

Berylliumchlorid in der organischen Chemie¹⁾

Von Dozent Dr. HELLMUT BREDERECK, Dr. GERHARD LEHMANN,
Dr. EDWIN FRITZSCHE und CHRISTIAN SCHÖNFELD

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Eingeg. 14. Juni 1939

In *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Teil 26, Beryllium, findet sich auf Seite 111 über Berylliumchlorid die Angabe: „Gibt nicht wie AlCl_3 die *Friedel-Crafts*sche Reaktion.“ Da uns auf Grund der Stellung des Berylliums im Periodischen System und seiner dadurch gegebenen Verwandtschaft mit dem Aluminium diese Angabe zweifelhaft erschienen, haben wir das Verhalten von wasserfreiem Berylliumchlorid in verschiedenen organischen Reaktionen geprüft und teilen unsere bisherigen Ergebnisse kurz mit.

1. Kondensationsreaktionen.

a) Kohlenwasserstoffsynthesen (*Friedel-Crafts*).

Für die Reaktionen sind höhere Temperaturen als bei den entsprechenden AlCl_3 -Versuchen erforderlich. Sie liegen etwa bei 100—150°. Für die Reaktionen genügen katalytische Mengen BeCl_2 , wobei jedoch hinsichtlich der Menge ebenso wie beim AlCl_3 eine untere Grenze, etwa $\frac{1}{80}$ Mol, nicht unterschritten werden darf. Als Beispiele seien die folgenden Umsetzungen genannt: Benzylchlorid und Benzol = 60% Diphenylmethan, Benzylchlorid und Toluol = 76% Phenyl-tolyl-methan, Benzalchlorid und Toluol = 73% Phenyl-ditolyl-methan, Benzalchlorid und Dimethylanilin = 54% Leukomalachitgrün.

Die Ausbeuten entsprachen etwa denen in Gegenwart von AlCl_3 , wobei jedoch in einigen Fällen auch höhere Ausbeuten erzielt wurden.

Weniger befriedigend verliefen hingegen die Umsetzungen mit aliphatischen Halogenverbindungen. In den von uns durchgeführten Versuchen ließen sich die sekundär entstehenden Produkte einwandfrei isolieren, z. B. aus Benzylchlorid und Benzol außer Diphenylmethan 1,4- und 1,2-Dibenzylbenzol.

b) Ketonsynthesen (*Friedel-Crafts*).

Für die Ketonsynthesen war die Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen, insbesondere der optimalen Temperatur, wesentlich. Bei einer entsprechend den Kohlenwasserstoffsynthesen höheren Temperatur tritt stärkere Verharzung ein, wodurch die Ausbeute herabgesetzt wird. Für die Reaktionen sind mindestens molare Mengen BeCl_2 erforderlich. Z. B. erhielten wir aus Acetylchlorid und Benzol 33% Acetophenon, aus Acetylchlorid und Toluol 80% Methylacetophenon.

c) Sonstige Kondensationsreaktionen.

Wir führten zahlreiche unter Wasserabspaltung verlaufende Reaktionen durch. Wir erhielten z. B. aus Aceton Mesityloxyd (19—27%) und Phoron (12—17%), aus Acetophenon Dypnon (13%) und Triphenylbenzol (26%), aus Benzaldehyd und Toluol Ditolyl-phenyl-methan (60% o- und p-Verbindung). Benzylalkohol und Benzol ergab 60% Diphenylmethan. Dabei konnte der Reaktionsverlauf in der Weise aufgeklärt werden, daß zunächst Benzylchlorid entsteht, das dann mit dem Benzol eine *Friedel-Crafts*sche

Reaktion eingeht. Entsprechend dieser „Chlorierungseigenschaft“ des BeCl_2 gelang es, aus Benzylalkohol Benzylchlorid in Ausbeuten zwischen 50 und 80% zu erhalten. Benzhydrol ergab 75% Diphenylchlormethan.

