Über die bei der Synthese der Benzolhomologen nach Friedel und Crafts entstehenden, Chlorwasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Aluminiumchloridfermente enthaltenden Verbindungen;

von

G. Gustavson.

Als ich mich nach den in meiner ersten Abhandlung¹⁾ enthaltenen Untersuchungen dem Studium der Einwirkung von Propylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid zuwandte, fiel mir bald eine besondere Erscheinung, von der weiter unten die Rede sein wird, auf, welche für längere Zeit meine Aufmerksamkeit fesselte.

Wenn man zu zerkleinertem, mit annähernd dem gleichen Quantum Benzol bedecktem Aluminiumchlorid allmählich Propylchlorid hinzugießt, bemerkt man dieselbe Erscheinung, wie bei der Einwirkung von Äthylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid; es entweicht Chlorwasserstoff, das Aluminiumchlorid tritt in Reaktion und es entstehen zwei nicht mischbare, Schichten. Wenn man dagegen die Mengenverhältnisse der reagierenden Substanzen ändert, und zu einer molekularen Menge Aluminiumchlorid, welches von einer bimolekularen Menge Benzol bedeckt ist, unter Kühlung auf -10° und starkem Umrühren die sechsfache molekulare Menge Propylchlorid hinzugießt (Al_2Cl_6 ; $2\text{C}_6\text{H}_6$; $6\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$), so erstarrt das Ganze zu einer gelben kristallinischen Masse. Dieselbe vom Erstarren der Masse begleitete Reaktion findet auch bei veränderter Reihenfolge der Einwirkung statt, z. B. bei der Einwirkung von Benzol auf mit Propylchlorid bedecktes Aluminiumchlorid (bei -10°), oder beim Übergießen von Aluminiumchlorid mit

¹⁾ Über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids, Bull. de l'Academie Imp. des sciences de St. Petersburg (russisch), Tome XVIII, Nr. 5 (Mai 1903). Dies. Journ. [2] 68, 209. Sur les composés de chlorure d'aluminium à fonction de ferment. Compt. rendus 136, 1065.

einer annähernd in dem oben angeführten Verhältnis hergestellten Mischung von Propylchlorid und Benzol. Die in allen diesen Fällen, infolge der heftigen Reaktion, entstehende gelbe Substanz zeigt bei oberflächlicher Beobachtung Ähnlichkeit mit Aluminiumchlorid, so daß es den Anschein hat, als ob das Volum des Aluminiumchlorids bei fortschreitender Reaktion immer mehr und mehr zunähme.

Ohne mich bei der Beschreibung der vorläufigen Versuche und der Voraussetzungen, von denen ich mich bei der Untersuchung über die Natur der gelben Substanz leiten ließ, aufzuhalten, gehe ich direkt zu den Beweisen der Ansicht, die ich mir endgültig über diese Verbindung gebildet habe, über.

Ich betrachte die gelbe Substanz als eine Verbindung des Isopropylferments $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ mit Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff und stelle die Entstehungsreaktion dieser Substanz durch folgende Gleichung dar:

Beweisen läßt sich diese Ansicht, wie weiter unten ausführlicher erläutert wird, erstens dadurch, daß Wasser diese Verbindung unter Bildung von Triisopropylbenzol zersetzt; zweitens dadurch, daß die Verbindung leicht dissoziiert, indem sie in $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ und $\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ zerfällt, wobei Chlorwasserstoff entweicht, der quantitativ bestimmbar ist; drittens dadurch, daß bei der Einwirkung von Benzol die Substanz zerfällt, wobei das zurückbleibende Isopropylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ mit dem Benzol in Verbindung tritt. Endlich kann die Substanz auf synthetischem Wege dargestellt werden durch direkte Verbindung ihrer nächsten Komponenten, das sind Aluminiumchlorid, Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff.

Indem ich zu den Darstellungsmethoden der gelben Substanz übergehe, muß ich bemerken, daß, obgleich die ersten Darstellungsversuche mit Propylchlorid ausgeführt wurden, ich später dasselbe immer durch Isopropylchlorid ersetzt habe. Hierdurch vermied ich die Komplikation, die infolge einer unvollständigen Umwandlung des Propylradikals in das Isopropylradikal unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids entstehen

konnte, worauf M. Konowalow¹⁾ und andere hingewiesen haben.

In der Darstellung der gelben Substanz (ich werde die von mir dargestellte Verbindung der Kürze wegen so nennen, weil ihre rationelle Benennung, Aluminiumchlorid-Ditriisopropylbenzolhydrochlorat, zu lang ist) gießt man allmählich, wie oben angeführt wurde, Isopropylchlorid (6 Mol.) auf eine Mischung von Benzol (2 Mol.) und Aluminiumchlorid (1 Mol.) unter Abkühlung bis -10° . Um zu vermeiden, daß das Produkt nicht in Reaktion getretenes Aluminiumchlorid enthält, muß erstens das letztere fein zerkleinert und durch ein Sieb, dessen Maschen nicht weiter als 1 mm sind, gesiebt werden und zweitens darf die Trockenheit der Masse zum Ende der Operation das Durchmengen nicht behindern. Um dieses Hindernis zu beseitigen, muß man auf ein Molekulargewicht Aluminiumchlorid etwas mehr Benzol und Isopropylchlorid, als die Berechnung erfordert, nehmen. Wenn man z. B. auf Al_2Cl_6 nicht $2\text{C}_6\text{H}_6$ und $6(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, sondern $2,5\text{C}_6\text{H}_6$ und $7,5(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ nimmt, so läßt sich die Masse am Ende der Operation bequem durchrühren, und das erhaltene Produkt enthält keine Stückchen Aluminiumchlorid, die nicht in Reaktion getreten sind. Allerdings enthält hierbei das Produkt eine geringe Menge Triisopropylbenzol, jedoch hat dieser flüssige Kohlenwasserstoff, welcher die Beweglichkeit der Masse bedingt, keine Wirkung auf die Substanz und kann durch Auspressen entfernt werden. Das Auspressen kann in einem Wägeröhrchen mittels trocknen, um ein Glasstäbchen gewickelten Filtrierpapiers ausgeführt werden. Man wendet die Substanz im Röhrchen mehrereremal mit einem Draht um und preßt sie jedesmal aus. Endlich verschließt man das Röhrchen mit einem eingeschlifften Stöpsel, wägt es und zersetzt die Substanz mit Wasser zur Bestimmung des Chlor- und Aluminiumgehaltes. In geringen Mengen zersetzt sich die gelbe Substanz durch Wasser so langsam, daß man das letztere direkt in das Röhrchen mit der Substanz hinzugießen kann, ohne Flaschen mit eingeschlifffenem Stöpsel zu benutzen.

Die auf diese Weise analysierte gelbe Substanz wies folgenden Chlor- und Aluminiumgehalt auf:

¹⁾ Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 27, 456.

0,1729 g Substanz gaben beim Titrieren des Chlors nach Volhard 0,06147 g Cl, d. h. 35,5 % Cl.

0,9529 g Substanz gaben 0,1312 g Al_2O_3 , d. h. 7,5 % Al.

