

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr. I

Von Robert Schwarz und Dietrich Pflugmacher

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1940)

Wie wir vor einiger Zeit gezeigt haben¹⁾, entstehen durch Umsetzung von Siliciumtetrachloriddampf in einem Silitstab-beheizten „Abschreckrohr“ in verhältnismäßig glatter Reaktion und guter Ausbeute die homologen Siliciumchloride bis hinauf zum $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$.

Dies Ergebnis legte den Gedanken nahe, die Apparatur auch für pyrogene Synthesen in der organischen Chemie zu verwenden. Da der Reaktionsmechanismus bei der Entstehung der höheren Siliciumchloride nur so zu deuten ist, daß intermediär freie Radikale wie SiCl_2 oder SiCl_3 aus dem SiCl_4 entstehen, die sich dann zu Ketten zusammenlagern, konnte angenommen werden, daß auch einfache Kohlenwasserstoffe, Halogenalkyle und ähnliche Verbindungen unter Kondensation zu neuen höheren Kohlenwasserstoffen umgeformt werden würden.

Allgemein bekannt sind pyrogene Synthesen mit Acetylen als Ausgangsmaterial. Dieses wird beim Durchleiten durch glühende Röhren aus Porzellan oder Metall mit oder ohne Kontaktmassen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Styrol, Naphthalin, Diphenyl usw. umgesetzt. Die ersten grundlegenden Studien auf diesem Gebiet stellte Berthelot²⁾ an.

¹⁾ R. Schwarz u. H. Meckbach, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 241 (1937).

²⁾ Berthelot, Compt. rend. **111**, 471 (1890); Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie **1866**, 516; Ann. chim. phys. [4] **9**, 446, 469 (1866); **12**, 54, 64 (1867); Liebigs Ann. Chem. **139**, 273 (1866).

Eine besonders eingehende Arbeit wurde später von R. Meyer¹⁾ durchgeführt. Er verwendete eine aus zwei vertikalen Röhren bestehende Apparatur, die elektrisch auf Temperaturen von 650—800° geheizt wurde, und konnte über 30 aromatische und heterocyclische Verbindungen aus Acetylen allein und in Mischung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gewinnen. Die Teerausbeute betrug im günstigsten Fall 60% vom Gewicht des Acetylens. Die Menge des gewonnenen Benzols schätzte er auf ein Fünftel des Teergewichtes. Die übrigen Verbindungen, insbesondere Toluol, traten mengenmäßig gegen Benzol und Naphthalin sehr zurück. Von weiteren auf diesem Gebiet liegenden Arbeiten seien kurz erwähnt die von N. Zelinsky²⁾, der die Heizröhren mit Aktivkohle füllte, die von Ika und Ogawa³⁾, die als Katalysatoren Kaolin und Holzkohle verwendeten, und das Patentverfahren der I. G.⁴⁾, welches ein Acetylen-Äthylen-Gemisch unter einem Druck von 50 Atm. bei einer Temperatur von 400° umsetzt und dabei Benzol, Toluol und Butylen gewinnt.

Die Versuchsanordnungen aller soeben genannten Autoren machten es unvermeidlich, daß in den heißen Röhren nicht nur das Acetylen, sondern auch dessen Kondensationsprodukte der Hitze ausgesetzt und damit weiteren Reaktionsmöglichkeiten unterworfen waren. Als eine möglicherweise das Endergebnis in qualitativer und quantitativer Hinsicht stark beeinflussende Abwandlung des Verfahrens war die Benutzung unseres Abschreckrohres anzusehen. In ihm werden die primären Produkte der pyrogenen Kondensation einer weiteren thermischen Einwirkung durch das Abschrecken an der stark gekühlten Wand entzogen.

Wir begannen unsere Versuche mit Acetylen, um vergleichende Betrachtungen mit den Ergebnissen der genannten Autoren anstellen zu können und dehnten sie später auf gemischte Systeme, insbesondere mit Halogenalkylen aus.

¹⁾ R. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1609 (1912); 46, 3183 (1913); 47, 2765 (1914); 50, 422 (1917); 51, 1571 (1918); 53, 1261 (1920).

²⁾ N. Zelinsky, C. 1923, I, 1170; Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 264 (1924); Compt. rend. 177, 882—885 (1924).

³⁾ Iki u. Ogawa, C. 1927, I, 1470.

⁴⁾ Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation 1935, I, 220.

Die Apparatur

Nach einigen Vorversuchen erwies es sich als zweckmäßig, unsere bei den Siliciumversuchen verwendete auf die Angaben von A. Stähler zurückgehende Apparatur in mehrfacher Hinsicht abzuändern, um eine Verbesserung hinsichtlich der Gasdichtigkeit, der leichteren Auswechselbarkeit des Silitstabes und der Temperaturkontrolle zu erzielen. Das von uns

für die vorliegende Arbeit konstruierte Gerät hat folgende in Abb. 1 schematisch dargestellte Bauart. Der Silitstab S von 45 cm Gesamtlänge erhält seine

Stromzuführung durch zwei mit Kupferbacken versehene auf die verdickten Enden des Silitstabes aufgeschobenen Messingstäbe Z_1 und Z_2 . Der doppelwandige, wasserdurchflossene Kühlmantel M von 28 cm Länge besteht aus Kupfer und besitzt an seinen Enden Gewinde, auf die die Kappen K_1 und K_2 , die ebenfalls aus Kupfer bestehen, gasdicht

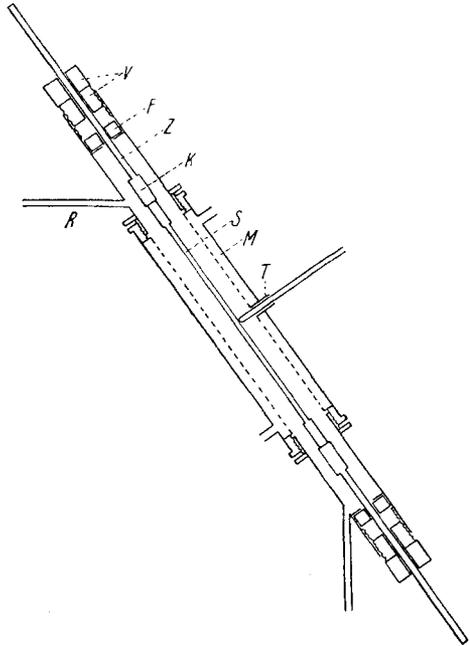


Abb. 1. Abschreckrohr

aufgeschraubt werden können. Diese Kappen tragen ein Ansatzrohr R_1 und R_2 , die in einem Normalschliff auslaufen und zum Anschluß an die Glasteile der Apparatur dienen. Die gasdichte Durchführung der Stromzuleitungsstäbe erfolgt am Ende der Kappen durch die Gewindeverschlüsse V_1 und V_2 . Zur sicheren Führung und zur Isolierung dient ein in die Kappe eingelassener Fiberring F_1 und F_2 , der auf einem eingelöteten Kupfering als Lager aufsitzt. In den zwischen Fiberring und Verschußstück liegenden Hohlraum wird mit etwas Wasser angeteigtes Asbestpulver eingefüllt und dagegen das Verschußstück fest eingeschraubt. Der Kupfermantel besitzt

