

166. Franz Fischer und Hermann Niggemann:
**Untersuchungen über Bildung von Toluol durch Einwirkung
 von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Xylol und auf Benzol.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
 (Eingegangen am 27. Mai 1916.)

Ausgangsstoff: Xylol.

Es ist bekannt, daß man Alkylbenzole mit wasserfreiem Aluminiumchlorid nicht nur aufbauen, sondern auch abbauen kann. Der Abbau, d. h. also die Umkehrung der Friedel-Craftsschen Reaktion, wurde zuerst von Friedel und Crafts¹⁾ selbst beobachtet. Kurz darauf studierten auch Anschütz und Immendorff²⁾, sowie Jacobsen³⁾ und später Heise und Töhl⁴⁾ die abbauende Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids auf Kohlenwasserstoffe. In ihren Arbeiten finden sich folgende Angaben über Bildung von Toluol aus Xylol mittels dieser Reaktion.

Anschütz und Immendorff (l. c.) erhielten bei einer dem Siedepunkt naheliegenden Temperatur aus 120 g *m*-Xylol und 25—35 % Aluminiumchlorid zwischen 110° und 119° eine Fraktion von 25 g, die viel Toluol enthielt.

Jacobsen (l. c.) erhielt aus 100 g chemisch-reinem *m*-Xylol mit 20 % Aluminiumchlorid durch vierstündiges Kochen am Rückflußkühler in reichlicher Menge Toluol. Bei gewöhnlicher Temperatur erhielt er bei einer Versuchsdauer von 8 Wochen keine Homologen und Isomeren.

Heise und Töhl (l. c.) erhielten aus 70 g reinstem *m*-Xylol mit 20 % Aluminiumchlorid durch Erwärmen auf 100° während 6 Std. im Chlorwasserstoffstrom nur ca. 2 g niedriger als Xylol siedende Kohlenwasserstoffe. Aus 50 g reinem *o*-Xylol erhielten sie unter denselben Bedingungen nur etwa 1 g niedriger als Xylol siedende Kohlenwasserstoffe, aus 60 g reinem *p*-Xylol ebenfalls 1 g.

Die genannten Autoren verwendeten für ihre Versuche stets sehr große Mengen von Aluminiumchlorid. Über die Mengen der entstandenen Einzelprodukte geben sie keine Auskunft. Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen war, festzustellen, in welcher Weise die Bildung von Toluol aus Xylol mittels der abbauenden Aluminiumchloridreaktion von der Temperatur und der Reaktionszeit abhängt, ferner, ob man nicht mit wenig Aluminiumchlorid dieselben Erfolge erzielen kann, wie mit den früher angewandten großen Mengen, und in welcher Menge sich Toluol bildet.

¹⁾ C. r. 100, 692—698 [1885].

²⁾ B. 17, 2816 [1884]; 18, 657 [1885]; A. 235, 182 [1886].

³⁾ B. 18, 338 [1885]. ⁴⁾ A. 270, 155 [1892].

Für den Abbau des Xylols wurden als Ausgangsmaterialien verwendet Reinxylol und wasserfreies Aluminiumchlorid von E. de Haën. Das Reinxylol ist ein Gemisch der drei Isomeren, unter denen jedoch *m*-Xylol den Hauptbestandteil ausmacht. Die Destillation des Reinxylols zeigte, daß die ersten Tropfen bei 135° übergingen. Es wurde nun nach jedem Versuch festgestellt, ob und wieviel leichter siedende Stoffe entstanden waren, d. h. wieviel bei der Destillation bis 135° überging. Das gleichzeitig entstehende Höhersiedende war für unsere Zwecke bedeutungslos. Da zunächst noch nicht die Absicht vorlag, Toluol zu isolieren, sondern nur die Ausbeuten der einzelnen Versuche an bis 135° übergehenden Produkten unter einander verglichen werden sollten, so wurde nur mit einem kurzen, ungefüllten Fraktionieraufsatze destilliert; sämtliche Destillationen wurden in genau der gleichen Weise ausgeführt.