$\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{HCl}$ enthält 34,9 % Cl und 7,5 % Al.

Die bei der beschriebenen Darstellungsweise der gelben Substanz beobachteten Erscheinungen weisen auf die Kompliziertheit des dabei verlaufenden Prozesses hin. Und in der Tat bildet das tropfenweise zum Benzol und Aluminiumchlorid hinzugesetzte Isopropylchlorid nicht gleich die gelbe Substanz, sondern gibt zuerst bei Einwirkung auf Benzol und Aluminiumchlorid eine flüssige Verbindung, welche erst bei weiterer Einwirkung von Isopropylchlorid sich in die gelbe Substanz umwandelt. Man konnte also, wenn man die früher von mir gewonnene Facta in Betracht zog, annehmen, daß der Prozeß aus folgenden zwei Reaktionen besteht:

Hiernach besteht die erste Reaktion in der Bildung der Monobenzolverbindung des Triisopropylbenzolferments, die zweite dagegen in der Substitution des Wasserstoffes im Benzol des Ferments durch Isopropyl und in der Addition von Chlorwasserstoff. In der Tat erwies es sich als möglich, den komplizierten Darstellungsprozeß der gelben Substanz in zwei gesonderte Operationen zu trennen, die den beiden oben angeführten Gleichungen entsprechen.

Zur Darstellung der Monobenzolverbindung des Triisopropylferments $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_6$ gießt man auf das Aluminiumchlorid tropfenweise eine in dem Verhältniß von 2 zu 3 Mol. hergestellte Mischung von Benzol und Isopropylchlorid. Das Aluminiumchlorid muß zerkleinert und durchgeseiht sein, und ein geringer Überschuß gegen die berechnete Menge davon vorhanden sein. Die Reaktion erfordert keine Abkühlung unter 0° ; sie läßt sich durch die erste der oben angeführten Gleichungen ausdrücken. Zum Gelingen der Operation ist es notwendig, daß die Mischung von Benzol und Isopropylchlorid beim Zugießen immer auf freies Aluminiumchlorid trifft. Wenn jedoch das letztere von dem sich bilden-

bedeckt wird, so reagiert die hinzutretende Mischung von Benzol und Isopropylchlorid auf dieses flüssige Reaktionsprodukt und nicht auf das Aluminiumchlorid. Darum muß man, außer energischem Durchrühren, von Zeit zu Zeit das flüssige Reaktionsprodukt von dem zurückbleibenden Aluminiumchlorid abgießen. Im allgemeinen verläuft hier der Prozeß vollständig analog dem Prozesse der gegenseitigen Einwirkung von Äthylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, welchen ich in der ersten Abhandlung durchgenommen habe. Hier wie auch dort bildet sich vor allem unter Wärmeentwicklung eine fermentartig wirkende Verbindung von Aluminiumchlorid mit dreifach substituiertem Benzol, welche sich mit dem von der Reaktion übrig gebliebenen Benzol verbindet. Im Einklang hiermit mußte man in diesem Falle die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ voraussetzen. Und in der Tat weist das direkt bei dieser Reaktion gewonnene flüssige, schwach grünlich gefärbte Produkt, welches sich keiner weiteren Reinigung unterwerfen läßt, Eigenschaften auf, die denen der oben angeführten Formel ziemlich nahe kommen. So wurden durch Schütteln von 0,373 g der Substanz mit Benzol 0,27 g Benzol zuaddiert. Der Formel nach mußte man die Addition von $5\text{C}_6\text{H}_6$ voraussetzen, das würde 41,53 % entsprechen; erhalten wurden 41,07 %. Beim Durchwaschen mit Petroläther mußte man die Abspaltung des Benzols und die Bildung von $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ mit 45,22 % Cl erwarten. Nach dem Waschen des Produktes mit Petroläther enthielten 0,172 gr Substanz 0,07812 Cl, was 45,41 % Cl entspricht. Bei Zersetzung durch Wasser mußte man die Anwesenheit von Benzol und Triisopropylbenzol erwarten. In der Tat wurden bei der Destillation Benzol und ein bei $230^\circ\text{--}235^\circ$ siedender Kohlenwasserstoff gefunden, welcher, wie aus der weiteren Darlegung ersichtlich sein wird, als Triisopropylbenzol angesehen werden muß. Wenn man darauf zu dem gewonnenen, von dem Überschuß an Al_2Cl_6 abgegossenen Produkt allmählich unter Abkühlung bis -10° Isopropylchlorid hinzusetzt, so findet eine sehr heftige, von Zischen begleitete Reaktion statt, wobei das Ganze zur gelben Substanz erstarrt. Die Reaktion verläuft im Einklang mit der oben angeführten Gleichung (II), da die vollständige Erstarrung

den flüssigen Reaktionsprodukt $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_6$, der Masse erst nach Einführung der ganzen nach der Gleichung erforderlichen Menge Isopropylchlorids stattfindet.¹⁾

Folglich verläuft die Bildung der gelben Substanz aus Aluminiumchlorid, Benzol und Isopropylchlorid wirklich in zwei Stadien, infolge zweier auf einander folgender Reaktionen. Wenn man den Darstellungsprozeß der gelben Substanz getrennt ausführt, kann man überzeugt sein, daß dieselbe kein freies Aluminiumchlorid enthält. Wenn man dabei in die erste Reaktion einen geringen Überschuß Benzol einführt, zu der zweiten ein entsprechend größeres Quantum Isopropylchlorid nimmt, so wird, aus früher dargelegten Gründen, das Durchrühren und folglich auch die Erlangung einer homogenen Masse erleichtert. Nach Beendigung der Reaktion muß natürlich vom Produkt der Überschuß an Triisopropylbenzol abgepreßt werden. Die auf diesem Wege gewonnene gelbe Substanz ergab folgende Daten:

0,1857 g ergaben 0,06496 g Cl, d. h. 34,9 % Cl.

0,9569 g ergaben 0,1392 g Al_2O_3 , d. h. 7,7 % Al.

0,2296 g gelber Substanz, die ohne Überschuß an Benzol und Isopropylchlorid gewonnen wurden, ergaben 0,07924 g Cl, d. h. 34,5 % Cl.

$\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{HCl}$ enthält 34,9 % Cl und 7,5 % Al.²⁾

Ich gehe jetzt zur Beschreibung des beim Zersetzen der gelben Substanz durch Wasser gewonnenen Kohlenwasserstoffes über.

¹⁾ Genauer gesagt, muß man in die Reaktion einen geringen Überschuß gegen die nach der Gleichung erforderlichen Menge Isopropylchlorid einführen, weil ein Teil desselben von dem entweichenden Chlorwasserstoff mitgerissen wird; diesen Umstand muß man unter ähnlichen Bedingungen immer im Auge behalten.

