jedoch in der Regel nicht über + 50°. In einer Patentschrift<sup>9)</sup> wird die Verwendung von Chloriden der 2., 5., 6. und 8. Gruppe des periodischen Systems angeführt. Die Temperatur soll dabei 50° nicht überschreiten. Sicher trifft diese Temperaturangabe nicht für alle Halogenide zu. Unsere Versuchstemperaturen mit BeCl<sub>2</sub> lagen zwischen 125—200°. Bei 200° betrug bei einer Gesamtausbeute bis etwa 80% des angewandten Isobutylens der Anteil der Benzinfraktion (75—190°) etwa 80%. Dieser Anteil sank bei tieferer Temperatur unter gleichzeitiger Steigerung der über 200° siedenden Anteile. Die Benzinfraktion besteht in der Hauptsache aus Diisobutylen (und isomeren Octenen) neben Triisobutylen und seinen Isomeren. Der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen ist darin, ebenso wie in der höhersiedenden Fraktion, nur gering. In der höhersiedenden Fraktion glauben wir das bzw. ein tetrameres Isobutylen (Sdp. 101—102°/4 mm) nachgewiesen zu haben. An gasförmigen Produkten konnten wir neben unverändertem Isobutylen Propylen und Butylen nachweisen. In der Fraktion 25—75° fanden wir Isohexen neben Isopentan und Isohexan. Polymerisationen, die wir im Bombenrohr (Glas) durchführten, zeigten einen erheblich anderen Verlauf. Mehr als die Hälfte des Polymerisats bestand aus einer zähflüssigen gelben Masse, die bis 360° im Vakuum nicht überging. Die Unterschiede führen wir auf die verschiedenen Gefäßwandungen zurück, wobei die Wandung des Autoklaven sicher einen zusätzlichen katalytischen Einfluß ausübt.

d) Isohexen<sup>10)</sup>: Wir polymerisierten bei einer Temperatur von etwa 200° und Drucken zwischen 20—30 Atm. Die Ausbeuten betrugen bis zu 80% d. Th. bei Katalysatormengen zwischen 0.1—0.15 Mol. Die Benzinfraktion (75—190°) betrug bis zu 54% der Gesamtausbeute. Ihr Anteil sank mit sinkender Katalysatormenge. Sie bestand, der Siedekurve nach zu urteilen, in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der C<sub>8</sub>- daneben der C<sub>12</sub>-Reihe. Die tiefersiedende Fraktion (Sdp. 25—75°) enthielt kleine Mengen unveränderten Isohexens, dessen Anteil mit sinkender Katalysatormenge anstieg. Außerdem wurden Isopentan (Sdp. 26—29°), Isohexan (Sdp. 62°) und *n*-Hexan (Sdp. 67—69°) nachgewiesen. Der Anteil der über 200° siedenden Fraktionen betrug zwischen 20—30% der Gesamtausbeute. —

Abgesehen von BeCl<sub>2</sub> wurde zur Polymerisation auch BeO, ferner BeF<sub>2</sub> und Berylliumoxyfluorid verwendet. Unter diesen zeigte, wie zu erwarten, lediglich BeO eine mäßige katalytische Wirksamkeit, während die Versuche mit den Fluoriden nur geringe Ausbeuten ergaben. Die Polymerisation von Isobutylen mit sehr geringen Mengen BeO (1—2%) ergab bei 275° eine Aus-

<sup>8)</sup> z. B. I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. 1936 I, 1708; 1938 I, 2297; Waterman, Over u. Tulleners, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 699 [1934]; Waterman u. Leendertse, ebenda 53, 1151 [1934].

<sup>9)</sup> I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. 1936 I, 1708.

<sup>10)</sup> z. B. I.-G. Farbenindustrie A.-G., C. 1938 I, 2297.

beute von 25%. Davon bestand die Hauptmenge (80—90%) aus der Benzinfraktion, die sich wieder im wesentlichen aus einem Dimeren und daneben einem Trimeren des Isobutylens zusammensetzte. Die Daten des Dimeren (Sdp. 101—104°,  $d_4^{20}$  0.7187) stimmen mit denen des 2.4.4-Trimethylpentens-(1) (Sdp. 101°) und des 2.4.4-Trimethylpentens-(2) (Sdp. 104°<sup>11</sup>) überein. Ebenso stimmen das Trimere (Sdp. 177—178°) sowie das aus einer höher-siedenden Fraktion erhaltene Tetramere (Sdp. 101—102°/4 mm) mit den entsprechenden Produkten von Lebedew und Kobliansky<sup>11</sup>) überein.

Es scheint, daß durch das BeO im wesentlichen die Polymerisation begünstigt wird, und daß demgegenüber andere Reaktionen wie Crackung, Isomerisierung und Hydrierung zurücktreten. Ob für die Versuche amorphes oder kristallines BeO genommen wurde, war auf die Ergebnisse ohne Einfluß.

#### IV, Crackreaktionen.

Crackversuche mittels  $\text{BeCl}_2$  wurden an Anthracen, Phenanthren und einem aromatischen Steinkohlenteeröl ausgeführt. Anthracen und Phenanthren ergaben eine Flüssigkeit (etwa 15%), die Tetralin enthielt. Letzteres wurde als Dinitrotetralin bzw. nach Dehydrierung als Naphthalin nachgewiesen. Außer Tetralin waren, dem Siedepunkt nach zu urteilen, Alkylbenzole und Alkyl-naphthaline entstanden. Bei einem später unter wenig veränderten Bedingungen durchgeführten Versuch wurden vorwiegend destillierbare kristallisierte Substanzen erhalten, deren Charakterisierung noch aussteht. Die vorstehenden Versuche unterscheiden sich von ähnlichen Versuchen mit  $\text{AlCl}_3$  auch wieder durch die Notwendigkeit der Anwendung höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer. Ein Versuch zur Crackung eines aromatischen Steinkohlenteeröls verlief unbefriedigend und lieferte nur geringe Mengen Benzolkohlenwasserstoffe. Um in diesem Fall einen endgültigen Entscheid bezüglich der Eignung von  $\text{BeCl}_2$  treffen zu können, wird man die Versuche unter anderen Bedingungen wiederholen müssen.