in der Mitte einen Tubus *T*, durch den das mit einem Schutzrohr umkleidete Thermoelement so eingeführt werden kann, daß es auf dem Siliciumstab aufliegt und somit die Maximaltemperatur des Ofens zu messen gestattet.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, in welcher Weise das Abschreckrohr in die gesamte Apparatur eingebaut ist.

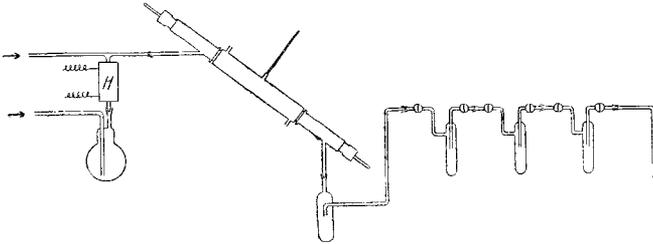


Abb. 2. Apparatur für pyrogene Synthesen

Wir beschreiben an dieser Stelle ferner vorwegnehmend zwei Apparaturen zur Bestimmung der Dampfdichte, die wir mit Erfolg zur schnellen Ermittlung des Molekulargewichtes gasförmiger und flüssiger Reaktionsprodukte verwendet haben.

Apparat zur Bestimmung der Gasdichte

Die in Abb. 3 schematisch gezeichnete Apparatur besteht aus einer mit Hahn und Schliiff versehenen Glaskugel, einem Hg-Manometer, und einer Falle mit dem zu untersuchenden Stoff. Das System war an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe und eine Ölpumpe angeschlossen. Das Volumen der Glaskugel war bekannt. Die Messung ging so vor sich, daß das System evakuiert und die Kugel luftleer gewogen wurde. Darauf wurde das System wieder evakuiert und Substanz aus der Falle bei niederen Temperaturen in das System

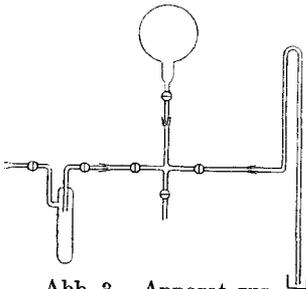


Abb. 3. Apparat zur Messung der Gasdichte

verdampft. Dabei stellte sich ein Dampfdruck ein, der am Manometer abgelesen wurde. Die Kugel wurde abgenommen und gewogen. Die Gewichtszunahme entsprach der Masse des eingeschlossenen Gases. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$M = \frac{R \cdot T \cdot m}{p \cdot v}$$

T war die Temperatur (absolut), welche die Glaskugel bei der Druckeinstellung hatte. R ist die universale Gaskonstante. Der abgelesene Druck wurde reduziert nach der Formel $\Delta = \gamma \cdot h \cdot t$, worin γ der spezifische Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, h die Höhe der Quecksilbersäule und t die Temperatur des Systems bedeuten.

Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei niederen Drucken.

Zu diesem Zweck wurde ein Apparat zusammengesetzt, in welchem Dampfdichtebestimmungen für Drucke zwischen 5 und 60 mm Hg vorgenommen werden können. Dafür kommen

solche Stoffe in Frage, deren Dämpfe sich bei höherem Druck bei Raumtemperatur an den Apparat-Wandungen wieder kondensieren, deren Molargewicht deswegen bei niederm Dampfdruck bestimmt werden muß. An die Stelle eines Hg-Manometers trat ein mit konz. H_2SO_4 gefülltes Capillarmanometer, dessen Empfindlichkeit etwa 7-mal so groß wie die des Quecksilbermanometers war. Es war gegen ein Quecksilbermanometer geeicht. In dem Apparat waren (vgl. Abb. 4) zusammen-

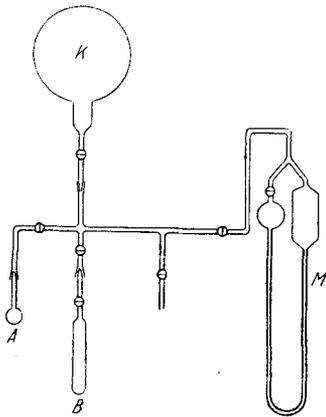


Abb. 4. Apparat zur Messung der Dampfdichte

geschaltet: ein Vorratskölbchen A , etwa 3 ccm groß, eine mit Hahn versehene Falle B , der Zusatzkolben K und das Capillar-Manometer M . Die Bestimmung wurde auf Grund der vorstehenden Formel vorgenommen. Zu messen waren m und p , während v , das Volumen des gesamten Apparates bekannt war. Diese Größe war dadurch ermittelt worden, daß mit reinem Benzol einige Dampfdichtebestimmungen durchgeführt wurden, worauf die obengenannte Formel nach v ausgerechnet wurde. Für eine Bestimmung wurde das System auf Hochvakuum gepumpt, die Falle B verschlossen, abgenommen und gewogen. Nach ihrem Anschalten wurde das Kölbchen A mit etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und mit flüssiger Luft gekühlt. Das gesamte System wurde abermals

evakuiert und darauf die Kühlung von A entfernt. Die Substanz begann zu verdampfen, der steigende Dampfdruck wurde am Manometer verfolgt, und wenn er eine hinreichende Höhe hatte, wurde A durch einen Hahn vom übrigen System abgesperrt. Der eingestellte Druck wurde abgelesen und dann die Falle B mit flüssiger Luft gekühlt. Wenn nach etwa 2—3 Minuten das Manometer den Nullpunkt erreicht hatte und das im System befindliche Gas vollständig in B eingefroren war, wurde B vom System abgesperrt, auf Raumtemperatur gebracht und gewogen. Die Differenz seiner beiden Wägungen entsprach der Masse m , die im System den Druck p bei Raumtemperatur entwickelt hatte.