²⁾ Ich erwähne kurz, daß bei Ersatz des Aluminiumchlorids durch Bromid und des Isopropylchlorids durch dessen Bromid durchaus entsprechende Resultate erzielt werden. Genommen wurden 5,455 g Al_2Br_6 , 7,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ und 1,6 g C_6H_6 . Das Aluminiumbromid wurde bei -10° im Isopropylbromid gelöst und in die Lösung tropfenweise unter energischem Umrühren und Zerreiben das Benzol hinzugesetzt. Jeder Tropfen Benzol reagiert unter Zischen. Es wurden 10,655 g anstatt der theoretischen Menge von 10,41 g einer gelben kristallinischen Substanz gewonnen. Ausgepreßt ergaben 0,1853 g Substanz 0,1027 g Br., d. h. 55,4 % Br. $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 2\{\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\}\text{HBr}$ enthält 54,7 % Br.

Die gelbe Substanz wird durch einen Überschuß von Wasser langsam und ruhig zersetzt, wobei die Kohlenwasserstoffschicht sich über der Flüssigkeit sammelt. Bei den Versuchen, den sich bildenden Kohlenwasserstoff zu sammeln und zu wägen, wurden folgende Daten erzielt. Aus 5,9 g gelber Substanz wurden nach Einwirkung von Wasser 3,09 g Kohlenwasserstoff gewonnen, wovon 2,86 g mit einer Pipette abgehoben, 0,23 g mit Äther extrahiert wurden. Nach der theoretischen Berechnung hätte man 3,19 g gewinnen müssen. Bei der Destillation des Kohlenwasserstoffes ging der erste Tropfen bei 233° über, und der ganze Kohlenwasserstoff destillierte bis 237° über. Da ich in dem gegebenen Falle den Kohlenwasserstoff Triisopropylbenzol, welcher bis jetzt noch nicht dargestellt worden ist, voraussetzte, so mußte derselbe in größeren Mengen gewonnen und einer Untersuchung unterworfen werden. Der aus der gelben Substanz sich bildende Kohlenwasserstoff siedet, wie oben angeführt ist, in sehr engen Temperaturgrenzen, wenn nur die nötige Menge Isopropylchlorid in die Reaktion eingeführt und das Produkt sorgfältig ausgepreßt war. Im entgegengesetzten Falle beobachtet man Portionen, die niedriger, als oben angegeben, sieden.

Das bei 235° aufgefangene Destillat ergab bei der Verbrennung von 0,1119 g Substanz 0,3619 g CO_2 und 0,1179 g H_2O , d. h.:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} = 88,2 & & \text{H} = 11,7 \\ \text{C} = 88,23 & \text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3 \text{ enthält:} & \text{H} = 11,77 \end{array}$$

Zur Charakteristik des Kohlenwasserstoffes wurde dessen Sulfonsäure dargestellt und einige Salze untersucht. Wenn man den Kohlenwasserstoff mit dem doppelten Volumen einer Mischung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure schüttelt, so scheidet sich sehr bald die Sulfonsäure als kristallinische Masse aus, welche recht schwer in Wasser löslich ist und aus Wasser und aus Benzol in Nadeln auskristallisiert. Das Baryumsalz, welches durch Sättigung der Sulfonsäure mit kohlensaurem Baryum dargestellt wurde, kristallisiert in langen, feinen Prismen; sie scheiden sich aus der Mutterlauge bis zur Beendigung der Kristallisation aus; andere Kristalle wurden nicht erhalten. Nur die letzte Mutterlauge (aus 7 g Sulfonsäure) gab eine geringe Menge einer nicht kristallisierenden gummiartigen Masse.

64 Gustavson: Synthese der Benzolhomologen etc.

0,3879 g Baryumsalz verloren bei 115° 0,051 g, d. h. 13,1 %.

$[C_6H_2[(CH_3)_2CH]_3SO_3]_2Ba + 6H_2O$ enthält 13,81 % H_2O .

Aus 0,2504 g wasserhaltigem Salze wurden 0,0722 g $BaSO_4$ gewonnen, d. h. 16,95 % Ba, nach der Formel berechnet, enthält es 16,93 % Ba.

Bei der Sättigung einer Sulfonsäurelösung mit Soda erwies es sich, daß sich ein schwer lösliches Natriumsalz bildet, welches in langen flachen Nadeln kristallisiert. An der Luft getrocknetes Salz verlor bei 115° 26,3 % Wasser; bei weiterem Erhitzen bis 160° wurde keine Gewichtsabnahme beobachtet. $C_6H_2[(CH_3)_2CH]_3SO_3Na + 6H_2O$ enthält 26,08 % Wasser.

Am meisten charakteristisch für die Sulfonsäure des Triisopropylbenzols ist ihr Magnesiumsalz wegen seiner außerordentlich geringen Löslichkeit in kaltem Wasser und sogar in schwacher Schwefel- und Salzsäure. Wenn man eine Sulfonsäurelösung unter Sieden mit kohlensaurem Magnesium sättigt, so scheiden sich bei der Abkühlung lange rhombische Blättchen aus.

Beim Erhitzen von lufttrocknem Salz bis 150°—160° verloren 0,2203 g 0,0393 g, d. h. 17,7 %. Das entspricht einem Gehalt von 7 H_2O (Theorie 17,59 %). Es wurde wahrgenommen, daß 6 Mol. Kristallisationswasser sich schon bei 110° verflüchtigen, das letzte Molekül jedoch erst bei 150°—160°. 0,2782 g verloren bei 110° 0,095 g, d. h. 16,1 %; bei 150° betrug der Gewichtsverlust 0,0503 g, d. h. 18,0 %.

Wenn man von Kristallisationswasser befreites Magnesiumsalz an der Luft liegen läßt, so zieht es recht bald wieder Feuchtigkeit an und verwandelt sich wieder in 7 Mol. Wasser enthaltendes Salz.

0,1782 g bei 150°—160° getrockneten Salzes ergaben 0,0367 g $MgSO_4$, d. h. 4,11 % Mg.

$\{C_6H_2[(CH_3)_2CH]_3SO_3\}_2Mg$ enthält 4,06 % Mg.

Die Bestimmung der Löslichkeit des 7 Mol. Wasser enthaltenden Magnesiumsalzes in Wasser bei 19° ergab, daß ein Teil Salz sich in 1414 Teilen Wasser und ungefähr in 600 Teilen 10prozent. Schwefelsäure löst. Eine so geringe Löslichkeit dieses Salzes gibt die Möglichkeit, selbst geringe Mengen von Triisopropylbenzol mit Leichtigkeit zu entdecken. Hierzu ist es nicht nötig, die Sulfonsäurelösung von Schwefelsäure zu befreien. Zu der verdünnten Lösung des Kohlenwasserstoffes in rauchender Schwefelsäure gießt man direkt Chlormagnesium-

lösung hinzu. Man kann sogar aus der Menge des gewonnenen Magnesiumsalzes auf die Menge des Kohlenwasserstoffes schließen, aus dem es entstanden ist. Die zu diesem Zweck unternommenen Versuche zeigten, daß aus Triisopropylbenzol eine fast theoretische Ausbeute von Magnesiumsalz gewonnen wird.