#### Zusammenfassung.

Von den zahlreichen Metallhalogeniden, die zur Durchführung organischer Reaktionen herangezogen wurden, steht  $\text{AlCl}_3$  hinsichtlich der Mannigfaltigkeit der möglichen Reaktionen sowie der dabei erzielten Ausbeuten zweifellos an erster Stelle, wenn auch in einzelnen Spezialreaktionen andere Halogenide zuweilen bessere Ergebnisse liefern. Betrachtet man nunmehr die von uns mit  $\text{BeCl}_2$  durchgeführten Reaktionen, so erkennt man, daß  $\text{BeCl}_2$  sowohl hinsichtlich der Mannigfaltigkeit der Reaktionen als auch der Ausbeuten dem  $\text{AlCl}_3$  nahe steht. Vom theoretischen Standpunkt aus bedeutet diese Tatsache keinerlei Überraschung, sie war vielmehr zu erwarten.

Bestehen nun irgend welche Unterschiede in der Reaktionsweise zwischen  $\text{BeCl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$ ? Der charakteristischste Unterschied ist der, daß die Reaktionen mit  $\text{BeCl}_2$  einer höheren Temperatur bedürfen als die mit  $\text{AlCl}_3$ . So ist es verständlich, daß Reaktionen, die nur einer geringen „Aktivierung“ bedürfen, z. B. Kohlenwasserstoffsynthesen aus einer labilen Halogenverbindung, sehr glatt verlaufen, daß andererseits die Reaktionen mit fester gebundenem Halogen schwerer verlaufen. Die bisherigen Ergebnisse deuten

<sup>11</sup>) Whitmore u. Church, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3710 [1932]; Lebedew u. Kobliansky, B. **63**, 103 [1930].

darauf hin, daß auch die Ketonsynthesen weniger leicht vor sich gehen. Man kann versuchen, diese Unterschiede in der Reaktionsweise mit der Größe der Ionenradien von Be und Al in Beziehung zu bringen. Als primären Vorgang bei allen diesen Reaktionen darf man eine Zwischenverbindung komplexartiger Natur zwischen dem Metallhalogenid und einem reaktionsfähigen organischen Partner annehmen. Für das glatte Gelingen der Hauptreaktion ist es notwendig, daß diese Zwischenverbindung nicht zu stabil ist, vielmehr leicht wieder weiter reagieren kann. Im Falle des Be mit seinem kleineren Ionenradius wird nun eben diese komplexartige Zwischenverbindung stabiler sein als die des Al, d. h. für die weitere Umsetzung dieser Verbindung sind bei Be energischere Bedingungen (höhere Temperaturen) als bei Al erforderlich. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß Al und Be, aber auch die anderen verwendbaren Metallhalogenide, gute Komplexbildner darstellen.

Was nun allgemein die Ausbeuten bei den hier beschriebenen Versuchen mit  $\text{BeCl}_2$  anbetreffen, so entsprechen sie etwa denen mit  $\text{AlCl}_3$ . In einer Reihe anderer Versuche haben wir wesentlich schlechtere Ausbeuten erhalten, während wir andererseits in einigen Fällen auch bessere Ausbeuten als mit  $\text{AlCl}_3$  erzielten. Um endgültig etwas über die Ausbeute aussagen zu können, wird man für jeden einzelnen Versuch bzw. Versuchsreihe die optimalen Versuchsbedingungen festlegen müssen, was bei unseren Versuchen sicherlich nicht immer zutrifft. Auf einen Vorteil des  $\text{BeCl}_2$  gegenüber dem  $\text{AlCl}_3$  sei kurz hingewiesen: In all den Fällen, die zur Umsetzung molare Mengen Chlorid erfordern, wird man entsprechend dem niederen Molekulargewicht des  $\text{BeCl}_2$  (80) mit erheblich kleineren Mengen  $\text{BeCl}_2$  als  $\text{AlCl}_3$  (Mol.-Gew. 133.5) auskommen. Wir halten es für möglich, daß man in einzelnen Spezialreaktionen  $\text{BeCl}_2$  dem  $\text{AlCl}_3$  vorziehen wird. Andererseits ist es, auch schon aus wirtschaftlichen Gründen, ohne Zweifel, daß  $\text{AlCl}_3$  seine Vormachtstellung unter sämtlichen Metallhalogeniden auch weiterhin behaupten wird.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit im wesentlichen die Versuchsreihen beschrieben, in denen die Ähnlichkeit des  $\text{BeCl}_2$  mit dem  $\text{AlCl}_3$  zum Ausdruck kommt. Darüber hinaus haben wir eine Reihe von Tatsachen gefunden, in denen die Besonderheit des  $\text{BeCl}_2$  klar hervortritt. Wir werden später darüber berichten.

Für die Überlassung des Berylliumchlorids sowie der anderen Berylliumsalze sind wir der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., zu großem Dank verpflichtet. Dem Ammoniakwerk Merseburg (Leunawerke) danken wir für die Überlassung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Kondensationsreaktionen.

