

Auf dem Gebiet der **allotropen Umwandlungen** konnte *Tammann* beim Studium der Umwandlung des weißen Zinns in das graue seine Begriffe Keimbildung und Kristallwachstum wieder anwenden. Verhältnismäßig wenig hat er sich mit der Kinetik der Martensitbildung, die beim Härteln des Stahls eintritt, beschäftigt; trotzdem hat er hierbei, zusammen mit seinem Schüler *E. Scheil*, einen Umstand aufgefunden, der sich dann nicht nur bei allen Umwandlungen, sondern, wie schon oben erwähnt, auch bei Ausscheidungen als sehr wichtig erwiesen hat: das ist der Einfluß der bei der Umwandlung selbst entstehenden Eigenspannungen. Bei der Martensitbildung röhren diese Spannungen zum Teil davon her, daß das spezifische Volumen des Martensits etwas größer ist als das des Austenits, aus dem er entsteht, so daß die Martensitnadeln im Austenit eingezwängt sind. Im übrigen waren für das Verständnis der Martensitbildung und ähnlicher Umwandlungen entscheidend die Röntgeninterferenzuntersuchungen der Kaiser Wilhelm-Institute in Dahlem, Stuttgart und Düsseldorf, welche bewiesen, daß derartige Umwandlungen kristallographisch als Gleitvorgänge betrachtet werden können. In letzter Zeit ist auch eine umfassende thermodynamisch-statistische Behandlung gelungen, welche u. a. zeigt, daß durch die obenerwähnten Spannungen die Umwandlungstemperatur in bestimmter Weise verschoben wird (Temperaturhysterese).

Besonderen Wert legte *Tammann* selbst auf seine Arbeiten über die **Korrosion der Legierungen**, vor allem auf das von ihm gefundene, bekannte und technisch auch heute noch wichtige  $\frac{1}{8}$ -Mol-Gesetz für die Einwirkungsgrenzen bei chemischem Angriff auf metallische Mischkristalle. *Tammann* schürfte tiefer und suchte dieses Gesetz zu erklären durch eine regelmäßige Verteilung der verschiedenen Atome im Gitter der Mischkristalle, eine Vorstellung, zu der ihn alte Widerstands- und Härtemessungen von *Kurnakow* an Mischkristallen, vor allem aber sein thermodynamisches Gefühl veranlaßten. Er hat damit zum erstenmal ein Problem der Metallkunde mit atomistischen Methoden behandelt. Einige Jahre später wurde dann mit Hilfe der Röntgeninterferenzen, besonders von den Schweden *Johansson* und *Linde*, die Existenz der regelmäßigen Verteilungen in mehreren Fällen nachgewiesen; dagegen bestätigte sich bei genaueren Untersuchungen der Zusammenhang mit den Einwirkungsgrenzen nicht. Weiter zeigte sich, daß bei hohen Temperaturen sowie im abgeschreckten Zustand die regelmäßige Verteilung meist nicht vorhanden war. Die ausgedehnte, sich daran anschließende Diskussion hatte in den Kreisen der deutschen Metallkunde ein starkes Mißtrauen nicht nur gegenüber der atomistischen Theorie im allgemeinen, sondern auch

gegenüber der experimentellen Methode der Röntgeninterferenzen zur Folge. Es war daher von großem Wert, daß im Jahr 1934 der bekannte englische Forscher *W. L. Bragg* zunächst mit einer thermodynamisch-statistischen Rechnung, wie sie schon vorher von einzelnen Stellen gemacht worden war, und weiter durch theoretische und experimentelle Arbeiten seiner Schüler die grundsätzliche Temperaturabhängigkeit der regelmäßigen Verteilungen wohl endgültig klärte. Heute beschäftigen sich zahlreiche Physiko-Chemiker in Deutschland, England und Amerika mit Einzelproblemen der regelmäßigen Verteilung; u. a. hat sich gezeigt, daß der Ferromagnetismus vieler Legierungen, z. B. auch der *Heuslerschen* Legierungen, von dem Bestehen einer solchen abhängt.

Rückblickend können wir feststellen, daß fast alle Probleme, die heute die wissenschaftliche Metallkunde beschäftigen, von *Tammann* angegriffen und gefördert worden sind, und daß es vielfach die *Tammannschen* Vorstellungen sind, die heute noch verfolgt und weiter ausgebaut werden.

Viele Forscher gehen bei der Planung ihrer Arbeit von bestimmten Methoden aus und suchen sich die Probleme, welche mit diesen Methoden gelöst werden können. Bei einer anderen Gruppe von Forschern dagegen ist der Ausgangspunkt das selbst gewählte oder durch die äußeren Verhältnisse gestellte Problem, und der Erfolg ihrer Forschung hängt davon ab, ob die dem Problem in seiner augenblicklichen Lage richtig angepaßten Methoden gefunden werden. Wenn man die Arbeitsweise *Tammanns* kurz kennzeichnen will, so wird man sagen können, daß er in ganz entscheidener Weise zur letzteren Gruppe gehört. Es ist bewundernswert, wie er noch in den letzten Jahren neue theoretische Vorstellungen und experimentelle Anordnungen ersann, um alte Fragen ein Stück weiter zu treiben. Selbstverständlich ist in diesem Zusammenhang, daß er nicht einseitig experimentell oder theoretisch gerichtet war, daß er insbesondere den großen Wert thermodynamischer Methoden von Anfang an erkannte. Wie zahlreiche Äußerungen von ihm zeigen, legte er ganz besonderen Wert auf seine Fähigkeit, aus anderen Gebieten der physikalischen Chemie Methoden auf die Metallkunde übertragen zu können. Um sich die nötige Beweglichkeit in der Auswahl der Methoden zu erhalten, bevorzugte er naturgemäß die einfacheren; die Einfachheit seiner experimentellen Einrichtungen ist ja schon fast sprichwörtlich geworden. Zweifellos war diese Arbeitsweise besonders geeignet dazu, in ein Neuland einzudringen.

*Tammann* hat sein Lebenswerk am 17. Dezember 1938 beendet. Mögen sich in der deutschen Wissenschaft immer wieder Pioniere finden, die nach seinem Vorbild das Neuland erobern, an dem auch jetzt noch auf dem Gebiet der Metalle und Legierungen kein Mangel ist. *U. Dehlinger* [A. 17.]

## Zur Kenntnis der Katalyse durch Aluminiumchlorid

Von Prof. Dr.-Ing. C. D. NENITZESCU, Technische Hochschule Bukarest

Eingeg. 19. September 1938

Die eigenartige Stellung, welche das Aluminiumchlorid und einige ähnlich wirkende Katalysatoren in der organischen Chemie einnehmen, ist darin begründet, daß sie zu den seltenen Werkzeugen gehören, mit denen direkt auf die Kohlenwasserstoffe oder den Kohlenwasserstoffanteil der organischen Moleküle ein Einfluß ausgeübt werden kann. Die meisten anderen Methoden der organischen Synthese laufen eher auf die Änderung einer funktionellen Gruppe hinaus. Es beruhen z. B. die Reaktionen der magnesiumorganischen Verbindungen, die einzigen, welche sich in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit mit den Aluminiumchloridreaktionen vergleichen lassen, auf der Beteiligung der Hg-Gruppe und anderer organischer funktioneller Gruppen.

Man ist heute noch nicht so weit, die Wirkung des Aluminiumchlorids theoretisch erklären zu können. Naheliegende elektronentheoretische Deutungen sind von physikalischer Seite (1) in Abrede gestellt worden. So wollen wir uns vorerst auf eine möglichst hypothesenfreie Besprechung der wichtigsten Reaktionsarten, welche durch Aluminiumchlorid hervorgerufen werden, beschränken. Eine solche Besprechung ist jetzt aus folgenden Gründen notwendig geworden: Seit der Einführung des Aluminiumchlorids in die organische Chemie durch *Friedel* u. *Crafts* (1877) und *Gustafson* (1878) sind die durch diesen Katalysator hervorgerufenen Reaktionen auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen außerordentlich stark ausgebaut worden (2),

während die Einwirkung auf aliphatische und alicyclische Derivate, wie dies auch für andere Reaktionen der organischen Chemie geschah, lange Zeit vernachlässigt und erst in den letzten Jahren etwas mehr bearbeitet worden ist. Dabei ist ein Tatsachenmaterial geerntet worden, welches, obwohl quantitativ unvergleichbar geringer als das in der aromatischen Reihe gesammelte, zu neuen Erkenntnissen über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids und über die Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe geführt hat. Die Begriffe, welche zur Erklärung der Aluminiumchloridreaktionen in der aromatischen Reihe geschaffen worden sind, erscheinen jetzt zu eng. Es soll deshalb in den folgenden Zeilen versucht werden, sämtliche Aluminiumchloridumsetzungen von einem einheitlichen Standpunkt aus zu bewerten.