Beim Erhitzen des Magnesiumsalzes in zugeschmolzenen Röhren mit konz. Salzsäure bis 180° – 200° wird ein Kohlenwasserstoff ausgeschieden, dessen Siedepunkt bei 236° – $236,5^{\circ}$ liegt, d. h. etwas höher als beim direkt aus der gelben Aluminiumchloridverbindung gewonnenen Kohlenwasserstoff.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 190° – 200° wird er ausschließlich zu Trimesinsäure oxydiert. Die die Röhre ausfüllenden prismatischen Kristalle schmolzen bei über 300° und ließen sich sublimieren. Das durch Hinzugießen einer Chlorbaryumlösung zu der heißen Säurelösung gewonnene saure Baryumsalz kristallisierte in sehr feinen, langen, für das Baryumsalz der Trimesinsäure charakteristischen Nadeln. Das neutrale Baryumsalz wurde gleichfalls dargestellt.

0,1402 g bei 150° – 160° getrockneten Salzes ergaben 0,1157 g schwefelsaures Barium, d. h. 48,52 % Ba.

$\text{Ba}_3(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}^1$ enthält 48,75 % Ba.

Folglich ist der in der gelben Substanz enthaltene Kohlenwasserstoff symmetrisches Triisopropylbenzol.

Weitere Daten über die Natur der gelben Aluminiumchloridverbindung gewinnt man beim Erhitzen derselben. Wenn man in einer mit eingeschliffenem Stöpsel fest verschlossenen oder zugeschmolzenen Röhre die Verbindung auf dem Wasserbade erhitzt, so schmilzt sie bei 65° – 70° unter Ausscheidung von Gasbläschen und teilt sich in zwei Schichten, von denen die obere kohlenwasserstoffhaltige farblos, die untere aluminiumchloridhaltige dunkelorange gefärbt ist. Wenn man darauf die Röhre unter Schütteln abkühlt, so verschwinden die Schichten und in der Röhre erscheinen recht gut gebildete gelbe Kristalle in Form von länglichen Blättchen, die von einer geringen Menge einer dicken Flüssigkeit durchtränkt sind. Beim Öffnen

¹⁾ Fittig, Ann. Chem. 141, 154.

der Röhre beobachtet man einen nur geringen Druck, es entweicht eine sehr geringe Menge Chlorwasserstoff und Spuren von brennbaren Gasen. Die Kristalle ergaben, durch wiederholtes Abpressen mit Filtrierpapier im Röhrchen von der sie durchtränkenden Flüssigkeit befreit, 34,7% Cl und 7,6% Al, d. h. erwiesen sich als die ursprüngliche gelbe Substanz.

Die dargelegten Erscheinungen lassen sich durch Dissoziation der Verbindung in das entsprechende Ferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$, Triisopropylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ und Chlorwasserstoff erklären. Beim Abkühlen verbinden sich diese ursprünglichen Komponenten der gelben Substanz wieder, indem sie die letztere bilden. Wenn man während des Erhitzens bis 65° – 70° den Chlorwasserstoff aus der Röhre entweichen läßt, verbinden sich in der Tat die in ihr enthaltenen zwei Schichten beim Schütteln nicht mehr und verwandeln sich nicht in die gelbe Substanz. Wenn man jedoch durch diese zwei Schichten bei -10° Chlorwasserstoff hindurchleitet, so entsteht wieder die gelbe Substanz. Die obere Schicht erwies sich als Triisopropylbenzol, da sie bei 230° – 235° siedete und, mit rauchender Schwefelsäure bearbeitet und darauf mit Wasser verdünnt, mit einer Chlormagnesiumlösung das charakteristische, schwerer lösliche Magnesiumsalz ergab. Die untere Schicht, welche nach meiner Voraussetzung aus dem Ferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ bestand, zeigte einen Chlorgehalt von nur 37,8% (0,1781 g Substanz ergaben 0,0673 Cl), anstatt der berechneten 45,22%. Aber Aluminiumchloridfermente verbinden sich ja mit Kohlenwasserstoffen auch ohne Mitwirkung von Chlorwasserstoff; im gegebenen Falle wurde das Ferment mit Triisopropylbenzol durchgeschüttelt, man mußte daher eine Verbindung erwarten, obgleich dieselbe, in Anbetracht der hohen Molekularformel des Triisopropylbenzols, nur einen geringen Prozentsatz des letzteren enthalten konnte. Wie dem auch wäre, die Bearbeitung des Ferments mit Petroläther entzog ihm Triisopropylbenzol und erhöhte den Chlorgehalt des ersteren, jedoch nicht auf 45,2%, sondern nur auf 43,2% (0,1652 g Substanz ergaben 0,0714 Cl). Die Ursachen dieser Erscheinung werde ich weiter unten besprechen. Jedenfalls schied das durch Wasser zersetzte Ferment eine Kohlenwasserstoffschicht aus, die sich in rauchender Schwefelsäure löste. Auch

hier wurde auf dem gewöhnlichen Wege das schwer lösliche Magnesiumsalz dargestellt.

Die Zersetzung der gelben Substanz durch Erhitzen kann man zur Bestimmung seines Chlorwasserstoffgehaltes, getrennt von dem Chlor des Aluminiumchlorids, benutzen. Hierzu ist es jedoch notwendig, die gelbe Substanz bis auf 100° — 105° zu erhitzen; bei dieser Temperatur geht aber eine besondere, sehr beachtenswerte Erscheinung vor sich, nämlich die vollständige Umwandlung der gelben Substanz in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid. Eine ausführliche Erörterung dieser Reaktion wird bei der Beschreibung von Fällen der Bildung von Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid mehr am Platze sein, aber ganz mit Stillschweigen übergehen läßt sich diese Erscheinung auch nicht, ohne daß die Geschichte der gelben Substanz an Vollständigkeit einbüßt. Ich muß bemerken, daß das in der gelben Substanz enthaltene Isopropylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$, im Gegensatz zu dem früher von mir untersuchten Äthylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, unbeständig ist, es zersetzt sich beim Erhitzen. Das Äthylferment läßt sich unter vermindertem Druck destillieren, während das Isopropylferment schon bei Zimmertemperatur sich langsam zersetzt, und beim Erhitzen bis 100° eine recht lebhafte Zersetzung eintritt. Diese Zersetzung wird immer von einer Entwicklung gasförmiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe begleitet und hat eine ganz ausgesprochene Richtung, nämlich die Umwandlung in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid. Die Erscheinung ist parallel der Einwirkung von Isopropylchlorid auf Aluminiumchlorid (worüber ich vor vielen Jahren geschrieben habe): Die gewonnenen Produkte sind sehr ähnlich, und die Ausscheidung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird auch in beiden Fällen beobachtet.¹⁾ Man muß annehmen, daß die Ähnlichkeit der Resultate durch die Ähnlichkeit der Ursachen bedingt ist, und daß an der Umwandlung von $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ in Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid Chlorwasserstoff beteiligt ist, indem er das Isopropylferment unter Bildung

¹⁾ Ob das Benzol in dem behandelten Falle an der Bildung von Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid sich beteiligt, ist bis jetzt noch nicht entschieden.