Versuche mit Acetylen

Das als Ausgangsmaterial benutzte Acetylen wurde einer Stahlflasche entnommen. Um es von seinen Verunreinigungen wie Aceton, Phosphor-, Schwefel- und Siliciumwasserstoff zu befreien, wurde es durch eine Reinigungsanlage geschickt, die aus einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, einem mit Chlorkalk gefüllten Rohr, drei Waschflaschen mit Chromschwefelsäure und einem mit P_2O_5 gefüllten Rohr bestand. Hiernach vereinigte es sich mit Wasserstoff, der eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein P_2O_5 -Rohr passiert hatte. Im ersten Versuch wurde das Acetylen mit Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Der Versuch dauerte 31 Stunden, die Stromstärke betrug im Durchschnitt 20 Amp., die Temperatur des Silitstabes 600° . Die Strömungsgeschwindigkeit des Acetylens betrug 6 Liter/Stunden. Die erste Falle F_1 blieb ohne Kühlung. Die nächsten Fallen wurden mit Kältebad auf -70° , die letzte Falle mit flüssiger Luft auf -190° gekühlt. Die Gesamtausbeute betrug 110 g Kondensat aus 180 Liter Acetylen. Sie verteilte sich auf 83 g schwarzen Acetyleneers in der ersten Falle und 26 g hellgelben Öles in den beiden letzten Fallen. Bei der fraktionierten Destillation des Inhaltes der ersten Falle wurde eine Zerlegung in folgende Teile vorgenommen:

- a) $76-110^\circ$, b) $110-135^\circ$, c) $140-160^\circ$,
d) $178-180^\circ$, e) $202-204^\circ$.

a) bestand aus reinem Benzol und machte den Hauptanteil der Fraktionierung aus. b) konnte Toluol und Xylole enthalten. Um diese zu ermitteln, wurde die Fraktion nitriert¹⁾. Etwa 5 g wurden tropfenweise ohne Kühlung zu rauchender Salpetersäure zugesetzt. Nachdem die heftige Reaktion beendet war, wurde unter Eiskühlung mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure versetzt, einige Spatelspitzen NaNO_3 zugegeben und eine halbe Stunde im Glycerinbad im Sieden gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen, die gelbliche Krystallmasse abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der schwach gelben Nadeln lag bei 85°C . Nach genau gleicher Methode dargestelltes 2,4-Dinitrotoluol aus reinem Toluol zeigte einen Schmelzpunkt von 69° an. Die Fraktion b) konnte also keineswegs Toluol enthalten, vielmehr entspricht der Schmelzpunkt des Nitroprodukts dem des 2,4-Dinitrobenzols (88°). Nach gleicher Methode nitriertes Benzol gab eine Verbindung, welche nach Umkrystallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 88° zeigte. Toluol war also nicht nachzuweisen.

Die Fraktion c) konnte noch Xylole enthalten. Eine Nitrierung eines Teiles dieser Fraktion ergab jedoch ein gelbbraunes kautschukähnliches Produkt, welches nicht in krystallisierte Form gebracht werden konnte. In c) wurde auch Styrol vermutet. Zum Nachweis wurden 2 g mit dem gleichen Volumen Chloroform versetzt und unter Eiskühlung tropfenweise bei künstlichem Licht bis zu bleibender gelber Farbe mit Brom versetzt. Zunächst blieben die erwarteten Krystalle von Styroldibromid aus. Nach 7-tägigem Stehen war das überschüssige Lösungsmittel abgedunstet und eine krystalline Masse zurückgeblieben, welche abgesaugt und aus 80% Methanol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 69° (Styroldibromid Schmp. = $72-73^\circ$).

Die Mikroverbrennung ergab:

5,168 mg Subst.: 6,920 mg CO_2 , 1,430 mg H_2O . — 17,040 mg Subst.:
24,220 mg AgBr.

¹⁾ H. Meyer, Bestimmung und Nachweis organischer Verbindungen.

Ber. für Styroidibromid	C 36,36	H 3,03	Br 60,61
Gef. „ „ „	„ 36,55	„ 3,09	„ 60,50

Somit ist Styrol nachgewiesen.

Die Krystalle e) wurden aus Methanol umkrystallisiert. Sie rochen intensiv nach Naphthalin und zeigten dessen Schmelzpunkt von 70° C.

Die Fraktionierung des Produktes aus den beiden letzten Fallen ergab einen Hauptteil bei 79—85°. Vor- und Nachlauf waren dagegen gering. Die Halbmikroverbrennung des Hauptteils ergab auf Benzol passende Werte.

34 mg Subst.: 115,9 mg CO₂, 24,5 mg H₂O.

Ber. C 92,2 H 7,6 Gef. C 92,1 H 7,9

Ein anderer Teil wurde nitriert. Aus Methanol wurden lange helle Nadeln erhalten: Schmp. 89° C. Es lag also 2,4-Dinitrobenzol vor. Das Kondensationsprodukt in den beiden letzten Fallen bestand im wesentlichen aus Benzol.

Das Ergebnis dieses Versuches ist also, daß die niederen Fraktionen aus Benzol bestanden. Styrol und Naphthalin konnten nachgewiesen werden, Toluol dagegen nicht. Die Gesamtausbeute an Teer betrug 61% des durchgeleiteten Acetylens. Dies entspricht größenordnungsmäßig den Ausbeuten von R. Meyer und N. Zelinsky. R. Meyer erhielt etwa 60%, Zelinsky 70% Teer.

Um die in dem Teer möglicherweise vorhandenen geringfügigen Anteile besser erfassen zu können, führten wir eine zweite Acetylen-Kondensation als Dauerversuch durch. Hierbei mußte nach jeweils 2 Tagen der Silitstab ausgewechselt werden, da sich auf ihm reichliche Mengen Kohlenstoff abschieden, wodurch die Temperatur bei gleichbleibender Stromstärke um 100° und mehr absank. Die maximale Stromstärke betrug bei einer Spannung von 38 Volt 24,5 Amp. = 931 Watt. Der Versuch dauerte 148 Stunden, während dessen 400 Liter den Apparat passierten.

In der ersten Falle wurden 341 g Acetylenteeer aufgefangen, in den übrigen insgesamt 40 g eines hellgelben Öles. Der Inhalt der letzten Falle wurde einer Dampfdichtebestimmung unterzogen. In der weiter oben beschriebenen Dampfdichtebestimmungsapparatur entwickelte der Falleninhalte bei - 80° jedoch noch keinen Druck, so daß sowohl Methan wie Äthan nicht

anwesend sein konnten. Dies kann bei der geringen Strömungsgeschwindigkeit nicht in Erstaunen setzen, da hierbei im Reaktionsraum diese Verbindungen zu weiteren Reaktionen Zeit haben. Der Acetylenteer ergab bei der Fraktionierung als Hauptmenge 36 g Benzol. Die nächste bei 110° übergehende Fraktion war mit 2 g gering. Durch Nitrierung und Umkrystallisation des erhaltenen Produktes aus Methanol wurde Trinitrotoluol erhalten.