## Die Isomerisierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

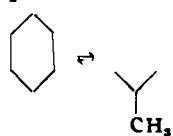
Die Veränderungen, welche das Aluminiumchlorid bei einem gesättigten Kohlenwasserstoff hervorruft, sind verschiedener Art: Es finden Isomerisierungen, Spaltungen, Polymerisierungen und Übertragungen von Wasserstoff von einem Molekül zum anderen statt, so daß sich ein recht verwickeltes Bild ergeben kann. Die einfachste dieser Veränderungen, das heißt diejenige, welche bei tieferer Temperatur stattfindet und somit unabhängig von den anderen erzeugt werden kann, ist die Isomerisierung.

Zum ersten Male wurde die Isomerisierung eines Kohlenwasserstoffs beim Cyclohexan beobachtet, welcher in Methylcyclopentan übergeht (Aschan 1902). Durch Jodwasserstoff kann, wie schon lange bekannt, eine ähnliche Veränderung hervorgerufen werden, aber bei höherer Temperatur (Wreden 1887).

Die Umlagerung der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid erweckte vorerst wenig Interesse, vielleicht auch deshalb, weil sie nicht reproduziert werden konnte (3). Erst in neuerer Zeit wurde gefunden (4), daß die Reaktion nur in Gegenwart geringer Mengen Wasser (bzw. Chlorwasserstoff) vor sich geht. Für die Umlagerung und Spaltung des *n*-Hexans und des *n*-Heptans ist ebenfalls ein geringer Wasserzusatz notwendig (8), und ein solcher Zusatz wurde später auch in anderen Fällen angewandt (9).

Zusatz wurde später auch in anderen Fällen angewandt (5). Über die Wirkungsweise des Wassers bzw. des Chlorwasserstoffs können nur Vermutungen ausgesprochen werden. Möglicherweise dient es nur dazu, die geringe Löslichkeit des  $AlCl_3$  in dem gesättigten Kohlenwasserstoff zu erhöhen.

Bei der näheren Untersuchung (4) der Isomerisierung des Cyclohexans wurde gefunden, daß die Umlagerung keineswegs vollständig ist, sondern nur bis zu einem Gleichgewicht fortschreitet, welches auch vom Methylcyclopentan ausgehend erreicht werden kann. Das Gleichgewichtsgemisch bei der Siedetemperatur besteht aus etwa 78% Cyclohexan und 22% Methylcyclopentan:



Ähnliche Gleichgewichte stellen sich auch bei anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen ein, wenn sie unter milden Bedingungen mit Aluminiumchlorid behandelt werden. Bis jetzt sind folgende Fälle beobachtet worden (die eingeklammerten Prozentzahlen beziehen sich auf den verzweigten Bestandteil des Gleichgewichtsgemisches):

**Methyl-cyclohexan**  $\rightleftharpoons$  1,2-Dimethyl-cyclopentan (5) (etwa 5% bei 100°).  
**n-Butan**  $\rightleftharpoons$  Isobutan (66,5 % bei 150°) (6); mit  $\text{AlBr}_3$  etwa

n-Pentan  $\rightleftharpoons$  2-Methyl-butan (6) (27 % bei 150°).

n-Hexan  $\rightleftharpoons$  2-Methyl-pentan (8) (etwa 50 % bei 68°).

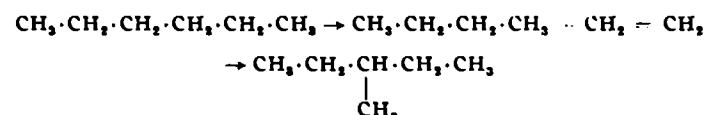
n-Heptan  $\rightleftharpoons$  2-Methyl-pentan (3) (etwa 30 % bei 35 °).

Dekalin  $\equiv$  Methyl-hexahydrobrydrinden. Dimethyl-

Dekalin  $\rightleftharpoons$  Methyl-hexahydrobhydrinden, Dimethyl-[0.3.3]-bicyclooctan (11).

Obwohl die obigen Zahlen unter ungleichen Bedingungen ermittelt worden sind und manche davon nur grobe Schätzungen darstellen, ist es sicher, daß sich die Isomerisierungsgleichgewichte bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen bei recht verschiedenen Konzentrationen der Bestandteile einstellen.

Es ist versucht worden (12), die Erscheinung auf eine Spaltung des Kohlenwasserstoffs in ein Olefin und ein niedrigeres Paraffin und auf Addition der beiden Spaltprodukte zurückzuführen, z. B. für Hexan:



Abgesehen davon, daß durch diese Anschauung die Entstehung mancher Isomerisationsprodukte, z. B. des Isobutans aus *n*-Butan und des 2-Methyl-pentans aus *n*-Hexan, nicht erklärt werden kann, ergibt sich seine Unhaltbarkeit aus den experimentellen Bedingungen der Reaktion. Die Isomerisierung erfolgt nämlich schon bei einer milden Einwirkung des Katalysators, bei welcher eine Spaltung noch nicht beobachtet wird. So ist die Isomerisierung der Kohlenstoffkette als ein primärer und direkter Vorgang zu betrachten.

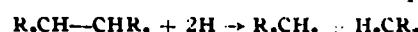
Auf die technische Anwendbarkeit der katalytischen Isomerisierung zur Erhöhung der Klopffestigkeit flüssiger Brennstoffe sei hier nur hingewiesen (13).

## Die Spaltung der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Läßt man Aluminiumchlorid auf gesättigte Kohlenwasserstoffe, bei etwas höherer Temperatur als für die Isomerisierung notwendig, einwirken, so erfolgt eine Spaltung der Kohlenstoffkette, wobei niedrigere, gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Reaktion, welche schon von Friedel u. Gorceau (1898) bei *n*-Hexan beobachtet wurde, ist dann von verschiedener Seite (2) ausgebildet und auch im technischen Großbetrieb zur Nutzbarmachung minderwertiger Erdöle (16) angewandt worden.

Die Spaltung wird so ausgeführt, daß man die Kohlenwasserstoffe bei ihrer Siedetemperatur mit Aluminiumchlorid erwärmt und die Spaltprodukte sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Man erhält so ein Gemisch, welches aus allen möglichen paraffinischen (bei höhermolekularen Ausgangsstoffen auch cyclischen) Kohlenwasserstoffen besteht, welche ein geringeres Molekulargewicht als das Ausgangsmaterial haben. So bilden sich aus *n*-Heptan: die 2- und 3-Methyl-pentane neben wenig *n*-Hexan, die beiden Pentane (9), ferner Isobutan und Propan (8). Methan und Äthan entstehen in den bis jetzt bekannten Fällen nicht. Isobutan ist ein besonders bevorzugtes Spaltprodukt. *n*-Butan scheint nicht zu entstehen, und die diesbezüglichen Angaben der Literatur beruhen wahrscheinlich auf einer Verwechslung mit Isobutan.

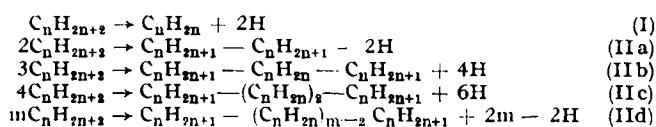
Der Mechanismus der Spaltung beruht auf einer Disproportionierung der Moleküle, wobei einige Wasserstoff abgeben, die anderen, unter Spaltung, diesen aufnehmen. Freier Wasserstoff entsteht dabei nicht, die Reaktion erfolgt nur dann, wenn der Wasserstoff von Aczeptoren aufgenommen wird; in den hier besprochenen Reaktionen wirkt die Kohlenstoffkette selbst als Wasserstoffacceptor:



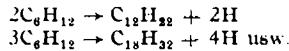
Dieser Acceptor ist aber kein besonders guter, deswegen ist auch eine verhältnismäßig hohe Temperatur (Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs) notwendig. Wir werden weiter unten andere geeignetere Acceptoren für den durch Aluminiumchlorid aktivierten Wasserstoff kennenlernen, welche das Arbeiten bei viel tieferer Temperatur gestatten.