von Isopropylchlorid zersetzt. Der Chlorwasserstoff tritt im gegebenen Falle als Katalysator auf, weshalb zur Einleitung der Reaktion ganz geringe Mengen desselben genügen, welche stets in solchen unter der Einwirkung von feuchter Luft sich zersetzenden organischen Aluminiumchloridverbindungen vorhanden sind. Bei einer solchen Auffassung des Prozesses wird derselbe auf die Einwirkung von Isopropylchlorid auf Aluminiumchlorid zurückgeführt, und weiter auf die Einwirkung von Isopropylchlorid auf das entstandene Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid, was, wie bekannt, von der Entwicklung gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe begleitet wird. Im gegebenen Falle, d. h. bei der Zersetzung der gelben Substanz, wird das aus dem fermentartigen Teil entstehende Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid einer weiteren Komplikation unterworfen, weil auf dasselbe das in der gelben Substanz enthaltene Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff einwirken. Die zwei Schichten, in welche sich die gelbe Substanz beim Schmelzen teilt, verschwinden bei weiterem Erhitzen unter Ausscheidung von gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoff, und zuletzt bleibt nach dem Erhitzen bis auf 100° — 105° von der gelben Substanz nur Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid in Form einer ziemlich dicken orangen Flüssigkeit nach, bei deren Zersetzung durch Wasser man nicht einmal Spuren von Triisopropylbenzol, sondern schnell verharzende Kohlenwasserstoffe erhält. Ich habe hier nur das Wesentliche des Umwandlungsprozesses der Fermente dargelegt und bin nicht auf Einzelheiten eingegangen, weil die Frage über das Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid in einer besonderen Abhandlung behandelt werden wird.¹⁾

¹⁾ Ich kann nicht umhin, mich hier bei der Bedeutung der behandelten Erscheinungen, d. h. der Umwandlung der einen Fermente in andere, für synthetische Prozesse aufzuhalten. Wenn ein gewisser synthetischer Prozeß, z. B. die Substitution von Wasserstoff im Benzol durch Isopropyl unter dem Einfluß des entstandenen Ferments $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3$ $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ bei niedriger Temperatur seinen Anfang genommen hat, und man, um die Reaktion zu beschleunigen, die Mischung des Ferments mit einem Überschuß von Benzol und Isopropylchlorid erhitzt, so bleibt die Reaktion, trotz der durch das Erhitzen bedingten Zersetzung des Isopropylferments, nicht stehen, weil das unbeständige Isopropylferment

Was die Menge des aus der gelben Substanz asgeschiedenen Chlorwasserstoffes anbetrifft, so liegt folgender Versuch vor.

In einem mit angeschliffenem Gasableitungsrohr versehenen, mit zwei kleinen, mit Wasser gefüllten Waschapparaten verbundenen Probierglase wurden im Paraffinbade 4,195 g der gelben Substanz erhitzt. Die Gase, die durch das Wasser hindurchgegangen und von demselben nicht absorbiert waren, wurden über Wasser in kalibrierten Zylindern aufgefangen. Schon beim Erhitzen bis 60°—70° treten die oben beschriebenen

sich in ein beständigeres Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid umwandelt, welches ja auch fermentierende Eigenschaften besitzt, und welches, sich im Verlauf der Reaktion komplizierend, immer größere Beständigkeit der Temperatur gegenüber erlangt. Diesen Umwandlungsprozeß der Fermente, welcher sich bei den Butyl- und Amylverbindungen mit noch größerer Leichtigkeit vollzieht, und vielleicht auch in der organischen Natur bei den Enzymen stattfindet, beobachtet man sehr deutlich bei der Reaktion von geringen Mengen von Aluminiumchlorid auf eine verhältnismäßig große Menge einer Mischung von Benzol und Isopropylchlorid, die z. B. im Verhältnis von 1 zu 3, Mol. gemischt sind, d. h. bei der Darstellungsweise von großen Mengen Triisopropylbenzol. Beim Übergießen von Aluminiumchlorid (ca. 1 g) mit ca. 30 g einer Mischung von Benzol und Isopropylchlorid verläuft die Reaktion anfangs sehr lebhaft, und man kann leicht Anzeichen der Entstehung der gelben Substanz wahrnehmen. Wenn man darauf, infolge der verlangsamten Reaktion (die reagierenden Substanzen werden durch das entstehende Produkt verdünnt) erhitzt, so bildet sich eine flüssige, schwach gefärbte untere Schicht, welche hauptsächlich aus der Verbindung

besteht. Es bleibt kein Aluminiumchlorid im unverbundenen Zustande. Bei weiterem Erhitzen bis zum Sieden, zwecks schnellerer Einführung des nachgebliebenen Benzols und Isopropylchlorids in die Reaktion, färbt sich die untere Schicht, verdickt sich und verwandelt sich zuletzt in eine harzige, an den Wänden des Kolbens haftende Masse. Das ist durch Nebenreaktionen (Einwirkung von Isopropylchlorid) stark kompliziertes Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid. Der synthetische Prozeß geht unterdessen schnell zu Ende. Man braucht nur von dem harzigen Rückstande die klare, aus Kohlenwasserstoffen bestehende Flüssigkeit abzugießen und zu destillieren, um sich zu überzeugen, daß dieselbe in ihrer Hauptmasse aus Triisopropylbenzol besteht, welches jedoch bei weitem nicht so rein ist, wie das aus der gelben Substanz gewonnene. In solchen Fällen darf man niemals, wie das jetzt geschieht, die ganze Flüssigkeit durch Wasser oder Eis zersetzen, weil die dabei gewonnene Verbindung unnützerweise durch Zersetzungsprodukte des Kohlenwasserstoffaluminiumchlorids verunreinigt wird.

Erscheinungen ein, d. h. die Substanz schmilzt, teilt sich in zwei Schichten und scheidet Chlorwasserstoff mit einer geringen Beimischung von gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus. Die Menge der letzteren vermehrte sich bei weiterer Steigerung der Temperatur bis 95° — 105° . Nach dem Erhitzen bei dieser Temperatur im Verlauf von zwei Stunden verlangsamte sich die Entwicklung von Gasen (im ganzen gegen 300 ccm) bis zu dem Grade, daß man die Zersetzung als beendet ansehen konnte. Durch den Apparat wurde ein Strom trockner Kohlensäure geleitet, und im Wasser der Absorptionsapparate wurde Chlorwasserstoff bestimmt.

Beim Titrieren mit Silberlösung wurden 0,199 g Chlor gefunden, was 0,2046 g Chlorwasserstoff entspricht, d. h. vom letzteren wurden in der Substanz 4,87 % gefunden. Nach der Formel

berechnet, enthält die Verbindung 5,13 % HCl.