Bei der Zersetzung von Naphthalin mit Aluminiumchlorid fand Franz Fischer¹⁾, daß man im Gegensatz zu früheren Arbeitsweisen von Friedel und Crafts u. a. mit einem Zusatz von 4 % Aluminiumchlorid auskommt, wenn man die Zersetzung unter Druck vornimmt. In Anlehnung hieran wurde der erste Versuch ebenfalls zunächst mit 4 % Aluminiumchlorid unter Druck bei hoher Temperatur ausgeführt. Es folgen dann Versuche bei niedrigeren Temperaturen und ferner Untersuchungen über den Einfluß der Reaktionszeit sowie auch der Aluminiumchlorid-Menge auf die Reaktion.

200 g Xylol wurden im Autoklaven mit 8 g = 4 % Aluminiumchlorid 1½ Stunden auf 250° erhitzt. Der Druck betrug dabei 18 Atm. Nach dem Erkalten war im Autoklaven kein Druck vorhanden. Das Öl wurde von der teerigen Aluminiumchloridverbindung getrennt und destilliert. Bis 135° gingen 37.5 g über.

Ein Versuch, bei dem 200 g Xylol mit 8 g Aluminiumchlorid 1½ Stunden am Rückflußkübler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gekocht wurden — die Reaktionstemperatur betrug also hier nur etwa 135—140° —, ergab bei der Destillation des von der Aluminiumchlorid-Verbindung abgetrennten Öles bis 135° eine Ausbeute von 60 g, also weit mehr als der Autoklavenversuch.

Es wurden dann 200 g Xylol mit 4 % Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad auf etwa 95° erwärmt. Die Reaktion wurde in einem dreihalsigen Kolben ausgeführt. An einen der seitlichen Hälse wurde ein Rückflußkübler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr angeschlossen, durch den mittleren Hals ein Rührwerk eingeführt und der andere seitliche Hals zum Einfüllen benutzt. Das Rührwerk war, um Feuch-

¹⁾ B. 49, 252 [1916].

tigkeit fernzuhalten, mit Quecksilberverschluß versehen. Bei zwei Versuchen betrugen die Versuchsdauern 2 Stunden und 15 Stunden. Nach dem Erwärmen wurde bei jedem Versuch das Öl von der Aluminiumchloridverbindung im Scheidetrichter getrennt und für sich destilliert, damit die Aluminiumverbindung bei der Temperatur des Abdestillierens nicht weiter einwirken konnte. Bei dem ersten Versuch betrug die Ausbeute an unter 135° siedenden Stoffen 46 g, beim zweiten 54 g. Die Ausbeute ist also schlechter als bei dem Kochversuch. Sogar in 15 Stunden wurde nicht das erreicht, was durch Kochen in $1\frac{1}{2}$ Stunden erreicht wurde.

Bei Zimmertemperatur wirkt Aluminiumchlorid auf Xylol nur wenig ein. 200 g Xylol wurden mit 4 % Aluminiumchlorid 22 Stunden auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Das von der schwarzen Aluminiumverbindung abgetrennte Öl lieferte bei der Destillation bis 135° nur 15 g.

Die Versuche zeigen deutlich, daß für die Entstehung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Xylol die Siedetemperatur bedeutend günstiger ist, sowohl als höhere Temperatur, wie auch als niedrigere Temperatur. Daher wurden die weiteren Versuche alle durch Kochen von Xylol mit Aluminiumchlorid am Rückflußkühler mit angesetztem Chlorcalciumrohr ausgeführt. Die außerordentlich energische Bewegung der Flüssigkeit durch das Kochen, die durch Rühren nicht zu erreichen ist, ist ein für die Reaktion günstiger Umstand.