2. Verschiebungsreaktionen.

Frissche Verschiebungsreaktionen, die bisher vornehmlich mit AlCl_3 , aber auch mit ZnCl_2 und BF_3 , durchgeführt wurden, ließen sich ebenfalls mit BeCl_2 durchführen. Die Ausbeuten entsprachen teilweise denen mit AlCl_3 , waren aber auch z. T. etwas geringer. Z. B. wurden aus p-Kresylacetat 63% 2-Oxy-5-methyl-acetophenon, aus p-Kresylbenzoat 69% 2-Oxy-5-methyl-benzophenon erhalten.

3. Polymerisationsreaktionen.

In einer Reihe von Beispielen wurde die Verwendungsmöglichkeit von BeCl_2 bei Polymerisationsversuchen untersucht. Asym. Diphenyläthylen konnte zu 90% in das dimere Produkt übergeführt werden. Eingehend wurde das Verhalten gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen geprüft. Verwendet wurden Äthylen, Propylen, Isobutylen und Isohexen, wobei Serienversuche bei verschiedenen Temperaturen, Drucken, Katalysatormengen und Reaktionszeiten durchgeführt wurden. Wesentlich ist, daß auch hier die günstigsten Temperaturen höher liegen, als bei den analogen mit AlCl_3 durchgeführten Versuchen. Erhalten wurde neben gasförmigen Produkten, die z. T. nach Auffangen bei tiefer Temperatur identifiziert werden konnten, ein Destillat zwischen 25 und 330°, außerdem zuweilen teerartige Rückstände. Das Destillat wurde in einzelne Fraktionen zerlegt: a) 25—75°, b) 75—190° (Benzinfraktion), c) 200—330°. Sämtliche Fraktionen waren ungesättigt. Aus den einzelnen Fraktionen wurden konstant siedende Stoffe abgetrennt und diese identifiziert. Die Ausbeute betrug günstigenfalls bis zu 80%. Der Anteil der einzelnen Fraktionen war insofern von der Reaktionstemperatur abhängig, als bei höheren Temperaturen der Anteil der Benzinfraktion anstieg auf Kosten der Fraktion 200—330°.

Als Beispiel sei die Polymerisation von Isobutylen bei 200° (im Autoklaven unter Druck) und 0,06 Mol BeCl_2 bei einer Reaktionszeit von 7 h angeführt: Die Gesamtausbeute an flüssigem Polymerisat (Rohprodukt) betrug 80% der angewandten Menge Isobutylen. Davon entfallen auf die Benzinfraktion 80%. Sie besteht in der Hauptsache aus einem dimeren, daneben einem trimeren Isobutylen. In der höhersiedenden Fraktion glauben wir ein tetrameres Isobutylen nachgewiesen zu haben. In der leichtsiedenden Fraktion und den gasförmigen Produkten haben wir neben unverändertem Isobutylen, Propylen, Isopentan (Kp. 27—30°), Isohexan (Kp. 60—61°) und Isohexen (nachgewiesen als Dibromid) gefunden. — Einen erheblich anderen Verlauf zeigten Polymerisationen von Isobutylen, die statt im Autoklaven im Bombenrohr (Glas) durchgeführt wurden. Dabei bestand mehr als die Hälfte des Polymerisats aus einem zähflüssigen gelben Öl, das bis 360°/0,5 mm nicht übergang. Die Unterschiede führen wir auf die verschiedenen Gefäßwandungen zurück, wobei die Wandung des Autoklaven sicher einen zusätzlichen katalytischen Einfluß ausübt.

¹⁾ Auf Wunsch der Redaktion erfolgt eine kurze Zusammenfassung unserer Ergebnisse in dieser Zeitschrift. Die Arbeit erscheint demnächst ausführlich mit Literaturzitaten in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Die Versuche haben zugleich gezeigt, daß außer einer Polymerisation eine Crackung, Hydrierung und Isomerisierung stattfindet. So läßt sich auch reines Isohexan (Kp. 61–62°) teilweise in isomere Hexane umlagern. Versuche mit BeO als Katalysator ergaben in mäßiger Ausbeute ein Polymerisat, dessen Zusammensetzung zeigte, daß im wesentlichen eine Polymerisation, aber keine Crackung, Hydrierung und Isomerisierung, eingetreten war.