Diphenylmethan: 200 ccm Benzol, 31.5 g Benzylchlorid und 7 g wasserfreies  $\text{BeCl}_2$  werden unter Rühren 6 Stdn. im Ölbad von 100° unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die dunkelfarbige Lösung wird darauf auf Eis gegossen und die abgetrennte Benzolschicht 2-mal mit verd. Salzsäure, sodann 2-mal mit Wasser gewaschen. Ohne zu trocknen wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. 1. Frakt. Sdp.<sub>24</sub> 138° bis 143°; 2. Frakt. Sdp.<sub>24</sub> 143—200°; 3. Frakt. Sdp.<sub>24</sub> über 200°.

Die 1. Fraktion erstarrt sofort und besteht aus auch geruchlich reinem Diphenylmethan (Schmp. 26°). Ausb. 24.9 g = 60% d. Theorie. Die



2. Fraktion bildet nur eine kleine Zwischenfraktion. Die 3. Fraktion (9.1 g) wurde nochmals fraktioniert: a) Sdp.<sub>12</sub> 200—245°, b) Sdp.<sub>12</sub> 245—280°. Frakt. a) wird 5-mal aus Alkohol umkrystallisiert, sodann mit Äther gewaschen, um das u. U. noch vorhandene 1.4-Dibenzyl-benzol herauszulösen. Schmp. 78° = 1.2-Dibenzyl-benzol. Frakt. b) wird nochmals destilliert und 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Sodann wird mit so viel Äther aufgenommen, daß noch ein kleiner Rückstand verbleibt, und nach dem Verdampfen der Ätherrückstand noch 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt (83°) bleibt auch nach weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant. Es liegt 1.4-Dibenzyl-benzol vor.

Benzylchlorid und Toluol: 175 ccm über Natrium getrocknetes Toluol, 35 g Benzylchlorid und 6 g BeCl<sub>2</sub> werden unter Rühren im Ölbad von 110—125° erhitzt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung (1—2 Stdn.) wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und die abgetrennte Toluolschicht mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Toluols wird der Rückstand fraktioniert: 1. Frakt. Sdp.<sub>27</sub> 163—169°; 2. Frakt. Sdp.<sub>27</sub> 169—190°; 3. Frakt. Sdp.<sub>27</sub> 190—273°. Die 1. Fraktion zeigt bei nochmaliger Destillation: Sdp.<sub>25</sub> 164°. Ausb. 38.2 g Phenyl-tolylmethan = 76% d. Theorie. Die 2. Fraktion stellt nur eine kleine Zwischenfraktion dar. Die 3. Fraktion wird noch 2-mal destilliert: Sdp.<sub>33</sub> 280° bzw. Sdp.<sub>12</sub> 234—236°, Ausb. 7.5 g. Es handelt sich um Benzyl-[phenyl-tolylmethan].

3.240 mg Stbst.: 10.995 mg CO<sub>2</sub>, 2.162 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub> (272.16). Ber. C 92.59, H 7.41. Gef. C 92.55, H 7.47.

Die Oxydation des Phenyl-tolylmethans mit Bichromat/Schwefelsäure ergibt in der Hauptsache *p*-Benzoyl-benzoesäure neben sehr wenig *o*-Benzoyl-benzoesäure.

#### Benzylchlorid und *m*-Xylol.

Ansatz: 150 ccm getrocknetes *m*-Xylol, 33.5 g Benzylchlorid, 9.5 g BeCl<sub>2</sub>. Temperatur 130—140°; Dauer ½—1 Stde. 1. Frakt. Sdp.<sub>15</sub> 166—173°; 2. Frakt. Sdp.<sub>15</sub> 173—238°; 3. Frakt. Sdp.<sub>15</sub> 238—250°.

Die 1. Fraktion besteht aus Phenyl-xylylmethan. Ausb. 38.2 g = 73.6% d. Theorie. Die 2. Fraktion stellt nur eine geringe Zwischenfraktion dar. Die 3. Fraktion (8.1 g) wird nochmals destilliert: Sdp.<sub>14</sub> 240 bis 245°. Siedepunkt und Analyse sprechen für Benzyl-[phenyl-xylylmethan].

4.075 mg Stbst.: 13.750 mg CO<sub>2</sub>, 2.890 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 92.02, H 7.94.

#### Benzylchlorid und Mesitylen.

Ansatz: 80 g reines Mesitylen, 20 g Benzylchlorid, 7 g BeCl<sub>2</sub>. Temperatur 140—160°; Dauer etwa 25 Minuten.

1. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 180—186°; 2. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 186—237° (Zwischenfraktion); 3. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 237—260°.

Die 1. Fraktion, die beim Aufbewahren bei 0° krystallin erstarrt, wird aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 36°; Ausb. 25.9 g (78.1% d. Th.). Es handelt sich um Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan. Die 3. Fraktion (5.1 g) wurde nochmals destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 238—244°. Die Sub-

stanz wurde 2-mal aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 76°. Die Analyse spricht für Benzyl-phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-methan.

3.590 mg Sbst.: 12.060 mg CO<sub>2</sub>, 2.607 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 92.00, H 8.00. Gef. C 91.62, H 8.13.

