

96. Rud. Schweitzer: Die Acetylierung aromatischer Halogen-substitutionsproducte.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Beobachtung von Gattermann und Körner¹⁾, dass die halogenisirten Thiophene durch Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich acetylire lassen und dass dabei die monohalogenisirten Thiophene das gleiche Acetylierungsproduct ergeben, wie die entsprechenden dihalogenisirten Thiophene, bei welchen ein Bromatom durch Acetyl ersetzt wird, veranlasste mich, die analogen Verhältnisse bei den Benzol- und Naphtalinhalogensubstitutionsproducten, welche bis jetzt nur von Gautier²⁾ am Chlorbenzol untersucht waren, etwas näher zu studiren. Ich kam dabei zu dem Resultate, dass die Monohalogen-substitutionsproducte des Benzols und Naphtalins sich ebenso verhalten, wie die entsprechenden Thiophenverbindungen, dass aber *p*-Halogendisubstitutionsproducte mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reagiren.

1. Acetyl brom benzol, $C_6H_4Br.CO.CH_3$.

Brombenzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung wirkten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erst nach schwachem Erwärmen auf einander ein, wobei sich eine zähflüssige Masse unter der Schwefelkohlenstofflösung abschied. Nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen wurde die Schwefelkohlenstofflösung abgegossen, der im Kolben verbleibende dicke Rückstand mit Wasser zersetzt, das Zersetzungsproduct mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und die nach dem Abdestilliren des letzteren zurückbleibende Krystallmasse durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt. Ich bekam so glänzende Blättchen, welche bei 51° (uncorr.) schmelzen und einen angenehmen Geruch nach getrockneten Blumen besitzen.

Die Analyse ergab:

0.1923 g Substanz lieferten 0.1825 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_4.Br.CO.CH_3$	Gefunden
Br 40.20	40.38 pCt.

Das Acetylbrombenzol ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Eisessig, Benzol.

¹⁾ Diese Berichte XIXa 688.

²⁾ Bulletin 43, 603.

2. Acetyljodbenzol,
 $C_6H_4J.CO.CH_3$.

Die Reaction von Acetylchlorid mit Jodbenzol wird von Aluminiumchlorid schon in der Kälte eingeleitet. Zum Schlusse wurde noch etwas erwärmt, die Schwefelkohlenstofflösung abgegossen und der nicht gelöste Rückstand mit Wasser zersetzt, wobei sich ein fester Körper abschied. Ein Theil des gleichen Productes hinterblieb nach dem Verdampfen der Schwefelkohlenstofflösung. Auch diese Verbindung liess sich mit Thierkohle reinigen, und zwar in einer Lösung von viel Aether und wenig Ligroïn. Aus der gleichen Lösung krystallisirt nach Abdampfen des Aethers das Keton in langen, schwertförmig gestalteten Tafeln, welche bei 85° (uncorr.) schmelzen und ebenfalls einen angenehmen Geruch besitzen.

0.268 g Substanz ergaben 0.2567 g Jodsilber = 0.13727 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	51.62	51.76 pCt.

Das Acetyljodbenzol ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Benzol, etwas schwerer in Aether und schwer löslich in Ligroïn.

3. Acetyl- α -Bromnaphthalin,
 $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$.

30 g α -Bromnaphthalin vom Siedepunkte $275-278^{\circ}$ und 30 g Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst, werden durch Aluminiumchlorid theilweise schon in der Kälte condensirt. Zu langes Erwärmen kann bewirken, dass das ganze Product verschmiert wird. Den Kolbeninhalt goss ich in Wasser, der Rückstand der Schwefelkohlenstofflösung wurde fractionirt. Das Thermometer stieg schnell auf 330° . Ein kleiner Theil ging zwischen $330-340^{\circ}$ über. Die Hauptfraction war die von $340-350^{\circ}$. Letztere wurde nochmals destillirt, wobei das Thermometer stationär war ($345-347^{\circ}$ uncorr.). Dieser Theil wurde der Analyse unterworfen.

I. 0.3109 g Substanz gaben 0.2375 g Bromsilber = 0.1010 g Brom.

II. 0.2085 g Substanz gaben 0.1560 g Bromsilber = 0.06638 g Brom.

	Ber. für $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$	Gefunden	
		I.	II.
Br	32.13	32.48	31.83 pCt.

Acetyl- α -bromnaphthalin ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches unzersetzt destillirt.

4. Acetyl- β -bromnaphthalin,
 $C_{10}H_6 \begin{matrix} Br(\beta) \\ < \\ CO.CH_3 \end{matrix}$.

Zur Darstellung von β -Bromnaphthalin löste ich β -Naphthylamin in concentrirter Schwefelsäure, gab die Lösung in einen Mörser, ver-

setzte mit Wasser und diazotirte in dem Mörser, in welchem sich die Klumpen von schwefelsaurem β -Naphthylamin leicht wieder zerdrücken liessen, wodurch die Diazotirung vollständiger vor sich ging. Weiter wurde ebenso verfahren, wie es Sandmeier für Brombenzol angegeben, und schliesslich das β -Bromnaphthalin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

β -Bromnaphthalin und Acetylchlorid reagiren in Schwefelkohlenstoff ebenfalls in der Kälte, besser jedoch condensirt das Aluminiumchlorid beim Erwärmen. Das feste Reactionsproduct wurde mit Wasser zersetzt und die abgeschiedene feste Masse in Aetherligroinlösung mit Thierkohle gekocht. Aus der Ligroinlösung krystallisirt zuerst ein bei 102° (uncorr.) schmelzender Körper aus, während unangegriffenes leicht lösliches β -Bromnaphthalin in der Mutterlauge verbleibt. Die Analyse der bei 102° schmelzenden Substanz zeigte:

0.9514 g Substanz lieferten 0.2673 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10} H_6 Br. CO. CH_3$	Gefunden
Br 32.16	32.36 pCt.

Das Acetyl- β -Bromnaphthalin ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, auch noch leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin.

Acetylungsversuch von *p*-Dijodbenzol und 1:4 Dibromnaphthalin.

Nachdem schon von Gattermann und Römer¹⁾ eine Acetylung von *p*-Dibrombenzol versucht worden war, jedoch keine Einwirkung beobachtet werden konnte, so lag der Gedanke nahe, dass vielleicht die viel reactionsfähigere Jodverbindung *p*-Dijodbenzol ähnlich wie das Dijodthiophen acetylirt werde. Zu dem Zwecke stellte ich *p*-Dijodbenzol aus Jodbenzol durch Nitriren, Amidiren, Diazotiren, Fällen mit Jodkalium dar. Meine Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht. Ebenso wie es beim *p*-Dibrombenzol nicht gelungen war, konnte auch aus *p*-Dijodbenzol unter den gewöhnlichen Bedingungen in Schwefelkohlenstoff kein Acetylungsproduct erhalten werden.

Gleichfalls studirte ich die Einwirkung von 1—4 Dibromnaphthalin, welches zum grössten Theile durch directes Bromiren von Naphthalin entsteht. Jedoch auch dieses liess sich nicht acetyliren — ich bekam ein Reactionsproduct, welches mit 1—4-Dibromnaphthalin identisch war.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 688.