In dem Probierglase blieb nach dem Erhitzen ein dickflüssiges, dunkelorange Produkt zurück (Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid), in welchem auf 0,0808 g Substanz 0,03412 g Cl, d. h. 42,2 % gefunden wurden. Nach dem Durchwaschen mit Petroläther war der Chlorgehalt der Substanz fast gar nicht höher geworden (gefunden wurden 43,3 %). Beim Zersetzen durch Wasser wurden außerordentlich leicht verharzende Kohlenwasserstoffe gewonnen. Bei der Einwirkung von Benzol auf nicht mit Petroläther gewaschenes Produkt wurden von 0,245 g Substanz 0,228 g Benzol gebunden, d. h. die Verbindung enthielt 48,2 % Benzol (eine hohe Addition).¹⁾

Das eben angeführte Faktum des Entweichens von Chlorwasserstoff beim Erhitzen der gelben Substanz gab den Anlaß, die Synthese der letzteren ohne Beteiligung von Isopropylchlorid auszuführen, und direkt Chlorwasserstoff in die Reaktion einzuführen. Wenn man zu $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_6$ (Darstellung s. o.) eine dem Molekulargewicht entsprechende Menge Triisopropylbenzol (233° — 236°) hinzutut und in die Mischung unter Abkühlung bis -10° Chlorwasserstoff leitet, so reagiert

¹⁾ Wenn man nicht die gelbe Substanz, sondern das Isopropylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ dem Erhitzen unterwirft, so findet auch eine Umwandlung in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid statt, aber in ein weniger kompliziertes, sich mehr der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_{14}$ näherndes. In 0,1476 g des Rückstandes nach dem Erhitzen wurden 0,07557 g Cl, d. h. 51,2 % Cl gefunden. Von 0,44 g Substanz wurden 0,49 g Benzol, d. h. 52,6 % Benzol gebunden.

das letztere heftig und es entsteht die von Benzol durchtränkte gelbe Substanz.

Nach mehrmaligem Auspressen gaben 0,113 g Substanz 0,0389 g Chlor, d. h. 34,4 %.

$\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{HCl}$ enthält 34,9 % Chlor.

Leicht entsteht die gelbe Substanz, wenn man zum Isopropylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ eine molekulare Menge Diisopropylbenzol (200° – 206°) und darauf die berechnete Menge von Isopropylchlorid hinzutut. Hierbei entwickelt sich kein Chlorwasserstoff, aber bei Einwirkung von Wasser entsteht Triisopropylbenzol. Es wurde auch der Versuch gemacht, die gelbe Substanz direkt aus Aluminiumchlorid, Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff darzustellen. Wenn man in eine Mischung von Al_2Cl_6 und $2\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ Chlorwasserstoff hinein leitet, so nimmt die Reaktion wohl in der erwarteten Richtung ihren Anfang, bleibt aber bald stehen, weil die Oberfläche der Aluminiumchloridstückchen von der entstehenden, sich zu Triisopropylbenzol vollständig indifferent verhaltenden Verbindung bedeckt wird (s. weiter unten). Dem kann man abhelfen, indem man zu der Mischung einige Tropfen Benzol hinzutut, welches die gelbe Substanz in flüssige Verbindungen überführt, wie weiter unten erläutert wird. Wenn man darauf unter beständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff die Mischung sorgfältig durchmengt, so verwandelt sie sich bald in die gelbe Substanz. Da aber bei dieser Methode es doch leicht vorkommen kann, daß ein Teil des Aluminiumchlorids nicht mitreagiert, so schmilzt man die gelbe Substanz bei 60° – 70° , gießt die beiden entstandenen Schichten in ein anderes Röhrchen ab und leitet unter starker Abkühlung Chlorwasserstoff hindurch.

In dem auf diese Weise bearbeiteten Produkt fanden sich nach dem Auspressen in 0,1586 g Substanz 0,0564 g Cl, d. h. 35,5 % anstatt der theoretischen 34,9 %.

0,4015 g Substanz ergaben 0,0559 g Al_2O_3 , d. h. 7,3 % Al, anstatt 7,5 %.

Wenn man zu der soeben angeführten Methode aus dem charakteristischen Magnesiumsalz der entsprechenden Sulfonsäure gewonnenes Triisopropylbenzol nimmt, so ist, im Vergleich mit anderen Fällen, die Reinheit der dargestellten

Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{HCl}$ am besten garantiert.¹⁾

Ich gehe endlich zu der Einwirkung von Benzol auf die untersuchte Substanz über. Die Haupttrichtung der Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

Folglich entsteht aus der aus dem Ferment gewonnenen gelben Substanz wiederum das Ferment, während der Chlorwasserstoff und der synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff frei werden.²⁾

Die Einzelheiten der Reaktion bestehen in folgendem: Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Zersetzung der gelben Substanz durch Benzol hängt vom quantitativen Verhältnis dieser Substanzen ab. Bei geringen Mengen von Benzol bleibt ein Teil der gelben Substanz unzersetzt; je mehr Benzol man jedoch nimmt, um so schneller verläuft beim Schütteln derselben mit der gelben Substanz die Zersetzung der letzteren. Hierbei wird die ganze Masse flüssig und scheidet sich in zwei Schichten. Die obere Schicht besteht aus Benzol und aus in demselben gelösten Kohlenwasserstoffen; die untere Schicht besteht als der Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$. Aus 17,3 g der gelben Substanz wurde eine untere, mit Benzol vollständig ausgewaschene Schicht von 23 g gewonnen; nach der oben angeführten Gleichung mußte man 22,8 g erwarten.

0,2736 g Substanz ergaben 0,0616 g Chlor, d. h. 22,5 % Cl.

$\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$ enthält 22,68 % Cl.

¹⁾ Es ist nicht gelungen, die gelbe Substanz und ihr ähnliche, weiter unten erwähnte Verbindungen aus irgend einem Lösungsmittel umzukristallisieren. Die Berührung dieser Substanzen mit solchen, welche einen ihrer nächsten Komponenten lösen, ruft sofort die Dissoziation der ersteren hervor: aber gerade hierin liegt die Bedeutung der gelben Substanz und ihrer Analogen für die Theorie der Reaktionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

²⁾ Auf analoge Weise reagieren auch Toluol, Äthylbenzol, Propylbenzol; Cymol reagiert langsamer; Triisopropylbenzol wirkt überhaupt nicht auf die gelbe Substanz ein, wodurch es sich auch erklärt, daß die Reaktion bei der Bildung der letzteren aus Aluminiumchlorid, Triisopropylbenzol und Chlorwasserstoff stehen bleibt.

Beim Waschen mit Petroläther spaltet sich das Benzol ab und bleibt das Isopropylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ zurück.

0,2179 g ergaben 0,1016 g Cl = 46,6 % Cl. Die Theorie erfordert 45,22 % Cl.

Bei der Zersetzung mit Wasser ergab die Verbindung Triisopropylbenzol, was durch die Darstellung der Sulfonsäure und die Gewinnung des bekannten schwer löslichen Magnesiumsalzes derselben bewiesen wurde. In der oberen Schicht, d. h. in dem Überschuß des Benzols, der nicht in die untere Schicht übergegangen, und in dem Benzol, mit welchem die untere Schicht ausgewaschen war, wurde nur sehr wenig Triisopropylbenzol gefunden, aber hauptsächlich Isopropylbenzol. Dieses Resultat, welches auf den ersten Blick in scheinbarem Widerspruch damit steht, daß man bei der Einwirkung von Wasser auf die gelbe Substanz fast ausschließlich Triisopropylbenzol gewinnt, läßt sich durch eine Nebenreaktion erklären, nämlich durch die zersetzende Wirkung des im Benzol und in der unteren Schicht in Lösung gebliebenen Chlorwasserstoffes auf Triisopropylbenzol in Gegenwart des Isopropylferments $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$. Aus Benzol und Triisopropylbenzol entsteht hierbei Isopropylbenzol: $\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_6 = 3 \text{C}_6\text{H}_5[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]$. Eine analoge Bildung von Benzol aus Äthylbenzol in Gegenwart des Äthylferments $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist von mir schon in der ersten Abhandlung vermerkt worden.¹⁾