Für diese Spaltung der Kohlenstoffkette durch aktivierte Wasserstoff fehlt es nicht an Analogien: Sie erfolgt auch durch „nascierenden“ Wasserstoff bei der Reduktion organischer Verbindungen mit Jodwasserstoff und bei der katalytischen Hydrierung unter energischen Bedingungen.

Ein besonderes Interesse verdient der Mechanismus der Wasserstoffabgabe. Diese kann auf zweierlei Weise erfolgen, entweder monomolekular unter Bildung eines Olefins, welches die gleiche Zahl Kohlenwasserstoffatome besitzt wie das ursprüngliche Molekül, oder dimolekular, trimolekular und tetramolekular, wobei gesättigte Kohlenwasserstoffe mit doppelter, dreifacher und vierfacher Kohlenstoffatomzahl entstehen:



Besonders klar lassen sich diese Vorgänge beim Cyclohexan, u. zw. beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid unter Druck bei etwa 140° verfolgen. Als Spaltprodukte bilden sich *n*-Hexan, Pentane und Isobutanol, als Dehydrierungsprodukte der oberen Schicht werden folgende Körper erhalten:



Ferner werden bei der Zersetzung der „unteren Schicht“ polymerisierte Olefine gewonnen.

Das Produkt  $C_{12} H_{22}$ , welches näher untersucht wurde, ist ein Gemisch mehrerer isomerer Dimethyl-dicyclopentyle, wobei der Hauptanteil, welcher einheitlich und schön kristallisiert erhalten wurde, wahrscheinlich 2,2'-Dimethyl-dicyclopentyl ist.

Aus Cyclopantan wurde auf ähnliche Weise Dicyclopentyl und Tricyclopentyl (17) und aus Methyl-cyclohexan (16), der Kohlenwasserstoff  $C_{14} H_{26}$  erhalten. Bei den normalen Paraffinen, z. B. beim *n*-Heptan, tritt die Bildung ähnlicher Dimerisationsprodukte nicht so klar zutage wie bei den Cycloparaffinen, weil jene Körper offenbar viel schneller der Spaltung unterliegen als das *n*-Heptan selbst. Es werden deswegen meistens nur ihre Spaltprodukte gefunden (9), welche zum Teil ein höheres Molekulargewicht besitzen als das *n*-Heptan, jedoch ein geringeres als das Tetradekan, und außerdem viel uneinheitlicher sind als bei den Cycloparaffinen.

Das Wesen der Dehydrierung durch Aluminiumchlorid wird besonders verständlich, wenn man sein Verhalten gegen Olefine betrachtet. Die Affinität dieser Körper zueinander ist recht groß. Schüttelt man die Lösung eines Olefins mittlerer Größe ( $C_6$ – $C_8$ ) in einem gesättigten Kohlenwasserstoff mit Aluminiumchlorid, so schlägt sich das ganze Olefin unter Erwärmung auf das Chlorid nieder, und das Lösungsmittel erscheint nun gegen Olefinreagenzien vollkommen gesättigt.

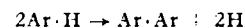
Ob das Olefin mit dem Aluminiumchlorid eine Molekülverbindung eingeht oder nicht, soll vorläufig dahingestellt bleiben. Bei seiner Vereinigung mit dem Olefin verflüssigt sich das Aluminiumchlorid, und es entsteht eine „untere Schicht“, welche gelb bis braun gefärbt und in der oberen klaren Kohlenwasserstoffsicht unlöslich ist (16). Aus dieser „unteren Schicht“ können die Olefine nicht mehr als solche gewonnen werden, sondern man erhält bei der Zersetzung mit Wasser nur ihre Polymerisationsprodukte als ungesättigte gelbe Ole.

Bei der hier besprochenen Umsetzung der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid bildet sich ebenfalls eine „untere Schicht“, welche in jeder Beziehung mit derjenigen identisch ist, welche direkt aus Olefinen erhalten wird. Wegen der eintretenden Polymerisation kann auch hier das Olefin der Reaktion (I) höchstens in Spuren ge-

faßt werden (8), dagegen sind Dinere, Trimere und höhere Polymere bei der Zersetzung mit Wasser leicht zu isolieren.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche durch die Reaktionen IIa, b, c, d entstehen, befinden sich gemeinsam mit dem ursprünglichen nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoff in der „oberen Schicht“, die praktisch frei von Aluminiumchlorid ist. Die Theorie der Entstehung dieser Verbindungen ist weniger klar.

Es sei vorerst auf die große Ähnlichkeit der Reaktionen mit der Schollschen Synthese hingewiesen, welche in der Zusammenschweißung von aromatischen, meist höheren Verbindungen der Naphthalin- und Anthracenreihe durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf höhere Temperatur ohne Lösungsmittel besteht:



Beim Benzol ist ebenfalls die Bildung von wenig Biphenyl und dessen Hydrierungsprodukten beobachtet worden.

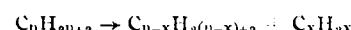
Das Schicksal des bei der Schollschen Reaktion auftretenden Wasserstoffs ist nicht bekannt. Er tritt nicht frei auf, sondern wird wahrscheinlich zur Hydrierung eines Teils der aromatischen Kohlenwasserstoffe verbraucht.

Ob die Schollsche Reaktion ein primärer Prozeß ist oder ob erst eine Addition der beiden Moleküle und dann eine Wasserstoffabgabe stattfindet, ist noch unentschieden, doch ist letztere Möglichkeit die wahrscheinlichere. Die Reaktionen IIa, IIb usw. dürften auch keine primären Vorgänge sein. Wahrscheinlich erleidet das primäre Olefin I eine „hydrierende Polymerisation“, wobei seine Dimerisations- und Trimerisationsprodukte erst Salzsäure anlagern und dann hydriert werden.

Kurz gefaßt lassen sich die Veränderungen, welche durch Aluminiumchlorid bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen hervorgerufen werden, zwangsläufig auf eine Lockerung sämtlicher Bindungen des Moleküls zurückführen, was zur Folge hat: 1. die Isomerisation der Kohlenstoffkette bis zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts, 2. die Aktivierung der Wasserstoffatome, welche zu Hydrierungs-Dehydrierungs-Reaktionen befähigt werden, 3. die Spaltung der Kohlenstoffkette durch diese aktivierte Wasserstoffatome, 4. das Entstehen von Dehydrierungsprodukten, welche sich alle auf ein primäres Olefin zurückführen lassen. Dieses primäre Olefin besitzt die gleiche Zahl Kohlenstoffatome wie der ursprüngliche gesättigte Kohlenwasserstoff.

#### Die Theorie der autodestruktiven Alkylierung.

Diese Erklärungsweise der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf gesättigte Kohlenwasserstoffe ist nicht die einzige mögliche. Nach der Theorie der „autodestruktiven Alkylierung“ von Ipatieff u. Gross (12) soll die primäre Reaktion eine Spaltung des Paraffins in ein Olefin und ein niedrigeres Paraffin sein:

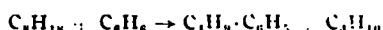


Das entstandene Olefin soll sich dann entweder, wie oben erwähnt, an das niedrigere Paraffin unter Bildung eines Isoparaffins anlagern oder sich polymerisieren und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der unteren Schicht erzeugen. Es entsteht also als Primärprodukt der Reaktion ebenfalls ein Olefin, dieses enthält aber im Gegensatz zu unserer Auffassung eine geringere Zahl Kohlenstoffatome als das ursprüngliche Kohlenwasserstoffmolekül. Eine Entscheidung zwischen beiden Theorien wäre möglich, wenn das primäre Olefin isoliert werden könnte. Dies ist aber nicht durchführbar; es kann jedoch in Form eines Derivats gefaßt werden, wenn Reagentien zugegen sind, welche sich an das primäre Olefin addieren. Eine solche Abfangreaktion findet bei der weiter unten zu besprechenden Keton-synthese aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Säure-chloriden statt, und zwar addiert sich das Säurechlorid an

die Doppelbindung des primär entstehenden Olefins. Die in dieser Reaktion sich bildenden Ketone enthalten stets ein Radikal mit der gleichen Zahl Kohlenstoffatome wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, während sie nach der Theorie der autodestruktiven Alkylierung ein kleineres Radikal enthalten müßten.