#### Benzalchlorid und Benzol.

Ansatz: 150 ccm Benzol, 20 g Benzalchlorid, 11 g BeCl<sub>2</sub>. Temperatur 130—140°; Dauer 20 Stunden. Nach der üblichen Reinigung wird das Benzol und das nicht umgesetzte Benzalchlorid abdestilliert und bei der anschließenden Vakuumdestillation eine Fraktion Sdp.<sub>12</sub> 200—250° erhalten. Die in der Kälte erstarrende Substanz wird mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit Triphenylmethan 92—93°. Ausb. 8.7 g (28.7% d. Th.). In dem Rohprodukt sind, wie sich geruchlich feststellen läßt, geringe Mengen Diphenylmethan vorhanden.

#### Benzalchlorid und Toluol.

Ansatz: 130 ccm getrocknetes Toluol, 25 g Benzalchlorid, 6.5 g BeCl<sub>2</sub>. Temperatur: Schwaches Sieden des Gemisches. Dauer 3 Stunden.

1. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 208—225°; 2. Frakt.: Sdp.<sub>15</sub> 286—299°. Die 1. Fraktion wird nochmals destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 218—220°, Ausb. an Phenyl-*p*-ditolyl-methan 30.8 g (73% d. Th.). Die 2. Fraktion (2.1 g) wird gleichfalls noch einmal destilliert Sdp.<sub>12</sub> 286—289°. Vermutlich handelt es sich um Phenyl-*o*-ditolyl-methan:

3.240 mg Sbst.: 10.995 mg CO<sub>2</sub>, 2.183 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>20</sub> (272.16). Ber. C 92.59, H 7.41. Gef. C 92.55, H 7.54.

Bei der Oxydation des Phenyl-*p*-ditolyl-methans mit Bichromat-Schwefelsäure ebenso mit Permanganat wurde stets nur Terephthalsäure isoliert, die als Dimethylester (Schmp. 140°) identifiziert wurde.

#### Benzalchlorid und Dimethylanilin.

Ansatz: 115 g Dimethylanilin, 25 g Benzalchlorid, 8 g BeCl<sub>2</sub>. Temperatur 120—125°; Dauer 2 Stunden. Darauf wird die dunkelgrüne Lösung auf Eis gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestilliert. Die im Kolben verbleibende zähe Masse wird nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mehrfach mit Wasser gewaschen und sodann in 780 ccm 96-proz. Alkohol heiß gelöst. Von der beim Abkühlen zunächst ausfallenden geringen Menge ölicher Substanz wird abgegossen; die sich bei weiterem Stehenlassen bildenden Krystalle werden nach einigen Tagen abgesaugt. Ausb. 24 g Leukomalachitgrün. Aus dem Filtrat können durch mehrfaches Einengen noch insgesamt 7 g Substanz (Schmp. 92°) gewonnen werden. Die Hauptmenge wird nochmals aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 92°. Danach beträgt die Gesamtausbeute 27.6 g = 54.2 % d. Theorie.

#### Äthylbromid und Toluol.

Ansatz: 118 ccm Toluol, 20 g Äthylbromid, 12 g BeCl<sub>2</sub>. Temperatur 110—125°; Dauer 5 Stunden. Die Destillation wird in einer Widmer-Kolonnen vorgenommen.

Nach Abdestillieren des Toluols: 1. Frakt.: Sdp. 155—165°; 2. Frakt.: Sdp. 165—200°. Die 1. Fraktion zeigt bei nochmaliger Destillation Sdp.<sub>760</sub>

161—162°. Ausb. 10.3 g Äthyltoluol (47% d. Th.). Die 2. Fraktion zeigt bei nochmaliger Destillation Sdp.<sub>760</sub> 195—200°, Ausb. 3 g Diäthyltoluol (in der Literatur ist für Diäthyltoluol Sdp. 198° angegeben).

Die Oxydation des erhaltenen Äthyltoluols mit Dichromat/Schwefelsäure ergibt überwiegend (2.3 g Terephthalsäure) neben sehr wenig (0.1 g) Phthalsäure. Es liegt daher vorwiegend *p*-Äthyltoluol vor.

#### Acetylchlorid und Toluol.

Zu einer auf 35—40° erwärmten Mischung von 125 ccm Toluol und 25 g BeCl<sub>2</sub> läßt man unter Rühren innerhalb von 2½ Stdn. eine Lösung von 15 g Acetylchlorid in 50 ccm Toluol eintropfen. Nachdem man die Reaktionsmischung noch 1 weitere Stde. bei der gleichen Temperatur gehalten hat, läßt man erkalten. Es haben sich zwei Schichten gebildet, eine untere, rotbraune, schwer bewegliche und eine klare, fast farblose aus Toluol bestehende Schicht. Der Kolbeninhalt wird langsam auf Eis gegossen, wobei starke Aufhellung eintritt. Die abgetrennte Toluolschicht wird nach Waschen mit Salzsäure und anschließend Wasser destilliert. Nach Übergehen des Toluols wird der Rückstand im Vak. destilliert: Sdp.<sub>25</sub> 117—125°, Ausb. 20.5 g Methylacetophenon, d. s. 80% d. Theorie.

#### Acetylchlorid und Benzol.

Die Ausführung entspricht im wesentlichen der des vorstehenden Versuches. Ansatz: 175 ccm Benzol, 40 g BeCl<sub>2</sub>, Lösung von 15 g Acetylchlorid in 50 ccm Benzol. Temperatur 60°; Dauer des Eintropfens 2 Stdn., anschließend noch eine weitere Stde. erhitzen. Bei der Destillation werden 7.5 g Acetophenon (Sdp. 198—210°) erhalten (33% d. Th.).