Der oben angeführte Fall der Entstehung einer bestimmten Verbindung von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoff, die leicht dissoziiert, gibt einen Anhaltspunkt für die Erklärung der Ursachen einer synthetischen Reaktion in Gegenwart von Aluminiumchlorid. In der Tat, wenn die Bildung von Aluminiumchloridfermenten, z. B. $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$ ganz gesetzmäßig und verständlich ist, weil sie unter Wärmeentwicklung aus den zu ihrer Darstellung genommenen Ingredientien entstehen, so wird ihre weitere Rolle bei der Synthese durch das Faktum beleuchtet, daß sie ihrerseits exothermisch Verbindungen mit Chlorwasserstoff und denjenigen Kohlenwasser-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 68, 230.

stoffen eingehen, welche das Endziel der Synthese bilden. Die Synthese, d. h. die Entstehung der höheren Homologen des Benzols aus dem letzteren mittels Zersetzung von Alkylchloriden unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff, wird folglich dadurch hervorgerufen, daß die Aluminiumchloridfermente gleichzeitig mit Chlorwasserstoff und den Homologen des Benzols Verbindungen eingehen. Diese Doppelleigenschaft der Aluminiumchloridfermente ruft hervor und stimuliert den Verlauf des Prozesses in der angegebenen Richtung. Die Wiederholung des Prozesses wird durch die Fähigkeit der betr. Verbindungen, zu dissoziieren und folglich durch Einführung von neuen Mengen des Generators von neuem zu entstehen, bedingt. Bei der weiteren Darlegung wird darauf hingewiesen werden, daß die behandelte Erscheinung keine zufällige ist, sondern eine weite Verbreitung und allgemeine Bedeutung hat.

Zu allererst richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Äthylreihe: finden sich in dieser Reihe Verbindungen und Erscheinungen, die den soeben dargelegten analog sind? Obgleich ich früher an der Reaktion von Äthylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet habe, habe ich doch nie die Entstehung von Kristallen bemerkt.¹⁾

Als ich nun die Verbindung des Äthylferments mit einem Molekül Benzol dargestellt hatte, $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_6$, und auf dieselbe mit Äthylchlorid bei -10° reagierte, d. h. indem ich bei der Äthylreihe eine der Darstellungsweisen der gelben Substanz anwandte, erhielt ich ebenfalls keine feste Verbindung. Bei einer Abkühlung bis -10° verläuft die Reaktion langsam. Bei $+10^\circ$ verläuft sie rasch, aber wenn man auch sogleich nach der Reaktion das flüssige Produkt bis -10° abkühlt, tritt keine Erstarrung ein. Diese Resultate lassen sich damit erklären, daß unter den gegebenen Bedingungen das Äthylchlorid hauptsächlich mit dem Äthylferment reagiert. Nichts

¹⁾ Natürlich ist das Erscheinen der Chlorwasserstoffverbindungen in festem Zustande nicht wesentlich. Die behandelten analogen Chlorwasserstoffverbindungen können auch flüssig sein, wie aus der weiteren Darlegung ersichtlich sein wird. Doch sind feste Chlorwasserstoffverbindungen für die Sache beweiskräftiger, als die weniger bestimmten, Chlorwasserstoff lösenden flüssigen Verbindungen.

destoweniger existiert die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}$, und es ist mir gelungen, dieselbe durch Synthese aus Aluminiumchlorid, Triäthylbenzol und Chlorwasserstoff zu gewinnen. Wenn man durch die Mischung von Triäthylbenzol ($215^\circ\text{--}218^\circ$) mit sehr fein zerkleinertem und gesiebttem Aluminiumchlorid, die in einem der Formel entsprechenden Mengenverhältnis hergestellt ist, bei -10° Chlorwasserstoff hindurchleitet, so erstarrt das Ganze zu einer gelben kristallinischen Masse.

Nach dem Auspressen bei -10° im Röhren mittels getrockneten Filtrierpapiers ergaben 0,1559 g Substanz 0,061846 g Cl, d. h. 39,6 %.

0,5157 g Substanz ergaben 0,0853 g Al_2O_3 , d. h. 8,7 % Al.

Nach der oben angeführten Formel berechnet man 39,6 % Cl und 8,6 % Al.

Ich füge hinzu, daß der nach der Reaktion mit Wasser ausgeschiedene Kohlenwasserstoff bei $214^\circ\text{--}218^\circ$ siedete.

Man kann die Entstehung derselben Verbindung, und zwar in Form von großen Kristallen, erreichen, wenn man Chlorwasserstoff durch eine Mischung von destilliertem Äthylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triäthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($215^\circ\text{--}218^\circ$) bei -8° hindurchleitet. Der Chlorwasserstoff reagiert hierbei sehr energisch.

In einem der Versuche wurden 2,149 g destilliertes Ferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,811 g Triäthylbenzol ($214^\circ\text{--}218^\circ$) genommen. Chlorwasserstoff wurde unter häufigem Umrühren bei -8° so lange durchgeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. Es erwies sich, daß die letztere 0,183 g betrug. Das entspricht einem Gehalt von 5,8 % HCl in dem gewonnenen Produkt. In 0,1911 g Substanz wurden 0,07432 g Cl, d. h. 38,8 % gefunden. $\text{Al}_2\text{Cl}_6 2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{HCl}$ enthält 39,6 % Cl und 5,8 % HCl. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz ungefähr bei 50° , wobei sie Chlorwasserstoff ausscheidet. Diese Ausscheidung vollzieht sich jedoch schwerer, als bei der entsprechenden Isopropylverbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6 2[\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3]\text{HCl}$, weil im letzteren Falle die sich ausscheidenden gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe die Abspaltung des Chlorwasserstoffes sehr erleichtern. In einem Überschuß von Benzol löst sich das Aluminiumchlorid-Ditriäthylbenzolhydrochlorat leicht unter Bildung zweier Schichten. Die mit Petroläther ausgeschiedene untere Schicht hinterließ das Äthylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Mittels derselben synthetischen Methoden kann man auch gemischte Äthyl-isopropylverbindungen darstellen, z. B. $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{HCl}$. Wenn man zu destilliertem Äthylferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eine nach der Formel

berechnete Menge Triisopropylbenzol (234° — 236°) hinzutut und diese Mischung schüttelt, so vermischen sich die Schichten nicht. Das Äthylferment kann sich ohne Beihilfe von Chlorwasserstoff nur mit einem Teil des genommenen Triisopropylbenzols verbinden, und zwar zu einer flüssigen Verbindung. Wenn man jedoch unter Abkühlung bis -10° durch die Mischung Chlorwasserstoff hindurchleitet, so verwandelt sich alles in eine gelbe kristallinische Substanz.

Unter Abkühlung ausgepreßt, ergaben 0,1685 g Substanz 0,06132 g Cl, d. h. 36,3 % Cl. Die Theorie erfordert 37,1 % Cl.