Inwieweit die Dauer des Kochens mit Aluminiumchlorid auf die Ausbeute an niedriger siedenden Produkten Einfluß hat, ergab sich durch folgende Versuche:

Nach Kochen von 200 g Xylol mit 4 % Aluminiumchlorid während 5 Minuten wurden durch Destillation bis 135° 58 g erhalten, nach 2-stündigem Kochen 60 g und nach 7-stündigem Kochen 67 g. Bei der sehr kurzen Kochzeit von 5 Minuten enthielt das Destillat bis 135° weniger an leicht siedenden Stoffen, was sich durch die einfache Destillation schon zu erkennen gab. Bei längerer Kochzeit dagegen war die Reaktionszeit auf die Ausbeute an niedriger siedenden Stoffen nicht von großem Einfluß, besonders im Vergleich zu der aufgewendeten Wärmeenergie; eine Reaktionsdauer von etwa 2 Stunden ist also ausreichend.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf den Einfluß der Aluminiumchlorid-Menge auf die Ausbeute an unter 135° siedenden Ölen. Da die Versuche nur unter einander vergleichbar sein sollten, wurde bei jedem Versuch nur 5 Minuten gekocht. Folgende Tabelle gibt die Aluminiumchlorid-Mengen an sowie die entsprechenden Ausbeuten an bis 135° siedenden Stoffen, wenn man von 200 g Xylol ausgeht.

%	g	%	g	%	g
1/2	7	4	60	7	64
1	41	5	59	8	71
2	57	6	64	16	72

Bei Zusatz von nur $\frac{1}{2}$ % Aluminiumchlorid färbte sich die Flüssigkeit nur gelbbraun und nicht tief dunkel wie bei Anwendung von größeren Mengen Aluminiumchlorid.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß 4 % eine für günstige Ausbeute reichlich gut bemessene Menge ist. Bei größeren Zusätzen steht die erzielte Mehrausbeute in außerordentlich schlechtem Verhältnis zu dem Mehraufwand an Aluminiumchlorid.

Um zu untersuchen, zwischen welcher Siedegrenze die Kohlenwasserstoffe liegen, die in der teerigen Aluminiumchlorid-Verbindung enthalten sind, wurden die aus allen Versuchen abgetrennten Aluminiumchlorid-Verbindungen vereinigt, auf Eis gegossen und das Öl mit Wasserdampf überdestilliert. Das erhaltene Öl wurde fraktioniert. Es ging in der Hauptmenge zwischen 135° und 180° über. Im Kolben blieb ein kleiner Rückstand von höhersiedenden Produkten. Nach beendeter Wasserdampf-Destillation schwamm auf dem Wasser ein Rückstand von schwarzem Teerpech. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden durch Destillation ähnliche Produkte erhalten, wie sie das Steinkohlenteerpech liefert. Zwischen 300° und 360° ging wenig rotbraunes Öl über, das nach längerem Stehen Krystalle ausschied, über 360° wenig orangefarbenes Öl, das sofort zu einer zähen Masse erstarrte. Als Rückstand hinterblieb Hartpech. Die Aluminiumchlorid-Verbindung enthielt also offenbar Kohlenwasserstoffe vom Xylol bis zu den Höchstsiedenden, dagegen keine beträchtlichen Mengen Toluol.

Unter den so gefundenen günstigen Bedingungen, nämlich bei Siedetemperatur, bei einer Reaktionsdauer von 2 Stunden und unter Zusatz von 4 % Aluminiumchlorid wurde nun ein Versuch mit größeren Mengen ausgeführt und der Toluolgehalt der entstandenen Leichtöle bestimmt.