#### Benzylalkohol und Benzol.

a) Diphenylmethan: 120 ccm Benzol, 20 g Benzylalkohol und 21.5 g BeCl<sub>2</sub> werden unter Rühren im Ölbad von 130—140° erhitzt. Nach 3 Stdn. wird das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Nach Waschen mit Salzsäure und anschließend mit Wasser wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert: 1. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 128—131°; 2. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 131—220° (geringe Zwischenfraktion); 3. Frakt.: Sdp.<sub>12</sub> 220—300°. Die 1. Fraktion erstarrt sofort nach der Destillation und stellt Diphenylmethan dar. Ausb. 18 g (58% d. Th.). Die 3. Fraktion, die gleichfalls erstarrt, besteht aus dem Dibenzylbenzol-Gemisch (2.5 g).

b) Benzylchlorid: 160 ccm Benzol, 30 g Benzylalkohol und 15.5 g BeCl<sub>2</sub> werden wie unter a) umgesetzt. Nach Abdestillieren des Benzols geht bei 76°/16 mm Benzylchlorid über. Ausb. 20 g (57% d. Th.). In weiteren Versuchen erhielten wir Ausbeuten von 55 bzw. 80% d. Theorie. Im Kolben blieb sehr wenig Rückstand (Geruch nach Diphenylmethan).

#### Benzhydrol und BeCl<sub>2</sub>.

6 g Benzhydrol und 12 g BeCl<sub>2</sub> werden im Ölbad von 100—110° 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach Zerlegen mit Eiswasser wird mit Benzol aufgenommen. Nach Abdestillieren des Benzols geht Diphenylchlormethan bei 135—145°/4 mm über. Es erstarrt beim Aufbewahren in Eis. Schmp. 14—15°. Ausb. 5.1 g (77% d. Th.).

### Benzylalkohol und Toluol.

120 ccm Toluol, 20 g Benzylalkohol und 24 g  $\text{BeCl}_2$  werden  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Ölbad von 145—155° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in dem Versuch Benzylalkohol/Benzol. Nach dem Abdestillieren des Toluols geht bei 151—158°/14 mm Phenyl-tolylmethan über. Ausb. 25 g (74.2% d. Th.). Als Nebenprodukt werden noch 3.5 g Benzyl-phenyl-tolylmethan erhalten.

### Aceton und $\text{BeCl}_2$ .

80 g  $\text{BeCl}_2$  werden in 116 g Aceton gelöst, sodann 5 Stdn. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß im Sandbad von 150° erhitzt. Dabei entweicht Chlorwasserstoff, die Lösung färbt sich dunkel. Nach dem Erkalten wird die Lösung in 150 ccm verd. Salzsäure gegossen, die ölige Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung noch 3-mal mit Benzol extrahiert. Die mit dem Öl vereinte Benzollösung wird mehrfach mit Wasser gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand fraktioniert, wobei 2 Fraktionen bei 125—130° und 190—200° übergehen, die nochmals für sich destilliert werden. Ausb. 26.5 g Mesityloxyd, Sdp. 129—130° (27% d. Th.); 10.8 g Phoron, Sdp. 197—199° (12% d. Th.). In anderen Versuchen ist die Ausbeute an Mesityloxyd zuweilen geringer, dafür die an Phoron entsprechend höher. Die Gesamtausbeute beträgt stets zwischen 35—40%.

### Methyläthylketon und $\text{BeCl}_2$ .

Eine Lösung von 20 g  $\text{BeCl}_2$  in einem Gemisch von 100 ccm Benzol und 18 g Methyläthylketon wird 6 Stdn. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß im Bad von 130° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in dem vorstehend beschriebenen Versuch. Es werden 4.7 g 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5) (30% d. Th.) erhalten. Sdp. 167—168°.

### Acetophenon und $\text{BeCl}_2$ .

150 ccm Benzol, 30 g Acetophenon und 20 g  $\text{BeCl}_2$  werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 6 Tage im Bad von 120° erwärmt. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie im Versuch Aceton +  $\text{BeCl}_2$ . Der nach dem Verdampfen des Benzols verbleibende Rückstand ist z. Tl. krystallin. Er wird mit Äther aufgenommen, worin sich der krystalline Anteil nicht löst, und die Krystalle absaugt. Schmp. 167—170°, nach Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 169—171°. Ausb. an Triphenylbenzol 3.5 g (13% d. Th.).

Die ätherische Lösung wird eingedampft und der Rückstand fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 240°/25 mm übergeht. Ausb. 7.5 g Dypnon (26% d. Th.).

### Benzaldehyd und Toluol.

50 ccm Toluol, 10.6 g Benzaldehyd und 20 g  $\text{BeCl}_2$  werden 70 Stdn. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß im Bad von 150° erwärmt. Nach Erkalten wird in 100 ccm verd. Salzsäure eingegossen, die Toluolschicht abgetrennt und die wäßrige Lösung noch 3-mal mit Benzol extrahiert. Die vereinte Benzol- und Toluollösung wird mehrfach mit Wasser gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, sodann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird fraktioniert: 1. Frakt. Sdp.<sub>3</sub> 170—210°, 2. Frakt. Sdp.<sub>3</sub> 210—270°. Beide

Fraktionen werden nochmals über Na destilliert: I.: Sdp.<sub>3</sub> 193<sup>0</sup>, Ausb. 13.0 g (48% d. Th.). II.: Sdp.<sub>3</sub> 270<sup>0</sup>, Ausb. 5.5 g (20.5% d. Th.).