Daß die Theorie der autodestruktiven Alkylierung den Erscheinungen der Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe nicht gerecht wird, wurde schon erwähnt. Sie vermag ebensowenig die weiter unten zu besprechende Reduktion der Halogenverbindungen zu erklären.

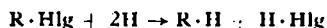
Dagegen sprechen scheinbar für die Theorie der autodestruktiven Alkylierung einige Reaktionen, in denen gleichzeitig Spaltung und Kondensation stattfindet, wie z. B. die Alkylierung des Benzols mit Oktan<sup>18)</sup>:



Es besteht aber kein Anlaß, in diesem Spezialfall einen von der allgemeinen Regel abweichenden Mechanismus anzunehmen. Wahrscheinlich erfolgt auch hier primär eine Dehydrierung des Oktans zu Okten und Entpolymerisierung zu zwei Buten-Molekülen, worauf eine Friedel-Craftsche Kondensation und eine Hydrierung folgen.

#### Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf gesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff-acceptoren.

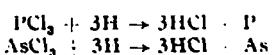
Läßt man Aluminiumchlorid auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff, z. B. auf Cyclohexan, in Gegenwart eines Halogenderivats einwirken, so findet bei tieferer Temperatur (0° oder Zimmertemperatur) als in Abwesenheit des Halogenderivats eine sehr heftige Reaktion statt, welche sich durch starke Halogenwasserstoffentwicklung kundgibt. Das Halogenderivat wird dabei quantitativ zu dem entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff reduziert (8, 16):



Die Abgabe des Wasserstoffs erfolgt nach demselben Schema wie bei Abwesenheit von Acceptoren, jedoch viel glatter, weil hier das Bild durch Spaltungen nicht mehr getrübt wird:



Wie ersichtlich, ist diese Reaktion sehr verschieden von der Reaktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Halogenverbindungen. Es reagieren auf diese Weise die verschiedensten gesättigten Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen mit aliphatisch gebundenem Halogen, wie z. B. Äthylchlorid und -bromid, Propyl- und Isopropylchlorid, Isobutylchlorid, Chloroform, Tetrachlor-kohlenstoff, Cyclohexylchlorid usw. Die Säurechloride gehen in Aldehyde über, so z. B. Acetylchlorid in Acetaldehyd und Benzoylchlorid in Benzaldehyd, wobei aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, auch andere Verbindungen entstehen. Ferner werden unter denselben Bedingungen auch manche anorganische Chloride hydriert, z. B. Phosphortrichlorid und Arsentrichlorid (19):



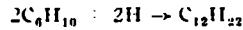
Die Kohlenwasserstoffkette der gesättigten Kohlenwasserstoffe und die Halogenverbindungen der verschiedenen oben erwähnten Klassen sind die einzigen bis jetzt mit Sicherheit bekannten Acceptoren für den bei Disproportionierung der Kohlenwasserstoffe sich bildenden Wasserstoff. Die Kohlenstoff-Doppelbindung wird unter den hier besprochenen Bedingungen nicht direkt hydriert, aber wahrscheinlich ist dies der Fall, wenn intermediär Salzsäure an die Doppelbindung angelagert wird. Öfters findet letzterer Vorgang gleichzeitig mit einer Polymerisierung („hydrierende Polymerisierung“) statt.

#### Die Katalyse durch Säuren.

Eine ähnliche Wirkung wie das Aluminiumchlorid üben bekanntlich auch andere Metallhalogenide aus, z. B. Berylliumchlorid, Borfluorid, Zinn-tetrachlorid, Ferrichlorid, Zinkchlorid u. a. Die Wirkung ist meistens schwächer und kann auch qualitativ geringe Unterschiede zeigen; sie soll hier nicht näher besprochen werden.

Dagegen sei auf die große Ähnlichkeit hingewiesen, welche zwischen der Wirkung mancher starker konzentrierter anorganischer Säuren und Säureanhydride und des Aluminiumchlorids besteht. Daß durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur eine Ionisierung und Spaltung der gesättigten Kohlenwasserstoffe erreicht werden kann, wurde schon erwähnt. Durch Schwefelsäure, Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd können ferner mannigfaltige Kondensationen der Olefine, der Alkohole und der Säuren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Phenolen erzielt werden, welche den klassischen Friedel-Craftschen Reaktionen in jeder Beziehung an die Seite gestellt werden können. Dieselben Agentien vermögen auch die Polymerisation der Olefine zu katalysieren.

Die Ähnlichkeit der Wirkungsweise der beiden Arten von Katalysatoren tritt besonders in der merkwürdigen Erscheinung der „hydrierenden Polymerisation“ hervor. Wie Nametkin u. Abakumovskaja (20) beobachtet haben, entstehen bei der Behandlung des Cyclohexens mit konz. Schwefelsäure gesättigte Kohlenwasserstoffe nach folgendem Schema:

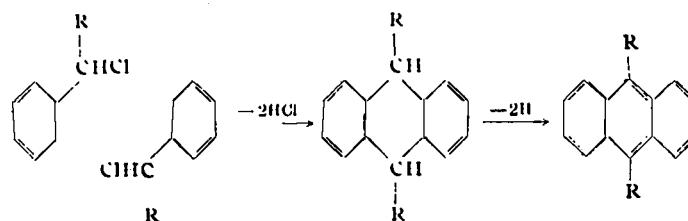


Der für diese Umsetzung nötige Wasserstoff stammt von einem Teil des Cyclohexens, der in eine wasserstoffarme, stark ungesättigte, harzartige Masse übergeht, welche an die Schwefelsäure gebunden bleibt. Die Reaktion ist allgemein auf Olefine anwendbar und beweist, daß auch die sauren Katalysatoren unter gewissen Bedingungen eine Aktivierung und Übertragung des Wasserstoffs verursachen können.

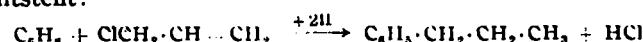
Wahrscheinlich findet eine solche hydrierende Polymerisation auch bei der Bildung des Körpers  $C_{12}H_{22}$  aus Cyclohexan und Aluminiumchlorid statt, wobei intermediär das Auftreten eines Olefins anzunehmen ist.

#### Die Anschützsche Anthracensynthese.

Läßt man auf aromatische Halogenderivate des allgemeinen Typus  $C_6H_5 \cdot CH(Hg) \cdot R$  oder auf Körper, welche in solche Verbindungen übergehen können, Aluminiumchlorid unter energischen Bedingungen einwirken, so erhält man Anthracenderivate (21):



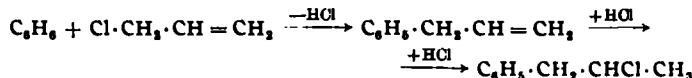
Intermediär wird die Bildung der 9,10-Dihydro-anthracenverbindungen angenommen, doch war das Schicksal der beiden sich abspaltenden Wasserstoffatome bis vor kurzem noch nicht bekannt. Zu dessen Feststellung war uns die Nacharbeitung (22) einer eigentümlichen Angabe der älteren Literatur von Nutzen, wonach bei der Kondensation des Benzols mit Allylchlorid *n*-Propylbenzol entsteht:



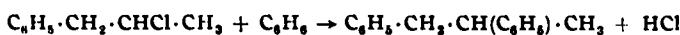
Es fand also bei dieser Umsetzung neben einer Kondensation auch eine Hydrierung statt, ohne daß vorerst die Quelle für den Wasserstoff zu erkennen war. Außerdem entstand bei

dieser Umsetzung *n*-Propylbenzol, während die Kondensation von Benzol mit *n*-Propylchlorid bekanntlich infolge einer Halogenverschiebung zu Isopropylbenzol führt.