27,1 mg Subst.: 36,7 mg CO₂, 5,1 mg H₂O.

Ber. C 37,0 H 2,2 Gef. C 37,2 H 2,1

Auf die Gesamtausbeute berechnet beträgt die Toluol- ausbeute nur 0,6%. Von 200—220° gingen 80 g Naphthalin über. Dieses ist das Hauptprodukt der Acetylen-Kondensation. Eine Probe aus Methanol krystallisiert, zeigte einen Schmelzpunkt von 70°, der dem des Naphthalins entspricht.

Die nächsten Fraktionen waren gefärbt:

220—230 hellgelb	240—260 gelb
240—257 grünblau	273—277 gelb.
267 grün	

Bei 283 und 294° ging eine weiße Krystallmasse über, daneben ein wenig eines gelben Öles. Die Fraktion 220—230° betrug etwa 12 g, die übrigen je 5 g. Die blaue Fraktion (220—230°) wurde abermals fraktioniert. Daneben ging neben einigen Gramm Naphthalin die blaue Verbindung über¹⁾.

Die bei 287 und 294° übergegangenen Krystalle wurden von der gelben flüssigen Beimengung durch Absaugen befreit; dann wurde auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkrystallisiert. Die feinen weißen Krystallnadeln schmolzen bei 113° und siedeten bei 294°. Diese Daten entsprachen dem Fluoren.

Eine Halbmikroverbrennung bestätigte Fluoren:

30,1 mg Subst.: 103,6 mg CO₂, 16,2 mg H₂O.

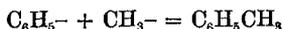
Ber. C 94,1 H 5,9 Gef. C 94,2 H 6,0

Beim Vergleich beider Versuche ergibt sich folgendes:

¹⁾ Möglicherweise handelt es sich bei dem blauen Kohlenwasserstoff um ein Azulen, eine dem Naphthalin isomere Verbindung, die nach Plattner u. Pfau [Helv. chim. Acta 20, 224 (1937)] Bicyclo-dekapentaen ist. Vgl. hierzu Ruzicka u. Rudolph, Helv. chim. Acta 9, 118 (1926), ferner Schläpfer u. Stadler, Helv. chim. Acta 9, 185 (1926), die Azulen aus Cuprenteer isoliert haben.

Im ersten Versuch gingen von 110 g Teer 50 g zwischen 70 und 200° über; das sind 45%. Beim zweiten Versuch destillierten nur 15,6% in jenem Temperaturbereich über. Dies zeigt deutlich den Einfluß von Trägergas und Strömungsgeschwindigkeit. Ersteres war im ersten Versuch vorhanden, im zweiten nicht. Die Strömungsgeschwindigkeit war im ersten Versuch nahezu doppelt so groß wie im zweiten und führte dazu, die primären Kondensationsprodukte schnell aus dem Bereich des heißen Silitstabes zu entfernen, also weitere Reaktionen zu höher siedenden Produkten zu verhindern. Im zweiten Versuch geschah dies nicht; das Hauptprodukt war demnach nicht Benzol, sondern Naphthalin. Die abschreckende Wirkung der kalten Rohrwand genügt nicht, um die Kondensation auf primärer Stufe wie Benzol und Styrol festzuhalten. Wirkt sie jedoch zusammen mit höherer Strömungsgeschwindigkeit, so wird die Benzolausbeute sehr hoch. Sie beträgt 36% des Teers und ist somit ebenso groß wie bei den Versuchen Zelinskys, der 35% angibt. R. Meyer fand dagegen nur bei etwa 20%, während bei dem oben erwähnten I. G.-Verfahren 90% Benzol und Toluol des Kondensates erhalten wurden. Der Energieaufwand ist allerdings groß. Zur Darstellung von 40 g Benzol aus Acetylen wurden in 31 Stunden 930 Watt benötigt, das sind 28,9 Kilowattstunden.

Auffällig an den beiden Versuchen ist die geringe Toluolbildung. Im ersten Versuch konnte überhaupt nichts davon nachgewiesen werden, im zweiten betrug die Ausbeute nur 0,6%. Zelinsky hatte in seinen Versuchen 4% Toluol, bezogen auf das Teergewicht, erhalten. Unter der Voraussetzung, daß das Reaktionsschema



zutrifft, kann Toluol nur bei Anwesenheit von Methyl gebildet werden. Eine Erhöhung der Methylkonzentration sollte die Toluolbildung begünstigen. Von diesem Gesichtspunkt aus unternahmen wir Versuche in Anwesenheit von Methylhalogeniden.

Versuche zur Darstellung von Toluol mit Hilfe von Methylhalogeniden

In einem Vorversuch wurden CH_3Br , C_2H_2 und H_2 durch die Röhre geschickt. Die Abgase wurden auf Bromwasserstoff

durch Einleiten in AgNO_3 -Lösung geprüft. In der Tat wurde Bromwasserstoff nachgewiesen. Da jetzt noch unklar blieb, ob die Entstehung des HBr einer Reaktion zwischen Acetylen bzw. Benzol und Brommethyl oder zwischen Brommethyl und Wasserstoff zuzuschreiben war, untersuchten wir das Verhalten von Brommethyl und Wasserstoff allein im Abschreckrohr. Zwischen die erste und zweite Falle wurden zwei Waschflaschen mit etwa 30% iger Kalilauge geschaltet, um Bromwasserstoff von den gekühlten Fallen fernzuhalten. Die beiden nächsten Fallen wurden auf -70° , die letzte Falle auf -180° gekühlt. Die Temperatur betrug etwa 500° . Im Laufe des Versuchs erwärmten sich die Waschfallen, es schieden sich allmählich Krystalle von KBr aus. In der letzten Falle traten außer weißen Krystallen etwa 8 ccm einer wasserklaren Flüssigkeit auf. Dieser gesamte Falleninhalte wurde Dampfdichtebestimmungen unterworfen.