I. 4.343 mg Sbst.: 14.786 mg CO<sub>2</sub>, 2.794 mg H<sub>2</sub>O.

II. 4.034 mg Sbst.: 13.720 mg CO<sub>2</sub>, 2.680 mg H<sub>2</sub>O. — 72.54 mg Sbst. in 4.41 g Benzol: Δ = 0.153.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub> (272.16). Ber. C 92.59, H 7.41.

I. Gef. „, 92.84, „, 7.20.

II. „, „, 92.74, „, 7.43. Mol.-Gew. 276.

Beide Fraktionen bestehen aus Phenyl-ditolylmethan, von denen die niedriger siedende Fraktion vermutlich die *p*-, die höhersiedende die *o*-Verbindung darstellt. Trotz Animpfens wurden beide Fraktionen nicht krystallin erhalten, so daß sie anscheinend noch nicht ganz rein sind. Die Darstellung der erstmals hergestellten krystallinen *o*-Verbindung ist im folgenden beschrieben.

Die Oxydation der 1. Fraktion mit alkalischer Permanganatlösung ergibt Terephthalsäure, die als Dimethylester identifiziert wird. Die gleiche Oxydation der Fraktion 2 führt zu keinem isolierbaren Oxydationsprodukt.

#### Phenyl-*o*-ditolyl-methan<sup>12)</sup>.

a) Phenyl-*o*-ditolyl-carbinol: 13.6 g Benzoesäure-methylester läßt man unter Eiskühlung zu einer Lösung von 5.5 g Mg in 42.7 g *o*-Brom-toluol und 100 ccm Äther hinzutropfen. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0<sup>0</sup> wird mit 250 ccm 2-*n*. Essigsäure zersetzt. Durch anschließende Wasserdampfdestillation wird unverändertes Ausgangsmaterial entfernt. Der Rückstand wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand im Vak. fraktioniert. Die bei Sdp.<sub>3</sub> 200—230<sup>0</sup> übergehende Fraktion enthält das Carbinol, das mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert wird. Schmp. 107—108<sup>0</sup>.

b) Phenyl-*o*-ditolyl-methan: 5.5 g Carbinol werden mit 6 g Zink und 30 ccm Eisessig 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Danach wird die Lösung filtriert und der Krystallisation überlassen. Ausb. 1.7 g, die noch 2-mal aus Methanol umkrystallisiert werden. Schmp. 104—105<sup>0</sup>. Zur Analyse wird bei 64<sup>0</sup>/2 mm über Phosphorperoxyd getrocknet.

4.732 mg Sbst.: 16.090 mg CO<sub>2</sub>, 3.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub> (272.16). Ber. C 92.59, H 7.41. Gef. C 92.70, H 7.38.

#### II) Verschiebungsreaktionen.

Phenylchloracetat und BeCl<sub>2</sub>: 10 g Phenylchloracetat werden, vermischt mit 14 g zerkleinertem BeCl<sub>2</sub>, 4 Stdn. auf 130—140<sup>0</sup> erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man die Reaktionsmasse auf Eis und bläst das *o*-Oxy- $\omega$ -chlor-acetophenon mit Wasserdampf über, während die *p*-Verbindung im Kolben zurückbleibt. Die als Öl übergehende *o*-Verbindung erstarrt beim Erkalten. Ausb. 3 g (30% d. Th.). Sie wird aus Ligroin, sodann nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 73<sup>0</sup>.

Das im Kolben verbleibende *p*-Oxy- $\omega$ -chlor-acetophenon scheidet sich beim Erkalten in hellbraunen Krystallen ab. Ausb. 2.3 g (23% d. Th.). Sie werden aus Wasser mit etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält weiße Krystalle, Schmp. 145—146<sup>0</sup>.

<sup>12)</sup> Hrn. cand. chem. H. Lutzmann danken wir für seine Mitarbeit an der erstmaligen Herstellung dieser Substanz.

*p*-Kresylbenzoat und  $\text{BeCl}_2$ .

8 g Kresylbenzoat und 8 g  $\text{BeCl}_2$  werden im Ölbad auf 145—150°  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt, anschließend noch kurze Zeit auf 160°. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis und treibt mit überhitztem Wasserdampf (150°) über. Ausb. an 2-Oxy-5-methyl-benzophenon 5.5 g (69% d. Th.). Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus wenig Ligroin 84°.

*p*-Kresylacetat und  $\text{BeCl}_2$ .

8 g *p*-Kresylacetat und 16 g  $\text{BeCl}_2$  werden unter Kühlung gemischt und 2 Stdn. auf 130° und 3 Stdn. auf 150° im Ölbad erhitzt. Das beim Erkalten fest werdende Reaktionsgemisch wird zerkleinert auf Eis gebracht. Zur Zerstörung unveränderten Esters setzt man zu dem Reaktionsgemisch (400 ccm Flüssigkeit) 50 ccm Salzsäure (*d* 1.12) hinzu und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird der Rückstand abgesaugt und getrocknet. Bei der Destillation geht das Umlagerungsprodukt einheitlich bei 120—125°/20 mm über. Ausb. 5 g 2-Oxy-5-methyl-acetophenon (63% d. Th.). Schmp. nach Umkrystallisieren aus Ligroin: 47—48°. Nitrierung: Der Versuch wird mit den gleichen Mengen wie vorstehend wiederholt. Das auf 400 g Eis gebrachte Reaktionsgemisch wird mit 50 ccm Salpetersäure (1.2) 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die rotgelbe Masse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Das Produkt wird destilliert, wobei bei 160—180°/14 mm die Hauptmenge (7 g) übergeht. Das Produkt wird 2-mal aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man kann jedoch auch das getrocknete Rohprodukt direkt aus Alkohol umkrystallisieren. Schmp. des 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-acetophenons 132°; schwach gelbliche Krystalle.