1 kg = 1155 ccm Xylol wurde mit 40 g wasserfreiem Aluminiumchlorid am Rückflußkühler mit Chlorcalcium-Abschluß 2 Stunden gekocht; dann wurde die Aluminiumverbindung vom Öl getrennt und aus dem Öl durch Schütteln mit Calciumhydroxyd der Chlorwasserstoff herausgenommen. Das Öl wurde dann mit einer Kolonne nach Vigreux von etwa 40 cm Höhe und 12 Stufen abdestilliert bis 140° ; es wurden erhalten 575 ccm. Der Destillationsrückstand enthält Xylol und die entstandenen höher siedenden Produkte. Das Destillat bis 140° wurde dann mit derselben Kolonne auf Toluol fraktioniert

bis zu den Grenzen 109—113°, was einem noch nicht ganz reinen Toluol entspricht. Hiervon wurden erhalten 144 ccm. Das entspricht einer ungefährnen Toluolausbeute von 12.5 %, bezogen auf das angewandte Xylool.

Ausgangsstoff: Lösungsbenzol I und II.

Im Anschluß an diese Versuche wurde die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Lösungsbenzol, ein Gemenge der verschiedensten alkylierten Benzole¹⁾, untersucht. Es ergaben sich jedoch weit schlechtere Resultate als beim Xylool, und zwar lieferte von den beiden angewandten Lösungsbenzolen das Höhersiedende eine schlechtere Ausbeute an niedriger siedenden Produkten, als das Tiefersiedende. 200 g Lösungsbenzol I, von dem bei der Destillation bis 134° 6 g übergingen, ergaben nach zweistündigem Kochen mit 4 % Aluminiumchlorid am Rückflußkühler bis 134° 46 g, von denen aber die Hauptmenge zwischen 130° und 134° überging. Toluol konnte also nicht in wesentlicher Menge entstanden sein; ein Abbau hat aber stattgefunden, nur nicht bis zum Toluol. Ein Lösungsbenzol II, von dem bis 140° 4 g übergingen, gab nach zweistündigem Kochen mit 4 % Aluminiumchlorid bei der Destillation bis 140° nur 4.5 g. Hier ist also kein Toluol entstanden.

Ausgangsstoff: Benzol.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen bei Siedetemperatur wirkt das Aluminiumchlorid in der Weise, daß es aus gewissen Xylool-Molekülen Methylgruppen herausnimmt und auf andere gleichartige Moleküle überträgt, worauf zuerst Anschütz und Immendorf (l. c.) hinwiesen. Das geschieht bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Eine andere weit einschneidendere Reaktion liegt vor bei der von Friedel und Crafts (l. c.) beobachteten Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol bei höheren Temperaturen. Sie erhielten aus Benzol mit 25 % Aluminiumchlorid im geschlossenen Gefäß bei 180—200° eine Reaktion, die sich ungefähr auf $\frac{1}{2}$ der angewandten Menge erstreckte. Bei der Fraktionierung wurde als eins der Hauptprodukte Toluol erhalten, die Ausbeute aber nicht angegeben. Bei dieser Reaktion müssen gewisse Benzolkerne zerstört sein und die Spaltstücke dann auf noch vorhandene Benzolmoleküle eingewirkt haben. Unter welchen Bedingungen dieses geschieht, und wieviel Toluol sich dabei bildet, zeigen die folgenden Versuche.

¹⁾ Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, 5. Aufl., S. 924 (Lösungsbenzol wurde früher Solventnaphtha genannt).

Die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Benzol wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich, daß durch Kochen von 250 g Benzol mit 4 % Aluminiumchlorid am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr eine nur schwache Reaktion eintritt. Die Reaktion zeigt sich äußerlich zunächst durch Gelbfärbung, die dann aber nach und nach in Braunfärbung übergeht. Nach 6-stündigem Kochen wurde der Versuch abgebrochen. An einer kleinen Probe des Öls war mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer eine Änderung des Gefrierpunktes nicht festzustellen. Das von dem schwarzen Rückstand abfiltrierte Öl ging fast ganz auf dem Wasserbad über. Es waren also keine höhersiedenden Stoffe, besonders kein Toluol entstanden. Der schwarze Rückstand wurde durch Wasser völlig zersetzt unter Bildung einer braunen Emulsion. Kohle schied sich dabei nicht ab. Die schwache Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Benzol bei seiner Siedetemperatur steht im Einklang mit den Angaben von Friedel und Crafts (l. c.).