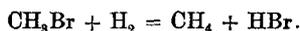
Die beiden ersten Bestimmungen wurden an einem Destillat von -150° vorgenommen:

I		II	
$m = 0,1180 \text{ g}$		$m = 0,1220 \text{ g}$	
$R = 0,082$		$R = 0,082$	
$T = 292^\circ \text{ abs.}$	$M = 17,1$	$T = 292^\circ \text{ abs.}$	$M = 16,7$
$v = 0,182 \text{ Liter}$		$v = 0,182 \text{ Liter}$	
$p = 0,90 \text{ Atm.}$		$p = 0,96 \text{ Atm.}$	

Als niedrigst siedenden Anteil enthielt die Falle also Methan ($M = 16$). Dieses wurde bei -130° abgedampft. Erst bei 0° wurde wieder ein für eine Messung hinreichender Dampfdruck entwickelt. Die Dampfdichte entsprach mit $M = 91,4$ der des Methylbromids (95).

$m = 0,412 \text{ g}$	
$R = 0,082$	
$T = 292^\circ \text{ abs.}$	$M = 91,4$
$v = 0,182 \text{ Liter}$	
$p = 0,59 \text{ Atm.}$	

Die Bildung von Methan zeigt, daß Methylbromid und Wasserstoff miteinander reagiert haben nach:



Damit ist Wasserstoff als Füllgas als nicht geeignet erwiesen. Dies wurde noch durch einen zweiten Versuch be-

stätigt, in welchem unter gleichen Bedingungen Methylbromid in Stickstoffatmosphäre behandelt wurde. Es fand erhebliche Rußabscheidung und HBr-Bildung statt. Die Dampfdichtebestimmung des Inhaltes der letzten auf -180° gekühlten Falle ergab $M = 93,1$.

$$\begin{aligned} m &= 0,5941 \text{ g} \\ R &= 0,082 \\ T &= 371,2^{\circ} \\ v &= 0,182 \text{ Liter} \\ p &= 0,86 \text{ Atm.} \end{aligned}$$

Es lag also nur Methylbromid vor, Methan war nicht gebildet worden. Methylbromid hatte sich zersetzt nach $\text{CH}_3\text{Br} = \text{C} + \text{H}_2 + \text{HBr}$.

Aber auch bei der Umsetzung von Acetylen mit Methylbromid und Stickstoff als Trägergas wurde kein anderes Ergebnis erzielt. In den Fällen konnten lediglich die Ausgangsprodukte nachgewiesen werden. Erst als Acetylen und Methylbromid ohne Füllgas in die Röhre geleitet wurden, schien eine Reaktion einzutreten. Die Bedingungen waren: 550° , 20 Amp., 9 Stunden Dauer, Strömungsgeschwindigkeit für Acetylen 6 Liter/Stunden, für Methylbromid 3 Liter/Stunden, das Mischungsverhältnis war also 2:1. Hinter die erste Falle waren zwei mit 30% NaOH gefüllte Waschfallen zur Bindung von HBr eingeschaltet. Die beiden nächsten Fallen waren mit Kältebad auf -80° , die letzte mittels flüssiger Luft auf -180° gekühlt. In der ersten Falle schieden sich etwa 8 ccm eines schwarzen Kondensates ab, welches nach Trocknung mit K_2CO_3 fraktioniert wurde. Nach Übergang weniger Tropfen bei $40-50^{\circ}$ und $50-60^{\circ}$ erfolgte Zersetzung unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Es lagen hier wohl bromierte leicht zersetzliche Körper vor. In der 2. und 3. Kondensationsfalle hatten sich etwa 4 ccm eines gelben Öles abgeschieden. Dieses wurde einer Dampfdichtebestimmung bei niederem Druck unterzogen. Die Bestimmung des Öles ergab folgendes:

I	II
$m = 0,1900 \text{ g}$	0,1940 g
$p = 0,0596 \text{ Atm.}$	0,0609 Atm.
$T = 291,2^{\circ} \text{ abs.}$	$292,2^{\circ} \text{ abs.}$
$v = 0,948 \text{ Liter}$	0.948 Liter
$R = 0,082$	0,082
$M = 80,3$	80,5

Das Molekulargewicht der stark lauchartig riechenden Flüssigkeit entsprach dem des Benzols $M = 78$. Der Geruch ließ zunächst einen anderen Stoff vermuten; Siedepunkt und Molekulargewicht entsprachen dem Hexatrien (1,3,5), dessen Bildung aus Acetylen durchaus denkbar ist. Der Stoff band ziemlich stark Brom. Jedoch fand bei Behandlung mit konz. H_2SO_4 nicht die für Hexatrien charakteristische Polymerisation statt. Mit Nitriersäure trat dagegen der typische Geruch von Nitrobenzol auf. Es lag also doch im wesentlichen Benzol vor. Eine Dampfdichtebestimmung des Inhalts der letzten Falle ergab die Anwesenheit von Acetylen. Der Eintritt einer aus Methylbromid stammenden Methylgruppe in das aus Acetylen gebildete Benzol konnte nicht festgestellt werden. Wohl aber waren Reaktionsprodukte zwischen Brom und niederen Kondensationsstufen des Acetylen entstanden, die infolge ihres Zerfalls beim Destillieren nicht näher identifiziert werden konnten.

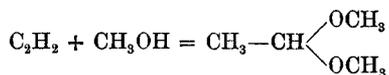
In einem weiteren Versuch wurde das Verhalten von Methylchlorid gegen Acetylen untersucht. (Methylchlorid wurde entwickelt, indem Dimethylsulfat zu 50° warmer konz. HCl zutropfen gelassen wurde. Das Gas wurde durch zwei Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 in eine mit Luft gekühlte Falle geleitet und aus dieser nach Bedarf verdampft.) Die Versuchsbedingungen waren: etwa $450-500^\circ$, 8 Stunden Dauer, Anordnung und Kühlung von Vorlagen und Waschfallen wie in dem vorhergehenden Versuch.

In der ersten Falle schieden sich etwa 15 ccm eines dunklen Teers ab, der nach Trocknen mit K_2CO_3 wiederum nicht destillierbar war, sondern sich unter HCl -Entwicklung zersetzte. In der 2. und 3. Falle hatten sich etwa 5 ccm einer gelben Flüssigkeit abgeschieden, welche bei $78-80^\circ$ destillierte. Der Geruch war rein benzolartig. Wieder hatte sich Benzol gebildet, ohne daß Methylgruppen eingetreten waren.

Ein Versuch, in dem Acetylen zusammen mit Methanol dämpfen durch die Röhre geleitet wurde, ergab eine Anzahl von Verbindungen von aliphatischer Natur wie Aldehyde, Ketone. Sie wurden im einzelnen nicht näher charakterisiert. Die Reaktionen:

$3 C_2H_2 = C_6H_6$ und $C_6H_6 + CH_3OH = C_6H_5CH_3 + H_2O$
hatten nicht stattgefunden.