Die Substanz wird bei 50°/2 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3.847 mg Sbst.: 7.815 mg  $\text{CO}_2$ , 1.600 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 55.39, H 4.62. Gef. C 55.40, H 4.65.

Zur Darstellung des Na-Salzes wird 1 g mit 50 ccm 2-*n*. Natronlauge zum schwachen Sieden erhitzt. Man filtriert heiß vom Rückstand ab. In der Kälte scheidet sich die Na-Verbindung in rötlichen Nadeln ab (0.8 g). Sie wird aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert.

4.493 mg Sbst.: 8.077 mg  $\text{CO}_2$ , 1.503 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NNa}$ . Ber. C 49.77, H 3.69. Gef. C 49.03, H 3.47.

## III) Polymerisationsreaktionen.

*asymm.* Diphenyläthylen und  $\text{BeCl}_2$ .

8 g *asymm.* Diphenyläthylen werden mit 10 ccm Benzol und 8 g  $\text{BeCl}_2$  3 Stdn. am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß auf 110—120° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Kolbeninhalt auf Eis, wobei sich die Benzollösung stark aufhellt. Man gibt noch etwas Benzol (etwa 60 ccm) zu, trennt ab und wäscht die Benzollösung mehrere Male mit Wasser. Nach dem Abdampfen des Benzols wird der Rückstand mit heißem 96-proz. Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich das dimere Diphenyläthylen ab. Schmp. nach nochmaligem Umkrystallisieren 142°; Ausb. 6 g. Aus der Mutterlauge läßt sich noch 1 g gewinnen. Gesamtausbeute etwa 90%.

### Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und $\text{BeCl}_2$ .

Von den zahlreichen Versuchen, die unter den verschiedensten Bedingungen von Druck, Temperatur, Katalysatormenge und Reaktionsdauer durchgeführt wurden, sei im folgenden von jedem Kohlenwasserstoff nur ein Versuch geschildert.

Äthylen: Benutzt wird ein 2-l-Autoklav, in den Äthylen aus der Bombe bis zu einem Anfangsdruck von 56 Atm./19<sup>0</sup> eingeleitet wird. 30 g  $\text{BeCl}_2$  sind auf einer Siebplatte etwa in halber Höhe des Autoklaven verteilt. Man erhitzt auf 130<sup>0</sup> (Innentemperatur) und steigert ganz allmählich auf 200<sup>0</sup>, wobei der Druck stets etwa 110 Atm. beträgt. Bei dieser Temperatur wird 1 Tag erhitzt; dabei tritt ein Druckabfall von 110 auf 49 Atm. ein. Nach dem Erkalten (20<sup>0</sup>) beträgt der Druck noch 20 Atm.

Das im Autoklaven befindliche Gas wird durch ein mit Äther/Kohlensäure gekühltes Gefäß geleitet. Es lassen sich 3.5 g kondensieren, die zwischen - 5<sup>0</sup> und + 20<sup>0</sup> sieden. Die Ausbeute an flüssigem Polymerisationsprodukt beträgt 125 g. Es wird zunächst mit Alkali, dann mit Wasser gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die Destillation ergibt: 1. Frakt. 22—70<sup>0</sup>, 21.5 g (18.5 %); 2. Frakt. 71—170<sup>0</sup>, 29.5 g (25.4 %); 3. Frakt. 170 bis 300<sup>0</sup>, 39 g (33.7 %); Rückstand (viscoses braunes Öl): 26 g (22.4 %). Die Fraktion 1 wurde nochmals fraktioniert (5 Fraktionen). Auf Grund des Siedepunktes ließen sich Pentene, Pentane, Hexene und Hexane (Isohexan Sdp. 62<sup>0</sup>, *n*-Hexan Sdp. 67—69<sup>0</sup>) nachweisen. Eine Trennung der gesättigten und ungesättigten Verbindungen erfolgte durch Überführung letzterer in die Dibromverbindungen.

Propylen: 100 g Propylen (durch Äther/Kohlensäure verflüssigt) werden mit 10 g  $\text{BeCl}_2$  im Autoklaven 28 Stdn. auf 155—165<sup>0</sup> gehalten. Der Druck sinkt innerhalb dieser Zeit von 30 auf 19 Atm. Das Gas wird durch Äther/Kohlensäure kondensiert. Neben unverändertem Propylen als Hauptmenge sieden 3 g im Intervall - 6<sup>0</sup> bis + 1<sup>0</sup>. Dabei handelt es sich vermutlich um Isobutylen (- 6<sup>0</sup>) und *n*-Butylen (+ 1<sup>0</sup>). Das flüssige Polymerisat wird nach Waschen mit Alkali und Wasser und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  destilliert. 1. Frakt. 23—75<sup>0</sup>, 6.8 g (15.3 %); 2. Frakt. 75—175<sup>0</sup>, 9.2 g (20.7 %); 3. Frakt. 85—175<sup>0</sup>/13 mm, 17.5 g (39.3 %); Rückstand (Öl): 11.0 g (24.7 %). Die 1. Fraktion wurde nochmals fraktioniert (3 Fraktionen). Nach Überführung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in die Bromide wurden für die gesättigten Produkte Siedepunkte von insbesondere 26—30<sup>0</sup>, 37—42<sup>0</sup> (Pentane) und 68—69<sup>0</sup> (*n*-Hexan) gefunden.

Sämtliche Fraktionen waren ungesättigt.