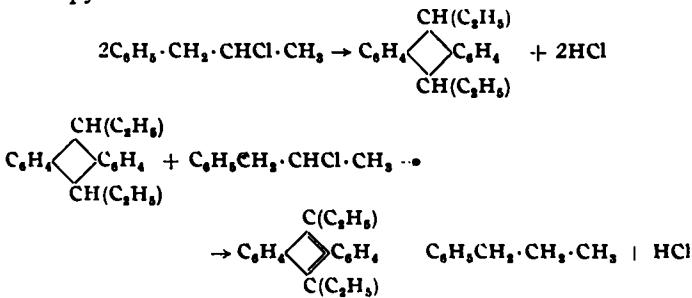
Es wurden Beweise erbracht, daß sich bei der hier besprochenen Reaktion folgende Teilprozesse abspielen: Erst reagiert das Benzol mit dem Allylchlorid nach einer normalen Friedel-Craftschen Umsetzung, wobei aber die abgespaltene Salzsäure an die Doppelbindung des Allylbenzols wieder addiert wird:



Das Chlorpropylbenzol konnte bei Anwendung schwächerer Katalysatoren ( $\text{FeCl}_3$ ) isoliert werden. Bei Anwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid setzt es sich aber sofort mit überschüssigem Benzol um unter Bildung von 1,2-Diphenylpropan, welches nun als einziges Reaktionsprodukt erscheint:



Die Entstehung von 1,2-Diphenylpropan tritt ganz in den Hintergrund, wenn man an Stelle von wasserfreiem Aluminiumchlorid hydratisierten Katalysator anwendet. In diesem Falle bilden sich Diäthylanthracen und *n*-Propylbenzol:



Das *n*-Propylbenzol entsteht nur gleichzeitig mit dem Anthracenderivat und in äquivalentem Verhältnis zu diesem. Der Wasserstoff stammt folglich von dem intermediär auftretendem Dihydroanthracenderivat.

Die Abschwächung der Wirkung des Aluminiumchlorids durch Wasserzusatz, um Verharzungen zu vermeiden, ist öfter von verschiedenen Autoren (23) angewandt worden. Doch sind in den hier beschriebenen Fällen zum erstenmal durch die absichtliche „Vergiftung“ des Aluminiumchloridkatalysators zwei Stoffe zu ganz neuen Reaktionen gezwungen worden.

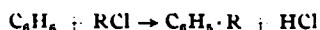
### Die Friedel-Craftssche Synthese.

Aluminiumchlorid vermag die Wasserstoffatome der aromatischen Kohlenwasserstoffe ebenso zu aktivieren wie die der gesättigten. Auf eine Folge dieser Aktivierung, die Schollsche Reaktion, ist schon oben hingewiesen worden.

Ein anderes schönes Beispiel der Wasserstoffaktivierung ist der Austausch der Wasserstoffatome des Benzols mit schwerem Wasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (24):



Die Analogie zwischen dieser Austauschreaktion und der Friedel-Craftsschen Kohlenwasserstoffsynthese ist nicht zu verkennen:



Die aromatischen Kohlenwasserstoffe haben also ein von den gesättigten verschiedenen Verhalten: Letztere spalten leicht Wasserstoff ab und reduzieren die Halogenverbindung; erstere, da wasserstoffarm, gehen Kondensationen ein. Der Reduktionsvorgang ist aber auch hier bevorzugt, sobald ihn die Natur des aromatischen Kohlen-

wasserstoffs wie im Falle der Dihydroanthracenverbindung zuläßt.

Daß die Halogenatome durch Aluminiumchlorid auch aktiviert werden, liegt auf der Hand. Der Wasserstoff ist zwar als Ion elektropositiv, er verhält sich aber in organischer Bindung den Halogenen viel ähnlicher als den Metallen. Die Aktivierung der Halogenatome läßt sich u. a. daran erkennen, daß durch Aluminiumchlorid Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenverbindungen bewirkt werden kann (z. B. Äthylchlorid  $\rightarrow$  Äthylen + HCl).

Der Mechanismus der klassischen Friedel-Craftsschen Reaktion ist durch die Arbeiten von Böeseken u. Mitarb. (25) weitgehend aufgeklärt worden. Doch sind diese Arbeiten, obwohl öfter zitiert, inhaltlich wenig berücksichtigt oder sogar mißdeutet worden. Wir können sie hier nur kurz berühren.

In der Friedel-Craftsschen Kohlenwasserstoffsynthese hat das Aluminiumchlorid eine wahre, unverschleierte katalytische Wirkung. Demzufolge kann es in einem geringen Verhältnis ( $1/20$ — $1/5$  Mol) zu den Reaktionsteilnehmern angewandt werden. Dies ist bei der Ketonsynthese nicht der Fall, weil das Endprodukt mit dem Aluminiumchlorid eine Molekülverbindung ( $\text{R}_2\text{CO}\cdot\text{AlCl}_3$ ) eingeht, in welcher das Aluminiumchlorid so fest gebunden ist, daß es jede katalytische Wirkung verliert. Aus diesem Grunde muß, um die Reaktion zu Ende führen zu können, indestens ein Mol Aluminiumchlorid im Verhältnis zu den anderen beiden Teilnehmern der Reaktion benutzt werden.

Aluminiumchlorid geht auch mit Säurechloriden Molekülverbindungen ein (Perrier, 1893), für die durch eine radioaktive Methode (20) die Formel  $[\text{RCO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  wahrscheinlich gemacht worden ist. Hier ist das Aluminiumchlorid weniger fest gebunden als in den Molekülverbindungen der Ketone und zeigt infolgedessen noch katalytische Wirksamkeit für die Ketonbildung, doch ist diese Wirksamkeit stark abgeschwächt. Durch kinetische Messungen konnten Böeseken u. Olivier (27) zeigen, daß bei Anwendung des Aluminiumchlorids in genauem stöchiometrischen Verhältnis zum Säurechlorid die Reaktionsgeschwindigkeit etwa 10mal geringer ist als dann, wenn überschüssiges Aluminiumchlorid vorhanden ist. Dieses überschüssige Chlorid ist nicht molekular gebunden und kann seine volle katalytische Wirksamkeit entfalten. Ganz allgemein werden durch Bildung von Molekülverbindungen die reaktionsfähigen Gruppen eines Moleküls stabilisiert und nicht aktiviert.

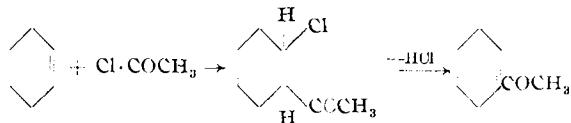
Daß Molekülverbindungen keine entscheidende Rolle bei der Friedel-Craftsschen Reaktion spielen, sondern nur Nebenerscheinungen sind, welche nur in manchen Sonderfällen auftreten, geht auch daraus hervor, daß die einfachen Alkylhalogenide keine Molekülverbindungen mit Aluminiumchlorid eingehen<sup>1)</sup> und doch sehr heftig reagieren.

Will man sich über die von Aluminiumchlorid hervorgerufene Aktivierung der C—Hg- oder der C—H-Bindung ein Bild machen, so möge man eher an eine physikalische Aktivierung denken, entsprechend derjenigen, welche durch Temperaturerhöhung hervorgerufen wird. In der Tat besteht weitgehende Analogie zwischen der thermischen Aktivierung und der Aktivierung mit Aluminiumchlorid. Beim Erwärmen von Benzylchlorid oder Benzoylchlorid mit Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen, ohne Katalysator, können dieselben Kondensationsprodukte erhalten werden, welche bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bei viel tieferer Temperatur entstehen (29). Ebenso kann das Benzol bei  $600^\circ$  ohne Katalysator mit Phosphortrichlorid und Arsencitrichlorid dieselben Kondensationsen eingehen wie bei tieferer Temperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

<sup>1)</sup> Durch Leitfähigkeitsmessungen schließen A. Wohl u. E. Wertyporoch (28) auf die Bildung ternärer Komplexe, deren Mitwirken bei der Kohlenwasserstoffsynthese jedoch nicht bewiesen wird.

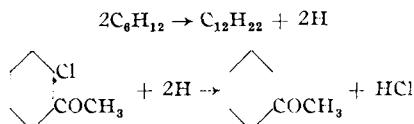
## Die Ketonsynthese in der aliphatischen und alicyclischen Reihe.