Stärker wird die Reaktion, wenn man die Reaktionstemperatur erhöht, was natürlich nur in geschlossenen Gefäßen geschehen kann. Benzol und Aluminiumchlorid in den vorher angegebenen Mengen wurden im Autoklaven 3½ Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten herrschte im Autoklaven kein Druck. Die ausgegossene Flüssigkeit war trübe, nach langem Stehen klärte sie sich durch Absetzen einer Schmiere. Das klare Öl fluorescierte schwach bläulich und zeigte eine Gefrierpunktsdepression von ca. 1°. Das abfiltrierte Öl wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, bis nichts mehr überging. Es blieb ein fluoreszierender Ölrückstand von 9 g; die Ausbeute an Toluol konnte also nur minimal sein. Die im Autoklaven zurückgebliebene feste, schwarze Masse wurde zum größten Teil durch Wasser zersetzt unter Bildung einer grünen Emulsion, die wenig schwarze Kohle enthielt.

Bei einem zweiten Autoklavenversuch wurden Temperatur und Druck bis zu den für Benzol kritischen Größen getrieben. Es wurde eine Stunde auf 290° erhitzt; der Druck betrug hierbei etwa 67 Atm. Nach dem Erkalten war auch dieses Mal kein Druck vorhanden. Die abgegossene trübe Flüssigkeit klärte sich schnell durch Absetzen einer Schmiere; das klare Öl fluorescierte stark gelb-grün. Der Gefrierpunkt des Öls war um ca. 2° herabgesetzt. Es ließ sich auf dem Wasserbad abdestillieren bis auf einen rotgefärbten fluoreszierenden Rückstand von 5 g. Der Rückstand wurde aus einem kleinen Kölbchen fraktioniert. Unter schnellem Steigen des Thermometers ging das Öl zwischen 83° und 175° über. Es blieb ein angenehm riechender Rückstand von ca. 1 g zurück. Der Autoklavenrückstand wurde

von Wasser nicht wesentlich zersetzt, er bestand hauptsächlich aus schwarzer Kohle. Es war also starke Zersplitterung der Benzol-Moleküle eingetreten, aber Toluol nicht in nennenswerter Menge entstanden.

Es ist leicht erklärlich, daß die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid und Benzol bei Wasserbad-Temperatur nur äußerst schwach ist. Bei dieser niedrigen Temperatur kann das Aluminiumchlorid den Benzolring noch nicht zersplittern. Das wird auch durch die Abwesenheit von Kohle im Rückstand bestätigt. Bei hoher Temperatur ist zwar die Einwirkung heftiger, so daß eine Zersplitterung gewisser Kerne eintritt — im Rückstand findet sich in reichlicher Menge Kohle — aber die Menge der gebildeten Alkylbenzole ist gering und noch wesentlich geringer daher die Toluolmenge.

Ausgangsstoff: Benzol-Xylol-Gemisch.

Da das Aluminiumchlorid befähigt ist, aus dem Xylol Methylgruppen herauszunehmen, so war es möglich, daß bei Gegenwart von Benzol die Methylgruppen teilweise auf das Benzol übertragen werden konnten. Um dieses zu untersuchen, wurde 1 l eines Gemisches aus Benzol und Xylol in molekularem Verhältnis mit 4 % Aluminiumchlorid 2 Stunden gekocht. Das Öl wurde vom entstandenen Teer geschieden, mit Calciumhydroxyd von Chlorwasserstoff befreit und die erhaltenen 900 ccm fraktioniert. Beim Abdestillieren bis 140° zeigte sich, daß ein Rückstand von nur 40 ccm blieb, daß also im Gegensatz zu dem Versuch mit Xylol und Aluminiumchlorid höher siedende Produkte nur in unwesentlicher Menge entstanden waren. Das Destillat bis 140° wurde von 5° zu 5° fraktioniert und dann jede Fraktion für sich in denselben Grenzen destilliert, indem jedesmal der Vorlauf zur vorigen Fraktion und zum Destillationsrückstand die nächste Fraktion hinzugegeben wurde. Das Ergebnis stellt folgende Tabelle dar:

75—80°	5 ccm	115—120°	7 ccm
80—85°	263 »	120—125°	6.5 »
85—90°	45 »	125—130°	7 »
90—95°	25 »	130—135°	22.5 »
95—100°	13.5 »	135—137.5°	214 »
100—105°	13 »	137.5—140°	188 »
105—110°	9.5 »	Rückstand über 140°	40 »
110—115°	9.5 »		

Ein Maximum an Fraktionsmenge in der Gegend des Toluol-Siedepunkts ist nicht vorhanden. Indessen ließ auch ein molekulares Benzol-Xylol-Gemisch, dem 5 % Toluol zugesetzt waren, bei analoger Destillation kein solches Maximum erkennen. Daher kann beim

vorigen Versuch nichts über Toluolbildung ausgesagt werden. Vielleicht war wegen der niedrigen Siedetemperatur des Gemisches gegenüber dem Xylol die Reaktionstemperatur zu niedrig; die Versuche werden daher fortgesetzt werden.

Zusammenfassung.

1. Durch Kochen von Xylol mit 2—4 % Aluminiumchlorid gelingt es, etwa 12 % Toluol zu erhalten. (Daneben entstehen etwas Benzol, andererseits höher methylierte Produkte als Xylol.)

2. Verwendet man statt Xylol sogenanntes Lösungsbenzol I, ein Gemisch alkylierter Benzole, so ist die Ausbeute an Toluol schlecht. Bildung niedriger siedender Produkte findet allerdings statt. Bei Lösungsbenzol II werden keine niedriger siedenden Produkte gebildet. Vermutlich sind im Lösungsbenzol II Stoffe enthalten, die das Aluminiumchlorid in anderer Weise verbrauchen.

3. Durch gewaltsame Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol findet eine Zersplitterung des Benzols zwar statt, aber Toluol bildet sich nur in unwesentlicher Menge.

4. Die Versuche, vom Xylol die eine Methylgruppe auf Benzol zu übertragen unter gleichzeitiger Benutzung der ab- und aufbauenden Wirkung des Aluminiumchlorids haben noch keine entscheidenden Resultate ergeben. Die Versuche werden fortgesetzt.

Mülheim-Ruhr, im Mai 1916.

**157. Riko Majima und Yoshitaro Okazaki:
Zur Kenntnis des 2,3-Dioxy-toluols (Isohomobrenzcatechins)
und über die Nitroderivate seiner Methyläther.**

(Eingegangen am 2. Juni 1916.)

2,3-Dioxytoluol, das schon vor langer Zeit von Limpach¹⁾ dargestellt worden war, gewinnt nun dadurch von neuem an Interesse, daß es das niedrigste Homologe des Hydro-urushiols — 1-n-Pentadecyl-2,3-dioxybenzol — bildet²⁾. Aber die Beschreibung der erstenen Substanz ist leider unzulänglich, um aus ihr ihre vermutliche Ähnlichkeit mit dem Hydro-urushiol festzustellen. Daher schien es uns vor allem wünschenswert, diese Lücke zu ergänzen, und wir stellten 2,3-Dioxytoluol einerseits nach Limpach aus o-Kresol und anderseits zum ersten Mal aus o-Vanillin dar³⁾. Dabei fanden wir in der Tat, daß

¹⁾ B. 24, 4136 [1891]. ²⁾ B. 48, 1596 [1915].

³⁾ Auf meinen Wunsch hat Dr. Freyss in den »Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse« in liebenswürdiger Weise mir diese interessante Substanz zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

R. M.