Isobutylen: 110 g Isobutylen (durch Äther/Kohlensäure kondensiert) und 10 g  $\text{BeCl}_2$  werden 7 Stdn. im Autoklaven bei 200<sup>0</sup> erhitzt. Dabei sank der Druck von 27 auf 19 Atm. Rohausbeute an flüssigem Polymerisat 95 g. Nach der üblichen Reinigung wurde destilliert. 1. Frakt. 23—75<sup>0</sup>, 4.5 g (7.4 %); 2. Frakt. 75—190<sup>0</sup>, 49.5 g (81.8 %); 3. Rest 6.5 g (10.8 %).

An gasförmigen Produkten haben wir neben unverändertem Isobutylen eine bei + 2<sup>0</sup> siedende Substanz erhalten (*n*-Butylen?). Die 1. Fraktion wird nach Überführung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in die Bromide destilliert: Sdp. von 27—30<sup>0</sup> (Isopentan) und 60—61<sup>0</sup> (Isohexan). Bei Destillation der Bromide fanden wir u. a. einen Sdp. von etwa 200<sup>0</sup> (Isohexendibromid). Die 1. Fraktion ist zu 50—60% ungesättigt (Jodrhodanzahl<sup>13</sup>)

<sup>13</sup>) Kaufmann u. Grosse-Oetringhaus, B. 70, 911 [1937].

159.5). — Die 2. Fraktion wurde gleichfalls nochmals fraktioniert: a) 75—125<sup>0</sup> (insbesondere 100—125<sup>0</sup>), 38.5 g; b) 125—190<sup>0</sup> (insbesondere um 175<sup>0</sup>), 11 g. Die Fraktion a besteht in der Hauptsache aus Octenen neben wenig Octanen (Jodrhodanzahl 209.7); auch die Fraktion b ist überwiegend ungesättigt (Jodrhodanzahl 146.0). — Die Fraktion 3 zeigt bei nochmaliger Destillation eine bei Sdp.<sub>4</sub> 101—104<sup>0</sup> einheitlich übergehende Fraktion (Tetrameres des Iso-butylens, worauf auch die Analysen stimmen).

Isohexen: 102 g Isohexen und 9.5 g BeCl<sub>2</sub> werden 4 Stdn. im Auto-klaven bei 200<sup>0</sup> (etwa 20 Atm.) erhitzt. Ausbeute nach Reinigen und Trocknen: 88 g. Destillation: 1. Frakt. 22—57<sup>0</sup>, 3.0 g (3.4%); 2. Frakt. 57—66<sup>0</sup>, 17.2 g (19.6%); 3. Frakt. 66—74<sup>0</sup>, 6.8 g (7.7%); 4. Frakt. 74—188<sup>0</sup>, 31.4 g (35.7%); 5. Frakt. 70—195<sup>0</sup>/13 mm, 24.3 g (27.6%); 6. Frakt. 195—295<sup>0</sup>/13 mm, 4.8 g (5.5%); Rest 0.5 g (0.5%).

Die Fraktion 2 besteht zu etwa 50% aus Ausgangsmaterial, der andere Teil besteht aus hydrierten Produkten.

### Crackversuche.

#### Anthracen bzw. Phenanthren und BeCl<sub>2</sub>.

Ein Gemisch von 200 g gereinigtem Anthracen und 35 g BeCl<sub>2</sub> wird in einer Retorte 1 Tag im Sandbad von 300<sup>0</sup> erhitzt. Bei der anschließenden Destillation gehen 23 g einer grün-braunen Flüssigkeit über, die nochmals fraktioniert wird. 1. Frakt. 80—180<sup>0</sup>, 0.6 g; 2. Frakt. 180—320<sup>0</sup>, 20 g. Bei der nochmaligen Destillation der Fraktion 2 geht 1 Tl. bei 200—220<sup>0</sup> über. Bei der Nitrierung wird Dinitrotetralin erhalten. Zur Dehydrierung werden 20 g der Fraktion 2 mit 10 g Schwefel 4 Tage bei 200—240<sup>0</sup> behandelt. Bei der Destillation gehen bis 300<sup>0</sup> 5 g über, woraus nach Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol und Aufarbeiten der Mutterlauge 4 g Naphthalin gewonnen werden. Über weitere von uns durchgeführte Versuche soll später nach Charakterisierung der Spaltprodukte berichtet werden.

Bei einem analogen Versuch mit Phenanthren werden 31 g Rohprodukt erhalten.

## 235. Hellmut Bredereck und Gerhard Müller: Zur fermentativen Aufspaltung der Hefe- und Thymonucleinsäure (Nucleinsäuren, XIV. Mitteil. \*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juni 1939.)

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß nichts gegen die Annahme spricht, daß Hefe- und Thymonucleinsäure von ein und derselben „sauren“ Polynucleotidase (p<sub>H</sub> 4.9) gespalten werden<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Untersuchung wird nunmehr über die fermentative Spaltung der beiden Polynucleotide im alkalischen Milieu berichtet.

Klein<sup>2)</sup> hatte festgestellt, daß ein Fermentpräparat aus der Darmschleimhaut des Kalbes bei p<sub>H</sub> 9 Hefenucleinsäure wesentlich langsamer als Thymonucleinsäure dephosphoryliert. Die Abspaltung von Phosphorsäure aus den Nucleotiden durch das Ferment „Nucleotidase“ setzt voraus, daß

\*) XIII. Mitteil.: B. 72, 121 [1939].

1) Bredereck, Caro u. Richter, B. 71, 2389 [1933].

2) Ztschr. physiol. Chem. 218, 164 [1933].