Eine der wichtigsten Errungenschaften der Aluminiumchloridkatalyse auf dem Gebiete der nichtaromatischen Verbindungen ist die Synthese der aliphatischen und alicyclischen Ketone. Zwar ist die Bildung von ungesättigten Ketonen bei der Umsetzung der Olefine mit Säurechloriden seit längerer Zeit (30) bekannt, doch ist die Reaktion erst durch Wieland u. Bettag (31) als eine Addition des Säurechlorids an die Olefindoppelbindung erkannt worden:



Das intermediär entstehende Chlorketon spaltet bei längerem Erwärmen mit Aluminiumchlorid Salzsäure ab und geht in das ungesättigte Keton über. Beide Ketone können bei sachgemäßem Arbeiten isoliert werden.

Man kann aber vom Chlorketon, wie dies vor kurzem gefunden wurde (32), auch zum gesättigten Keton gelangen. Behandelt man nämlich das Chlorketon, oder vielmehr seine Aluminiumchlorid-Additionsverbindung, mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff, welcher Wasserstoff abgeben kann, wie z. B. Cyclohexan, so wird es nach dem oben beschriebenen Schema reduziert (32). Das ursprüngliche Kohlenwasserstoffskelett des Olefins bleibt dabei erhalten, ohne eine Isomerisierung zu erleiden, z. B.



Unerwartet war die 1931 gemachte Beobachtung (16, 38), daß sich auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Säurechloriden zu Ketonen kondensieren lassen. Die erhaltenen, recht einheitlichen Ketone waren gesättigt, stammten jedoch nicht von dem Ausgangskohlenwasserstoff selbst, sondern von dessen Isomerisationsprodukt. So erhält man aus Cyclohexan und Acetylchlorid 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (I) (16, 34). Das isomere 6-Ring-Keton entsteht dabei auch nicht in Spuren (33).



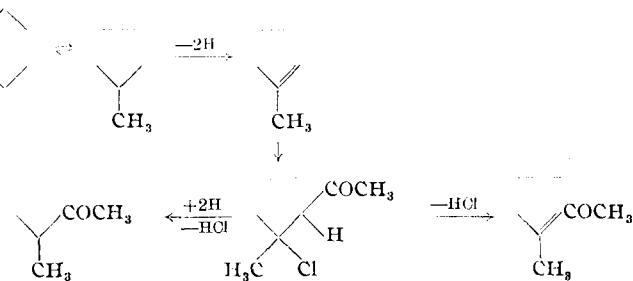
Auf ähnliche Weise entstehen aus Methylcyclohexan (32) 1,2-Dimethyl-3-acetyl-cyclopentan, aus *n*-Butan (39) 2-Methyl-4-pentanon, aus *n*-Pantan (35) 2,3-Dimethyl-4-pentanon, aus *n*-Hexan (34) 2-Methyl-3-äthyl-4-pentanon. Nur bei der Kondensation des Cyclopentans bildet sich Acetyl-cyclopentan ohne Ringisomerisation (34). Aus Cyclohexan und Benzoylchlorid wurde 1-Methyl-2-benzoyl-cyclopentan erhalten; mit Butyrylchlorid entstand die entsprechende Butyrylverbindung (16).

Daß von den beiden im Gleichgewicht sich befindenden isomeren Kohlenwasserstoffen nur der eine, u. zw. der verzweigtere, reagiert, ist recht eigenartig. Es wurde vermutet, daß das Vorhandensein eines tertiären Kohlenstoffatoms für die Kondensation besonders günstig sei, was deswegen plausibel schien, weil in allen erwähnten Fällen die Acylgruppe in 2-Stellung zu der durch die Isomerisation entstandene neue Methylgruppe eintrat. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde die Kondensation des Methylcyclohexans, welches ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält, untersucht. Es entstanden aber auch hier nur 5-Ring-Ketone, obwohl das Dimethylcyclopentan im Gleich-

gewicht mit Methylcyclohexan nur zu etwa 5% vorhanden ist (32). Es scheint somit, daß die Neigung zur Reaktion keine spezifische Eigenschaft des tertiären Kohlenstoffatoms, sondern eher des Cyclopentanrings ist.

Am Anfang wurden diese Umsetzungen wegen ihrer guten Ausbeuten (bis zu 50% d. Th.) als wahre Substitutionsreaktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe betrachtet, obwohl das Vorhandensein des Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  in der oberen Schicht für einen komplizierteren Verlauf sprach. Bald wurden aber ihre Beziehungen zu der ähnlichen Kondensation der Olefine erkannt. Es wurde gefunden (36), daß unter veränderten Bedingungen bei der Kondensation des Cyclohexans mit Acetylchlorid neben dem gesättigten Keton I auch das ungesättigte Keton II entsteht. Wir konnten nun zeigen (37), daß diese abweichende Reaktion durch einen Wassergehalt des Aluminiumchlorids verursacht war. Bei der systematischen „Vergiftung“ des Aluminiumchlorids mit verschiedenen Körpern wurde gefunden, daß ein Zusatz von Aceton die hydrierende Wirkung aufhebt, so daß nur das ungesättigte Keton II entsteht. Für die Abschwächung der hydrierenden-dehydrierenden Wirkung bei der „Vergiftung“ sprach auch das Fehlen des Körpers  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  in der oberen Schicht. Wasserfreies Aluminiumchlorid liefert dagegen, wie oben erwähnt, nur das gesättigte Keton I.

Es wurden also auch in diesem Falle durch eine absichtliche „Vergiftung“ des Katalysators aus denselben Ausgangsmaterialien, Cyclohexan und Acetylchlorid, verschiedene Reaktionsprodukte erhalten. Das Entstehen der beiden Ketone I und II kann nur durch das Auftreten desselben Zwischenproduktes, nämlich des Chlorketons erklärt werden, welches entweder durch das wasserfreie wirksame Aluminiumchlorid hydriert oder durch das „vergiftete“ zur Salzsäureabspaltung veranlaßt wird:



Die Entstehung des chlorierten Ketons kann wiederum nur durch das intermediäre Auftreten eines Olefins erhellt werden. Somit sind die Spaltungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und ihre Kondensationen mit Säurechloriden auf die gleiche Basis gestellt: In beiden Fällen ist der primäre Prozeß eine Dehydrierung bis zum Olefin, denn eine Isomerisierung vorangeht.

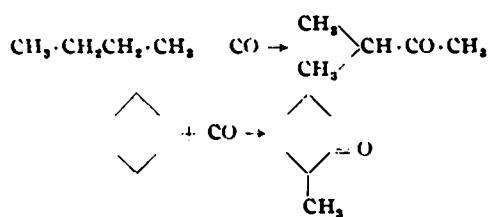
## Die Kondensation der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Kohlenoxyd.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen bekanntlich nach Gattermann u. Koch (1897) aromatische Aldehyde. Intermediär wird gewöhnlich die Bildung des im freien Zustand nicht bekannten Formylchlorids angenommen:



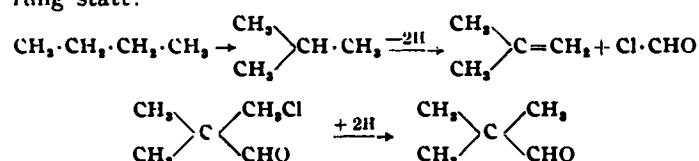
Die Kondensation der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Kohlenoxyd und Salzsäure unter hohem Druck ist von Hopff (38) ausgeführt worden. Es entstehen unter diesen Bedingungen keine Aldehyde, sondern Ketone, wobei die Kohlenstoffkette scheinbar aufgespalten und, falls sie unverzweigt ist, auch umgelagert und das Kohlenoxyd zwischen die Spaltstücke eingeschoben wird. Aus *n*-Butan

und *i*-Butan entsteht das Methylisopropylketon, aus *n*-Pantan das Äthylisopropylketon und aus Cyclohexan das 2-Methylcyclohexanon:



Als Nebenprodukte wurden geringe Mengen Säuren und höhere Ketone gefunden.