4. Crackreaktionen.

Crackversuche mit BeCl_2 wurden an Anthracen, Phenanthren und einem Steinkohlenteeröl durchgeführt. Aus Anthracen und Phenanthren wurde eine Flüssigkeit (etwa 15%) erhalten, die Tetralin enthielt, daneben Alkylbenzole und Alkyl-naphthaline. In einem weiteren Versuch wurden im wesentlichen kristallisierte destillierbare Substanzen erhalten, deren Charakterisierung noch aussteht. Die Crackung eines Steinkohlenteeröls verlief unbefriedigend. Es wurden nur wenige Prozent bis 200° siedende Benzolkohlenwasserstoffe erhalten. Die Crackversuche werden unter anderen Bedingungen fortgesetzt. Gegenüber ähnlichen Versuchen mit AlCl_3 waren längere Crackungszeiten sowie höhere Temperaturen erforderlich.

Zusammenfassung.

Überblickt man die Reihe der von uns bisher in Gegenwart von BeCl_2 durchgeführten Reaktionen, so erkennt man die Ähnlichkeit in der Reaktionsweise zwischen BeCl_2 und AlCl_3 , zum anderen aber auch jetzt schon bestimmte Unterschiede. Der Unterschied liegt infolge der trägeren Reaktion des BeCl_2 vor allem in der Verschiedenheit der optimalen Temperatur. Durchweg sind mit BeCl_2 höhere Temperaturen erforderlich als mit AlCl_3 . Man kann versuchen, diese Tatsache mit der verschiedenen Größe der Ionenradien in Beziehung zu bringen. In vielen Reaktionen wird man primär eine komplexartige Verbindung zwischen dem Metallhalogenid und einem der

organischen Komponenten annehmen dürfen, Verbindungen, wie sie im Falle des BeCl_2 schon zahlreich isoliert worden sind. Für das glatte Gelingen der Hauptreaktion ist es notwendig, daß diese Verbindungen nicht zu stabil sind, vielmehr leicht wieder weiter reagieren. Im Falle des Be mit seinem kleineren Ionenradius wird diese Zwischenverbindung stabiler sein als im Falle des Al, d. h. für die weitere Umsetzung dieser Verbindung sind bei Be energischere Bedingungen (höhere Temperaturen) als bei Al erforderlich.

Was nun allgemein die Ausbeuten bei den Versuchen mit BeCl_2 anbetrifft, so entsprechen sie in vielen Versuchen denen mit AlCl_3 . In einer Reihe anderer Versuche haben wir wesentlich schlechtere Ausbeuten erzielt, während wir andererseits in einigen Fällen auch bessere Ausbeuten als mit AlCl_3 erhielten. Auf einen Vorteil des BeCl_2 gegenüber dem AlCl_3 sei hingewiesen: In all den Reaktionen, die zur Durchführung molare Mengen Chlorid erfordern, wird man entsprechend dem niederen Molekulargewicht des BeCl_2 (80) mit erheblich kleineren Mengen BeCl_2 als AlCl_3 (133,5) auskommen. Mag man vielleicht auch in einzelnen Fällen BeCl_2 dem AlCl_3 vorziehen, so ist es ebenso sicher, daß, auch schon aus wirtschaftlichen Gründen, AlCl_3 seine Vormachtstellung unter sämtlichen Metallhalogeniden auch weiterhin behaupten wird.