Eine bei 65—69° übergehende Fraktion wurde analysiert und als Dimethyl-Äthylacetal (Sdp. 64°) erkannt, das nach



entstanden war.

37,8 mg Subst.: 71,1 mg CO₂, 37,5 mg H₂O.

Ber. C 51,7 H 11,1 Gef. C 53,2 H 11,1

Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen erschien es uns zweckmäßig, das System noch einfacher und durchsichtiger zu gestalten, an die Stelle des reaktionsfähigen Acetylens das Benzol treten zu lassen und so das System Benzol—Methylhalogenid zu untersuchen.

Das Verhalten des Toluols im Abschreckrohr

Man kann die Bildung von Toluol aus Benzol und Methylhalogenid nicht erwarten, wenn die Temperatur in der Röhre bereits über der Zersetzungstemperatur des Toluols liegt. Um diese zu bestimmen, wurden Toluoldämpfe mit Stickstoff in die Röhre bei von Versuch zu Versuch um 100° gesteigerten Temperaturen eingeleitet. Von 300—600° bestand der Hauptanteil der Fraktion aus unverändertem Toluol; benzolhaltige Vorläufe wurden nicht gefunden. Die Destillationsrückstände von den Versuchen 700—1200° waren gering. Sie wurden gesammelt und erstarrten nach 4 Tagen zu einer strahligen Krystallmasse, die auf Ton abgepreßt wurde. Ihre geringe Menge gestattete kein weiteres Umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt lag bei 49—51°, stimmte also annähernd mit dem des Dibenzyls (Schmp. = 51—52°) überein. Diese Verbindung hat übrigens schon Berthelot beim Durchleiten von Toluoldämpfen durch heiße Porzellanröhren neben Benzol erhalten. Nach G. Meyer¹⁾ entsteht sie aus Toluol beim Erhitzen auf 625°. Die niedrigste Temperatur, bei der Dibenzyl in unserer Versuchsreihe auftrat, war 700°. Über diese Temperatur hinaus durfte also bei den folgenden Versuchen zur Toluolbildung nicht gegangen werden.

¹⁾ G. Meyer, Mh. Chem. 37, 685 (1936).

Die Umsetzung von Benzol mit Methylhalogeniden

Die Versuchsreihe wurde begonnen mit dem Gemisch von Benzoldämpfen und Methylbromid. Dieses wurde aus einer Bombe entnommen. Benzol befand sich in einem auf nahe dem Siedepunkt erhitzten Kolben, durch den sauerstofffreier Stickstoff geleitet wurde. Der mit Benzoldämpfen beladene Stickstoff wurde in die Röhre zusammen mit Methylbromid geleitet. Um eine frühzeitige Kondensation der Benzoldämpfe in den Zuleitungsröhren zu verhindern, wurden diese mit einem kleinen elektrischen Widerstandsofen auf über 80° geheizt (vgl. Abb. 2, Teil H).

Die Vorlagen bestanden aus einer ungekühlten Falle, zwei Waschfallen mit 30%-iger NaOH, zwei auf -80° gekühlte und eine auf -180° gekühlte Fallen. Die Versuchsbedingungen waren etwa 500° , Strömungsgeschwindigkeit $N_2 : CH_3Br = 2 : 1$ für $N_2 = 4$ Liter/Stunden, 4 Stunden Dauer.

In der ersten Falle kondensierten sich 109 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit. In den gekühlten Fallen hatten sich geringe Mengen eines hellen Öles abgeschieden, die nicht weiter untersucht wurden. Der Inhalt der ersten Falle wurde destilliert. Der weitaus größte Teil ging zwischen 78 und 81° über und bestand aus unverändertem Benzol. Der dunkle Rückstand wurde nach Erkalten fest. Die positive Beilsteinprobe zeigte ihn bromhaltig. Die Masse wurde auf Ton abgepreßt und vorsichtig aus einem kleinen Tiegel gegen ein darüber gelegtes gekühltes Uhrglas destilliert. Es schieden sich helle blättrige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei $66-68^{\circ}$ lag. Dies deutete auf Diphenyl hin, dessen Bildung schon Berthelot beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch heiße Röhren beobachtet hatte. Zur Charakterisierung wurden die Krystalle bromiert; die Beilsteinprobe war nämlich nach der Destillation negativ. 0,4 g wurden in 4 g Eisessig mit 0,6 g Brom versetzt und 3,5 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Der Schmelzpunkt war 166° , der des Tetrabromdiphenyls ist 165° . Der Rückstand aus der ersten Falle war somit als Diphenyl erkannt.

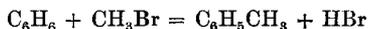
Der Versuch wurde unter etwas veränderten Bedingungen wiederholt. Die Temperatur betrug 650° , die Dauer 12 Stdn., $N_2 : CH_3Br = 1 : 1$. In der ersten Falle schieden sich 100 g eines schwarzbraunen Kondensates ab, in der zweiten und dritten wenig von einer gelben Flüssigkeit, in der letzten weiße Krystalle. Der Inhalt der ersten Falle wurde fraktioniert, wobei als Hauptanteil zunächst zwischen 78 und 82° Benzol übergang. Danach gingen $0,5$ ccm zwischen 96 und 144° und $6-8$ ccm zwischen 156 und 168° über. Dieses ließ, zumal da die Beilsteinprobe positiv war, Brombenzol vermuten (Siedepunkt = 156°). Beide Fraktionen wurden nitriert, das Produkt wurde aus Methanol umkrystallisiert: feine gelbliche Nadeln mit dem Schmelzintervall $56-100^{\circ}$. Dies zeigt, daß das Nitroprodukt keineswegs einheitlich war. Die Menge war derartig gering, daß sie nicht durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnte. Die Beilsteinprobe war positiv. Wenn nun angenommen wird, daß die Fraktion aus Brombenzol bestand, so kann bei der Nitrierung, die nicht sehr energisch vorgenommen war, Brom-Nitrobenzol und Brom-Dinitrobenzol entstanden sein. Eine Verbrennung konnte den Anhalt dafür geben, welcher Körper im wesentlichen vorlag.

36,9, 38,1 mg Subst.: 41,1, 44,5 mg CO_2 , 5,4, 36 mg H_2O .