Eine Verbindung derselben Zusammensetzung kann auch durch Einwirkung von Isopropylchlorid auf die Verbindung des Äthylferments mit einem Molekül Benzol dargestellt werden.

Die Untersuchung der den oben angeführten entsprechenden Butylverbindungen habe ich noch nicht beendet, aber die bis jetzt gewonnenen Daten weisen deutlich darauf hin, daß sich auch in dieser Reihe dieselben Erscheinungen wiederholen, welche oben für die anderen Reihen beschrieben wurden. Wenn man mit tertiärem Butylchlorid (um zu vermeiden, in den Reaktionsprodukten ein Gemenge von Isomeren zu erhalten, habe ich immer nur tertiäres Butylchlorid verwendet) auf Benzol, unter welchem sich fein zerkleinertes und durchgeseiebtes Aluminiumchlorid befindet, reagiert, und wenn die Substanzen in einem der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 [\text{C}_6\text{H}_3[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3]\text{HCl}$ entsprechenden Verhältnis genommen sind, so verwandelt sich bei -10° und unter sorgfältigem Durchrühren das anfänglich flüssige Reaktionsprodukt allmählich in eine gelbe kristallinische Substanz, die dem Aussehen nach den früher beschriebenen gleicht.

Von den anderen Darstellungsmethoden des Aluminiumchlorid-Ditributylbenzolhydrochlorats erwies sich als zweckmäßigste die Synthese desselben aus Aluminiumchlorid, tertiärem Paradibutylbenzol und tertiärem Butylchlorid. Wenn man zu einer innigen Mischung von tertiärem Paradibutylbenzol, welches Bödtker in der letzten Zeit genau studiert hat¹⁾, und fein zerkleinertem und durchgeseibtem Aluminium-

¹⁾ Eyvind Bödtker, Bull. Soc. chim. **31**, 965. S. auch Verley, Bull. Soc. chim. **19**, 67.

chlorid, im Verhältnis von Al_2Cl_6 zu $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, unter energischem Durchrühren und Abkühlung bis -10° tertiäres Butylchlorid hinzugießt, so entsteht eine kristallinische Verbindung von grellgelber Farbe.

0,1273 g Substanz ergaben 0,03886 g Cl, d. h. 30,5 % Cl; in 0,1581 g Substanz einer anderen Ausbeute wurden 0,049 g Cl, d. h. 31,04 % gefunden; 0,6188 g Substanz ergaben 0,0865 g Al_2O_3 , d. h. 7,4 % Al.

Für die endgültige Annahme der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_3]\text{HCl}$ (31,2 % Cl und 6,7 % Al) für diese Verbindung ist der Umstand hinderlich, daß bei den Bestimmungen des beim Erhitzen sich ausscheidenden Chlorwasserstoffes immer Zahlen gewonnen wurden, die bedeutend kleiner waren, als die nach der Formel berechneten. Jedoch die Entstehung zweier nicht mischbarer Schichten bei Einwirkung von Wasser auf die Substanz, die leichte Dissoziation der letzteren unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff, ihre Darstellung und ihr Aussehen lassen keinen Zweifel übrig, daß sie mit den anderen ähnlichen, früher beschriebenen Substanzen in eine Reihe gestellt werden muß.

Vorläufige Versuche über die Wirkung von tertiärem Amylchlorid auf Benzol und Aluminiumchlorid bei -8° haben gezeigt, daß hierbei nur eine flüssige Verbindung entsteht, die jedoch auch Chlorwasserstoff enthält, welcher beim Erhitzen entweicht. Diese Verbindung enthält Diamylbenzol und kann auch dargestellt werden durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Mischung von Aluminiumchlorid und tertiärem Diamylbenzol (265° — 270°), im Verhältnis von 1 Mol. zu 2 Mol. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht, indem sie schon bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe ausscheidet und sich in ein Kohlenwasserstoffaluminiumchlorid umwandelt. Ich werde noch in einer der nächsten Abhandlungen Gelegenheit haben, zu ihr zurückzukehren.

Aus dem oben Dargelegten ist ersichtlich, daß eine Reihe von festen, kristallinischen Verbindungen von Aluminiumchloridfermenten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorwasserstoff existiert. Alle bis jetzt untersuchten festen

Verbindungen¹⁾ enthalten dreifach substituierte Derivate des Benzols; es ist möglich, daß sich das als allgemeine Regel erweisen wird. Weniger Grund liegt vor, sich für einen ausschließlich symmetrischen Bau der in den festen Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffe auszusprechen. Es sind sogar Daten vorhanden, die schon jetzt gegen eine solche Verallgemeinerung sprechen. So kann die feste gelbe tertiäre Butylverbindung, von welcher oben die Rede war, aus tertiärem Paradibutylbenzol dargestellt werden und kann folglich kein symmetrisches Tributylbenzol enthalten, wenn nicht während der Reaktion eine Umlagerung stattfindet. Da ich übrigens diese Fragen von keiner besonderen Bedeutung für die gegenwärtige Abhandlung halte, werde ich mich bei ihnen nicht aufhalten, sondern wende mich von neuem zu der Grundeigenschaft der Aluminiumchloridfermente — der Fähigkeit, sich gleichzeitig mit Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoffen verbinden zu können, um auf die Analogie mit der Fähigkeit des Ammoniaks — die Salze von Aminen bei der Einwirkung von Halogenalkylen direkt zu bilden, hinzuweisen.

Wirklich, aus dieser Doppeleigenschaft der Aluminiumchloridfermente entspringt die Möglichkeit solcher Fälle, in denen bei Einwirkung eines Alkylchlorids auf Verbindungen von Aluminiumchloridfermenten mit Kohlenwasserstoffen sich kein Chlorwasserstoff ausscheidet, die Addition des Chlorids jedoch stattfindet und die Synthese sich vollzieht.²⁾ Das Faktum der stattgehabten Synthese tritt übrigens erst nach Einwirkung von Wasser auf das Additionsprodukt zutage, bis dahin erscheint der Prozeß als eine Addition des Alkylchlorids zu der Aluminiumchloridverbindung. Durch das angeführte Beispiel, welches augenscheinlich nur einen Einzelfall des allgemeinen,

¹⁾ Hierzu muß man auch die feste Verbindung des Mesitylens mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff rechnen, deren Beschreibung in einer besonderen Abhandlung zusammen mit den Chlorwasserstoff-Aluminiumchloridverbindungen der Methylderivate des Benzols Platz finden wird.

²⁾ Ein solcher Fall ist oben bei folgender Reaktion angeführt:

sich bei Synthesen vollziehenden Prozesses darstellt, wird eine recht enge Analogie zwischen der Bildung der Benzolhomologen nach Friedel und Crafts und dem Darstellungsprozeß der Amine nach Hofmann festgestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Prozessen liegt darin, daß die durch Fermente hervorgerufene Synthese der Benzolhomologen sich wiederholen kann; jedoch die letzte, dem Ganzen zugrunde liegende Ursache der Entstehung der Reaktionen ist in diesem und in jenem Falle ein und dieselbe.

St. Petersburg, 12./25. April, 1905.