Wir haben in der vorliegenden Übersicht im wesentlichen die Versuchsreihen beschrieben, in denen die Ähnlichkeit zwischen BeCl_2 und AlCl_3 zum Ausdruck kommt. Darüber hinaus haben wir jetzt schon eine Reihe von Tatsachen gefunden, in denen die Besonderheit des BeCl_2 klar hervortritt. Dem weiteren Ausbau dieser Befunde werden unsere künftigen Untersuchungen im wesentlichen gelten.

Für die Überlassung des Berylliumchlorids sind wir der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu großem Dank verpflichtet. Dem Ammoniakwerk Merseburg (Leunawerke) danken wir für die Überlassung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. [A. 49.]

Der Einfluß der individuellen Variation auf die quantitative Pharmakologie*)

Von Prof. Dr. A. J. CLARK, F. R. S. Edinburgh

Eingeg. 9. Mai 1939

Es gibt verschiedene Formen der Variation, und es empfiehlt sich, sie in zwei Typen einzuteilen, in statische und dynamische Variation.

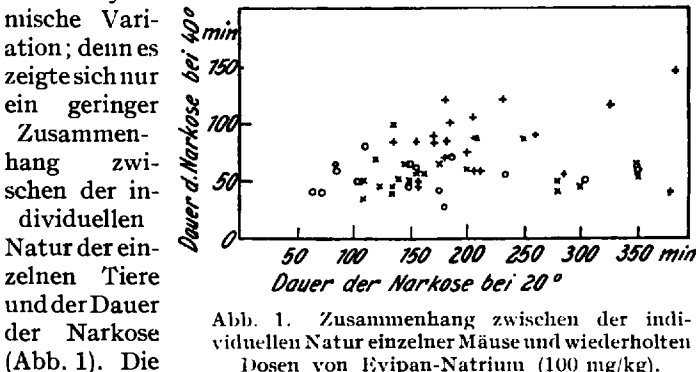
Statische Variation zeigt sich in dem einfachen Typ des quantitativen pharmakologischen Experiments, bei dem die mittlere letale Dosis einer Substanz bestimmt wird. Man weiß wohl, daß dabei, welcher Typ von Medikament oder Organismus auch hierzu gewählt werde, eine breite, individuelle Variation der Empfindlichkeit auftritt. Daher ist eine große Zahl von Organismen notwendig, um zu einem statistisch brauchbaren Durchschnitt zu kommen. Die Variation solcher Art wird als statische Variation bezeichnet, da die Variation der Individuen untereinander als mehr oder weniger unveränderlich angenommen wird.

Ein Beispiel einer statischen Variation bildet der Fall, wo Mäuse nach gleicher intraperitonealer Dosis von Evipan-natrium in mg je kg in der Schlafdauer variieren. Wenn man diese Variation graphisch darstellt — nämlich in Prozent narkotisierte Mäuse gegen die Zeit —, so erhält man eine asymmetrische Kurve. Wenn man dagegen die Prozente gegen den Logarithmus der Zeit darstellt, bekommt man eine symmetrische Sinuskurve.

Es ist interessant, daß umgekehrt der Logarithmus der Zahl der narkotisierten Mäuse eine lineare Funktion der

Zeit ist. Dies ist nur ein Zufall, doch erinnert dieser Tatbestand an die wohlbekannte monomolekulare Kurve der Desinfektionswirkung.

Die Wiederholung des gleichen Experiments mit den gleichen Mäusen ergab teilweise eine statische und teilweise eine dynamische Variation; denn es zeigte sich nur ein geringer Zusammenhang zwischen der individuellen



Ergebnisse sind jedoch nicht völlig einwandfrei, weil die Zimmertemperatur bei der Wiederholung nicht die gleiche war wie beim ersten Versuch. Es scheint, daß die Breite der dynamischen Variation bei jedem Pharmakon verschieden ist. Eichler u. Smiatek (1937) fanden eine außerordentlich geringe Änderung der Empfindlichkeit von Ratten beim Vergleich zweier Chloroformnarkosen; die Versuche

*) Aus einem Vortrag im Harnackhaus in Berlin-Dahlem am 23. Februar 1939.