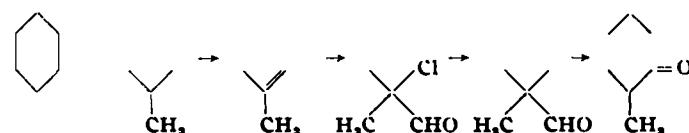
Zur Erklärung dieser eigenartlichen Reaktion ist die intermediaire Entstehung von Aldehyden anzunehmen, ähnlich wie in der aromatischen Reihe. Es findet also, wie bei der Kondensation mit höheren Säurechloriden, erst Isomerisation der Kohlenstoffkette, dann Dehydrierung und schließlich Addition des Formylchlorids und Hydrierung statt:



Darauf folgt eine Umlagerung des tertiären Aldehyds zum Keton:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

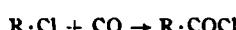
Diese Umlagerung wurde von *Danilow* u. *Venus-Danilowa* (40) bei einigen tertiären Aldehyden mit warmer Schwefelsäure ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß sie im vorliegenden Fall mit Aluminiumchlorid in der Kälte so gut wie quantitativ verläuft.

Auch die Entstehung des 2-Methyl-cyclohexanons aus Cyclohexan und Kohlenoxyd konnte auf dasselbe Schema zurückgeführt werden:

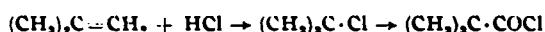


Die letzte Stufe der Reaktion, der Übergang des Cyclopentanaldehyds in das Methylcyclohexanon, konnte hier experimentell mit synthetischem Aldehyd bewiesen werden.

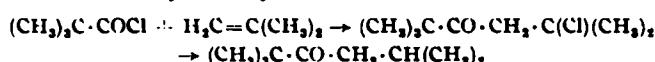
Die bei der Kondensation der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Kohlenoxyd entstehenden Nebenprodukte wurden auch isoliert und identifiziert. Wir wollen uns hier auf den Fall des *i*-Butans beschränken, wo neben dem schon erwähnten Methylisopropylketon eine Säure, die Trimethylessigsäure, und ein höheres Keton, das tert.-Butylisobutylketon, erhalten wurden. Die Entstehung der Säure ist auf folgende, von *Hopff* gefundene, allgemeine Synthese der Säurechloride zurückzuführen:



In dem hier betrachteten Fall addiert sich erst Salzsäure an das intermediaire Olefin:



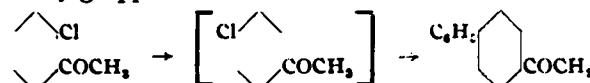
Bei der üblichen Aufarbeitung mit Wasser geht dieses Säurechlorid in die Trimethylessigsäure über. Ein Teil des Säurechlorids kondensiert sich mit dem Isobutylein und liefert tert.-Butylisobutylketon:



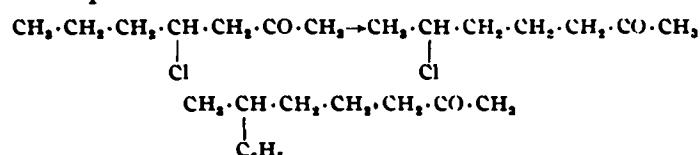
Die Nebenreaktionen bestätigen somit die bei der Erklärung der Hauptreaktion aufgestellte Hypothese, daß die primäre Erscheinung auch hier eine Dehydrierungsreaktion ist, welche zu einem Olefin führt.

## Die Wanderung von Halogenatomen in Kohlenstoffketten und -ringen.

Läßt man auf gechlorte Ketone von dem oben beschriebenen Typus Benzol und Aluminiumchlorid einwirken, so erfolgt eine normale Friedel-Craftsche Kondensation. Das Phenyl nimmt aber nicht die vermutliche 2-Stellung des Chlors ein, sondern es begibt sich in 4-Stellung zur Acetylgruppe:

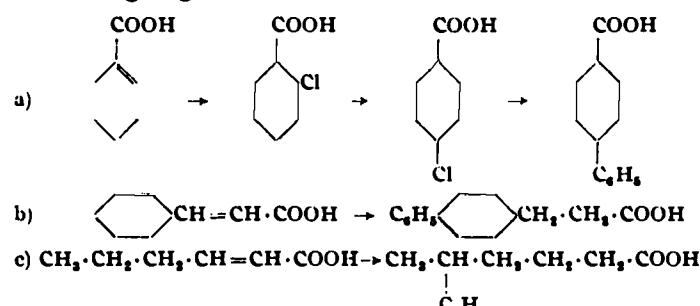


Es erfolgt also intermedial eine Wanderung des Halogenatoms. Die Reaktion ist allgemein, und sie findet auch in der aliphatischen Reihe statt:

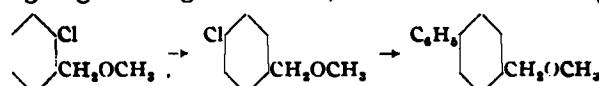


Es muß also angenommen werden, daß in Gegenwart des Aluminiumchlorids sämtliche Bindungen des Moleküls eine Lockerung erfahren. Da zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem Halogen eine starke elektrostatische Abstoßung besteht, wird das Halogenatom an eine vom Carbonyl möglichst weit entfernte Stelle verschoben. Wie ersichtlich, kann aber diese Verschiebung nur bis zu der der endständigen Methylgruppe benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe erfolgen (41).

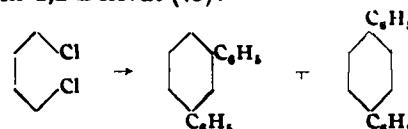
Einen ähnlichen Einfluß auf benachbarte Halogenatome übt die Carboxylgruppe aus: Bei der Kondensation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Säuren mit Benzol tritt dieses, nicht wie zu erwarten, in  $\beta$ -Stellung, sondern in eine vom Carboxyl möglichst weit entfernte Stellung ein. Da bei der Addition des Benzols an Olefine eine intermediaire Anlagerung von Salzsäure bewiesen ist (16, 25), muß auch hier eine Halogenwanderung angenommen werden:



Es wurde später festgestellt, daß die abstoßende Wirkung nicht nur dem Carbonyl- und Carboxylsauerstoff zukommt, sondern dem Element Sauerstoff überhaupt, gleichgültig wie er gebunden ist, z. B. auch als Äther (42):



Es war also zu erwarten, daß nicht nur der Sauerstoff, sondern auch andere „negative“ Elemente eine ähnliche abstoßende Wirkung auf das Halogen ausüben würden, darunter das Halogen selbst. In der Tat entstehen bei der Kondensation des 1,2-Dichlor- und 1,2-Dibromcyclohexans mit Benzol nur 1,3- und 1,4-Diphenylcyclohexan, dagegen kein 1,2-Derivat (43):



In dieser letzten Reaktion tritt die Aktivierung der Halogenatome besonders deutlich zutage.

### Zusammenfassung.

Die Erforschung der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Verbindungen der aliphatischen und cyclischen Reihe brachte einige Tatsachen zutage, welche abgesehen von ihrem präparativ-synthetischen Wert, auch zu einer neuen Erkenntnis über die Wirkungsweise dieses Katalysators führten. In den vorstehenden Zeilen wurden die charakteristischen Umsetzungen kurz besprochen, um aus der Fülle der Erscheinungen die primäre Veränderung, welche das Aluminiumchlorid bei den Kohlenwasserstoffen bzw. dem Kohlenwasserstoffanteil der Moleküle hervorruft, herauszufinden und damit die Wirkungsweise dieses Katalysators besser zu verstehen. Diese primären Veränderungen dürften vor allem in einer Aktivierung der Wasserstoffatome zu erblicken sein, welche in einigen Fällen eine Lockerung sämtlicher Bindungen des Moleküls hervorrufen kann. Von einer physikalischen Erklärung dieser Aktivierung und Lockerung sehen wir vorläufig ab.