Bromdinitrobenzol: Ber. C 29,2 H 1,2 Gef. C 30,4 H 1,6

Bromnitrobenzol: „ „ 35,6 „ 2,0 „ „ 31,8 „ 1,0

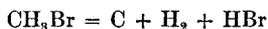
Die gefundenen Werte liegen verhältnismäßig nahe denen des Dinitrobenzols. Es ist daher anzunehmen, daß die untersuchte Fraktion Brombenzol enthielt. Im Gegensatz zu der erwarteten Reaktion



konnte folgende Reaktion verlaufen sein:



Da jedoch kein Methan mit Sicherheit in der letzten tief gekühlten Falle nachgewiesen werden konnte, muß angenommen werden, daß Methylbromid nach



thermisch zersetzt worden ist und daß Bromwasserstoff weiterhin auf Benzol bromierend gewirkt hat. Die Gesamtreaktion ist folgendermaßen zu formulieren:



Der Rückstand der Fraktionierung des Inhalts der ersten Falle wurde fest. Er wurde mit einer schwarzen Krystallmasse vereinigt, welche sich an den Dichtungen der oberen Kappe der Röhre abgeschieden hatten. Das Ganze wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die dabei anfallende gelbliche Krystallmasse wurde aus Methanol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt von 70° = Diphenyl.

In der zweiten und dritten Falle hatten sich, wie die Fraktionierung ergab, als Hauptteil Benzol und als Nebenprodukt Diphenyl kondensiert.

Dampfdichtebestimmungen des Inhalts der letzten Falle ergaben Molargewichte von 88,5 und 95,1, womit die Anwesenheit vom Methylbromid erwiesen war.

Unter gleichen Bedingungen wurde ein Versuch mit Methylchlorid an Stelle von Methylbromid durchgeführt. In den Fallen wurden nur die Ausgangsstoffe nachgewiesen. Darauf wurde die Kühlung der heißkalten Röhre derart geändert, daß die Temperatur des den Kühlmantel verlassenden Wassers eine Temperatur zwischen 80 und 90° hatte, um zu verhindern, daß sich die eingeleiteten Benzoldämpfe an der Rohrwand kondensierten und somit vorzeitig der Einwirkung des heißen Silitstabes entzogen. Das in den Kühlmantel eingeleitete Kühlwasser wurde auf etwa 50° vorgewärmt. Durch diese Änderung wird also die Benzolkonzentration in der Gasphase im Rohr erhöht. Trotzdem trat zwischen den Reaktionspartnern keine Reaktion ein. In den Fallen wurden die Reaktionsteilnehmer nachgewiesen. — In einem weiteren Versuch wurde diese verringerte Kühlung sowie die übrigen Bedingungen beibehalten, jedoch wurde der Gasstrom sehr langsam, etwa 1 Liter-Stunde gehalten, um die Reaktionsteilnehmer möglichst lange dem heißen Silitstab auszusetzen. Eine Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Auch Erhöhung der Temperatur auf etwa 680° änderte daran nichts. In allen diesen Versuchen wurden die Ausgangsstoffe in den einzelnen Fallen durch Destillation oder Dampfdichtebestimmung nachgewiesen. Geringe Rückstände erwiesen sich als Diphenyl.

Von den vier Methylhalogeniden ist bekannt, daß Methyljodid am besten methylierend wirkt. Es war daher nahelegend, auch mit diesem Stoff im Abschreckrohr einen Ver-

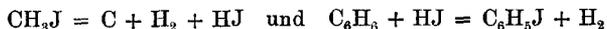
such durchzuführen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie früher; lediglich die Vorwärmung des Kühlwassers für das Abschreckrohr wurde nicht mehr durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 5 Stunden. In der ersten Falle hatten sich 42 g eines schwarzen, stark jodhaltigen Kondensates abgeschieden. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, mit CaCl_2 getrocknet und durch Schütteln mit geglühter Aktivkohle von Jod befreit. Der Äther wurde abgedampft; der Rückstand fraktioniert destilliert. Zunächst wurden als Hauptmenge die Ausgangsstoffe Jodmethyl und Benzol erhalten. Etwa 1 ccm destillierte bei $110\text{--}140^\circ$. Der geringe Rückstand erstarrte. Er bestand aus Diphenyl. Die Fraktion $110\text{--}140^\circ$ wurde auf Toluol hin nitriert. Die aus Methanol umkrystallisierten gelben Tafeln hatten einen Schmelzpunkt von $88\text{--}89^\circ$. Die Beilsteinprobe war positiv; d. h. es war Jodbenzol nitriert worden. 2,4-Dinitro-Jodbenzol hat einen Schmelzpunkt von 88° . Die Fraktion bestand aus Jodbenzol.

Die Fraktionierung des Inhalts der zweiten und dritten Falle ergab lediglich die beiden Ausgangsstoffe Benzol und Methyljodid. Mehrere Dampfdichtebestimmungen des Inhalts der letzten Falle bei Temperaturen von -15 , -50 , -60 und -80° ergaben Molargewichte von $128\text{--}133$, dem Jodwasserstoff entsprechend. Der Schmelzpunkt des Jodwasserstoffs liegt bei -50° . Daß auch bei -60° und -80° sein Dampf erhalten wurde, liegt daran, daß fester Jodwasserstoff bereits einen beträchtlichen Druck entwickelt.

Methyljodid hatte sich ebenso wie Methylbromid verhalten. In geringem Maße hatte es mit Benzol reagiert. Eine einfache Gleichung wie



wird aber dem Reaktionsverlauf nicht gerecht, da wir keine Spur von Methan finden konnten. Der Jodierungsvorgang muß sich analog der Bromierung nach folgenden zwei Gleichungen abspielen:



Eine Methylierung hatte nicht stattgefunden.

Es war nicht zu erwarten, daß Methanol sich gegenüber Benzol anders verhalten würde als die Methylhalogenide. Der Versuch bestätigte dies. Die Bedingungen waren entsprechend

denen des vorhergegangenen Versuchs; die Temperatur war 600—700°. Der Versuch dauerte 20 Stunden. Die Fraktionierung der Kondensate ergab lediglich die Ausgangsstoffe Benzol und Methanol. Tief siedende Produkte waren nicht vorhanden. Es hatte keinerlei Reaktion stattgefunden. Versuche mit Benzol und Methan verliefen nicht anders. Außer Diphenyl war kein Umsetzungsprodukt zu finden. Wir bestätigen somit auch für unsere Versuchsbedingungen den Befund von Berthelot, der beim Durchleiten von Benzoldampf und Methan durch heiße Porzellanröhren kein Toluol erhalten konnte.