Die Lockerung der Bindungen äußert sich in Isomerisierungen der Kohlenstoffkette bis zur Einstellung von Gleichgewichten und in Wanderungen von Halogenatomen, die Aktivierung der Wasserstoffatome in Hydrierungen, Dehydrierungen, Spaltungen und Austauschreaktionen. Sämtliche Umsetzungen, welche durch Aluminiumchlorid hervorgerufen werden, lassen sich auf diese primären Veränderungen zurückführen. In der aromatischen Reihe treten, entsprechend der Wasserstoffarmut dieser Verbindungen, an Stelle der Hydrierungen und Dehydrierungen der aliphatischen Reihe meistens Kondensationsen ein, doch zeugen einige Erscheinungen, wie die Schollsche Reaktion und die Anschützsche Synthese, ebenfalls für eine primäre Aktivierung der Wasserstoffatome.

Die Bildung von Molekülverbindungen ist eine nebensächliche Erscheinung. Sie wird immer von einer Abschwächung der katalytischen Wirksamkeit des Aluminiumchlorids begleitet. Durch eine absichtliche „Vergiftung“ des Aluminiumchlorids durch Stoffe, welche mit ihm Molekülverbindungen eingehen, können mitunter ganz neue Effekte hervorgerufen werden.

[A. 13.]

### Schrifttum.

- (1) G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur S. 89ff. Stuttgart 1937. — (2) G. Kränlein: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin 1932; s. a. P. Kränlein, „Fortschritte der Friedel-Craftschen Reaktion u. ihre techn. Verwertung“, diese Ztschr. 51, 373 [1938]. — (3) V. Grignard u. Stratford, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 2149 [1924]; Chem. Ztrbl. 1924, II, 834; Bull. Soc. Chim. France [4] 35, 931 [1929]. — (4) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1097 [1933]. — (5) C. D. Nenitzescu u. E. Cioranescu, ebenda 70, 277 [1937]. — (6) Universal Oil Products Co., Chem. Ztrbl. 1938, I, 3996. — (7) C. W. Montgomery, McAteer u. N. W. Franke, J. Amer. chem. Soc. 59, 1768 [1937]. — (8) C. D. Nenitzescu u. A. Drăgan, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1892 [1933]. — (9) G. Calingaert u. H. A. Beatty, J. Amer. chem. Soc. 58, 51 [1936]. — (10) Moldawsky, Kobylska u. Liwachitz, Chem. Ztrbl. 1937, I, 2578. — (11) N. D. Zelinsky u. B. M. Turowa-Pollak, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1292 [1925]. — (12) V. N. Ipatieff u. A. V. Gross, Ind. Engng. Chem. 28, 461 [1936]. — (13) Franz Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, A 64 [1938]. — (14) Mc Afee, Ind. Engng. Chem. 7, 737 [1915]; Groggins, ebenda 23, 152 [1931]. — (15) Organ. Chem. Laborat. der T. H., Bukarest, unveröffentlicht. — (16) C. D. Nenitzescu u. C. N. Ionescu, Liebigs Ann. Chem. 491, 189 [1931]. — (17) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1097 [1933]. — (18) V. N. Ipatieff u. A. V. Gross, J. Amer. chem. Soc. 57, 2415 [1935]. — (19) C. D. Nenitzescu u. D. Isăcescu, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1931 [1934]. — (20) S. Nemetkin u. L. Abakumowskaja, ebenda 66, 358 [1933]. — (21) R. Anschütz, ebenda 17, 165, 2816 [1884]; Liebigs Ann. Chem. 285, 153, 299 [1886]; Schramm, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1706 [1893]. — (22) C. D. Nenitzescu u. D. Isăcescu, ebenda 66, 1100 [1933]. — (23) vgl. E. Lippmann u. L. Keppich, ebenda 88, 3087 [1900]. — (24) Kenner, Polanyi u. Szego, Nature 185, 26 [1935]; Klit u. Langseth, ebenda S. 956; Z. physik. Chem. Abt. A. 176, 65 [1936]. — (25) Böseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 29, 86 [1910]; 30, 148 [1911]; 32, 191 [1913]; 38, 195 [1914]; 46, 458 [1926]. — (26) F. Fairbrother, J. chem. Soc. London 1937, 503. — (27) Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38, 91 [1914]; 87, 205 [1918]; Chem. Ztrbl. 1918, I, 11. — (28) A. Wohl u. E. Wertyporoch, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1357 [1931]. — (29) C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu u. C. N. Ionescu, Liebigs Ann. Chem. 491, 210 [1931]. — (30) I. I. Kondakoff, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 576 [1892]; G. Darzens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 707 [1910]. — (31) H. Wieland u. L. Bettig, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2246 [1922]. — (32) C. D. Nenitzescu u. E. Cioranescu, ebenda 69, 1820 [1936]. — (33) C. D. Nenitzescu u. I. Chicos, ebenda 66, 969 [1933]. — (34) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, ebenda 65, 807 [1932]. — (35) C. D. Nenitzescu u. I. Chicos, ebenda 68, 1584 [1935]. — (36) F. Unger, ebenda 65, 467 [1932]. — (37) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, ebenda 65, 1449 [1932]; Liebigs Ann. Chem. 510, 269 [1934]. — (38) H. Hopff, ebenda 64, 2739 [1931]; 65, 482 [1932]. — (39) H. Hopff, C. D. Nenitzescu, D. D. Isăcescu u. I. P. Cantuniari, ebenda 69, 2244 [1936]. — (40) S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, ebenda 59, 377 [1926]. — (41) C. D. Nenitzescu u. I. Gavăt, Liebigs Ann. Chem. 519, 260 [1935]; Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 18 83 [1937]. — (42) C. D. Nenitzescu u. V. Przemetsky, ebenda 69, 2 706 [1936]. — (43) C. D. Nenitzescu u. D. Curcăneanu, ebenda 70, 346 [1937].

### Analytisch-technische Untersuchungen

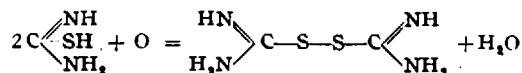
## Maßanalytische Bestimmungen mittels Sulfocarbamid

### 1. Die Titration des Chromates in Gegenwart sonst störender Elemente

Von Dozent Dr. C. MAHR und Dr. HERTHA OHLE, Chem. Institut der T. H. Karlsruhe

Eingeg. 24. Dezember 1938

Bei der Verwendung des Sulfocarbamids ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , Thiocarbonat) in der quantitativen Analyse<sup>1)</sup> wurde unsere Aufmerksamkeit auf die leichte Oxydierbarkeit dieser Verbindung gelenkt. In saurer Lösung führt die Einwirkung von Oxydationsmitteln zum Disulfid, der Thiocarbonat reagiert also hier in seiner tautomeren Imidform:



Definiert ist dieser Reaktionsablauf jedoch nur in stark saurer Lösung, denn nur die Salze des Disulfids sind beständig, nicht aber die freie Base. Deshalb treten in schwach saurer oder neutraler Lösung durch den Zerfall des Disulfids in Schwefel, Cyanamid und Sulfocarbamid unübersichtliche Nebenreaktionen auf.

<sup>1)</sup> C. Mahr, diese Ztschr. 50, 412 [1937]; C. Mahr u. H. Ohle, Z. analyt. Chem. 109, 1 [1937]; Z. anorg. allg. Chem. 284, 224 [1937].

Die Oxydation des Sulfocarbamids zum Disulfid wurde schon von Werner<sup>2)</sup> zur maßanalytischen Bestimmung des Sulfocarbamids mittels Jodlösung benutzt. Die Ergebnisse waren allerdings recht unbefriedigend, weil sich gegen Ende der Titration bereits das Gleichgewicht:  $2\text{—SH} + \text{J}_2 = \text{—SS—} + 2\text{HJ}$  bemerkbar macht. Wendet man an Stelle von Jod stärkere Oxydationsmittel an, so wird zwar am Endpunkt der Reaktion das Gleichgewicht praktisch vollkommen zugunsten des Disulfids verschoben sein, jedoch tritt dann eine andere Störung auf, weil auch das Disulfid gegen Stoffe von hohem Oxydationspotential nicht ganz beständig ist, so daß in diesem Falle nicht ohne weiteres stöchiometrische Umsetzungen zu erzielen sind. Die von uns unternommenen Versuche sollten nun klären, ob es möglich ist, eine vorgelegte, genügend saure Chromatlösung mit einer Sulfocarbamidlösung zu titrieren. Verfährt

<sup>2)</sup> Werner, J. chem. Soc. London 88, 1 [1903].