Der Einfluß von Katalysatoren

Eine katalytische Wirkung durch die Oberfläche des Silitstabes war in den vorhergehenden Versuchen nicht beobachtet worden. In den folgenden Versuchen wurde der Einfluß von Kontaktstoffen wie metallischem Platin, Kobalt und Vanadin studiert. Um eine zu starke Änderung der Leitfähigkeit des Silitstabes durch die aufgebrachten Metalle zu verhindern, wurden sie in Ringform mit Abstand von etwa 1 cm aufgetragen. Der Silitstab wurde hierzu mit einer kaltgesättigten Metallsalzlösung ringweise getränkt, getrocknet und im Wasserstoffstrom 2 Stunden lang mittels elektrischem Strom auf dunkle Rotglut erhitzt.

Bei der Verwendung von Kobalt als Katalysator ergab sich im System Benzol—Methylbromid bei einer Temperatur von etwa 600° die Bildung von Diphenyl und Äthan, wodurch festgestellt werden konnte, daß die zur Toluolbildung notwendigen Radikale wohl vorliegen, jedoch nicht miteinander, sondern nur untereinander reagieren.

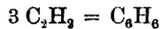
Platin als Katalysator hatte keine bemerkenswerte Wirkung.

Bei Verwendung von Vanadin wurde Brombenzol und Methan nachgewiesen. Im Gegensatz zu den oben geschilderten Versuchen ohne Katalysator hatte jetzt das Methylbromid offenbar in einstufiger Umsetzung durch seine Zerlegung in Br und CH₃ bromierend gewirkt.

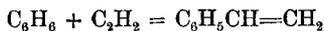
Diskussion der Versuchsergebnisse

Über die Vorgänge bei den pyrogenen Synthesen im Abschreckrohr können wir uns auf Grund der Versuchsergebnisse

einige begründete Vorstellungen machen. Zum Teil stützen wir uns hierbei auf die Deutung älterer Autoren, insbesondere Berthelots. Was zunächst die Umsetzung mit Acetylen betrifft, so entspricht die Kondensation dreier Moleküle dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu Benzol nach

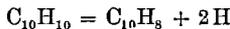


vollkommen der Kondensation der SiCl_2 - und SiCl_3 -Radikale mit dem einzigen Unterschied, daß in letzterem Falle kein ringförmiges, sondern ein kettenförmiges Molekül entsteht. Die Styrolbildung ist ebenfalls als eine einfache Additionsreaktion nach



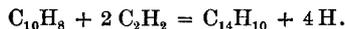
anzusehen.

Lagert sich an Styrol ein weiteres Molekül Acetylen an, so entsteht unter Ringbildung zunächst Dihydronaphthalin. Diese Verbindung haben wir zwar nicht gefunden, sie ist aber von Berthelot aus seinem Acetyleneer isoliert worden. Das Hydronaphthalin geht unter Wasserstoffabspaltung nach

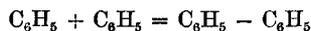


in Naphthalin über. Den beobachteten Ausbeuten entsprechend scheint diese Reaktion stark bevorzugt zu sein.

Die Bildung von Anthracen erfolgt durch Kondensation von einem Molekül Naphthalin mit 2 Molekülen Acetylen nach

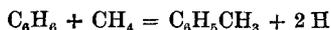


Nun werden die Kondensationsprodukte des Acetylens in der Hitze zweifellos auch unter Abspaltung von Wasserstoff in kurzlebige Radikale umgewandelt, die sich ihrerseits untereinander vereinigen. So ist die Bildung des stets in reichlicher Menge beobachteten Diphenyls als eine Reaktion nach

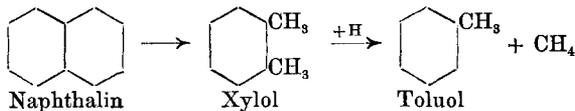


zu verstehen.

Da das Acetylen selbst einer Zersetzung unter Abscheidung von Ruß und Wasserstoff und Neubildung von Methan unterliegt, kann auch dieser einfachste Kohlenwasserstoff als Reaktionspartner fungieren. Wir sind aber im Gegensatz zu R. Meyer der Ansicht, daß die Bildung des Toluols nicht nach

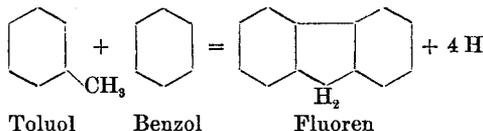


zustande kommt, und zwar deswegen, weil wir in dem oben erwähnten Sonderversuch keinerlei Umsetzung zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen feststellen konnten. Die sehr geringfügige pyrogene Bildung von Toluol dürfte vielmehr durch einen Abbau des Naphthalins über Xylol im Sinne folgender Reaktionsfolge zustande kommen:



Hierfür spricht auch der Umstand, daß wir Toluol nur in solchen Versuchen fanden, in denen sich Naphthalin als Hauptprodukt gebildet hatte. Auch der Befund Franz Fischers¹⁾, der höhere Benzolhomologe pyrogenen Bedingungen unterwarf und dabei als Hauptprodukt Benzol und Toluol erhielt, spricht für unsere Theorie.

Benzol und Toluol reagieren untereinander wiederum unter Bildung von Fluoren nach



Was die Reaktionen der freien Radikale angeht, so ergibt sich, daß die Dimerisierung die Hauptreaktion ist; daneben tritt auch noch eine Absättigung mit freien Halogenen zu Halogenbenzol ein. Nach unseren Versuchen überwiegt in einem System, das C₆H₆, CH₃ und freies Brom oder Jod enthält, die Bildung von Diphenyl und Brom(Jod)benzol. Die Toluolbildung tritt stark zurück.

Die Methylhalogenide reagieren im Abschreckrohr in dreifacher Weise, nämlich nach

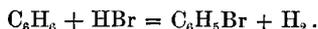
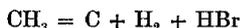
1. CH₃Br + H₂ = CH₄ + HBr
2. 2 CH₃Br + H₂ = CH₃CH₃ + 2 HBr.

In Stickstoffatmosphäre gilt

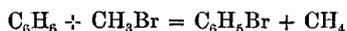
3. CH₃Br = C + H₂ + HBr.

¹⁾ F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 4, 373—393.

Die Äthanbildung nach 2. und die Zersetzung nach 3. schließen die methylierende Wirkung der Halogenalkyle aus. Daher reagieren Benzol und Methylbromid nicht unter Toluolbildung, sondern unter Bildung von Brombenzol und Methan nach



Bei Anwesenheit von Vanadin als Katalysator wird zwar auch Halogenbenzol gebildet, jedoch entsteht außerdem Methan. Die Reaktion kann am Kontakt demnach auch nach



verlaufen.

Anders wirkt Kobalt. Die bromierende Wirkung fällt fort, die Dimerisierung der Radikale zu Diphenyl und Äthan überwiegt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit mit Geldmitteln unterstützte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.