

523. F. Stockhausen und L. Gattermann: Aluminiumchlorid und Nitrokörper.

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Friedel-Crafts'sche Ketonsynthesen sind bis zur Zeit noch nicht mit Säurechloriden und Nitrokohlenwasserstoffen ausgeführt worden. Die mit selbst bereitetem Aluminiumchlorid erzielten Resultate, welche in den nachfolgenden Abhandlungen beschrieben sind, gaben uns Veranlassung zu versuchen, ob diese Reaction nicht doch durchführbar sei. Da es nun für das Gelingen einer Friedel-Crafts'schen Synthese erforderlich zu sein scheint, dass das eine der beiden Reaktive mit dem Aluminiumchlorid zu einer Doppelverbindung, wie die Kohlenwasserstoffe und Phenoläther dies thun, sich vereinigt, so haben wir in erster Linie die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Nitrokörper untersucht.

Ehe wir unsere diesbezüglichen Resultate beschreiben, wollen wir einige Mittheilungen über das von uns angewandte Aluminiumchlorid vorausschicken. Während bislang wohl in den meisten Laboratorien bei Friedel-Crafts'schen Reactionen käufliches Aluminiumchlorid verwendet wurde, haben wir uns dasselbe selbst dargestellt, jedoch nicht durch Ueberleiten von Chlor über eine Mischung von Thonerde und Kohle, sondern durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Aluminiumspähne, welche jetzt zu dem billigen Preise von 4 Mk. für 1 kg zu haben sind. Da die Spähne in Folge ihrer Herstellung meistens mit öligen Substanzen verunreinigt sind, so kocht man dieselben vor ihrer Verarbeitung mit Alkohol aus, wäscht sie mit Aether nach und trocknet sie dann bei 110°. Um dieselben in das Chlorid überzuführen benutzten wir den folgenden Apparat.

Darstellung von Aluminiumchlorid.

Ein möglichst weites, schwerschmelzbares Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einem engen Rohr ausgezogen ist, wird mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem weit-halsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das zum Abzuge führt, trägt. Nachdem man die Röhre, welche sich auf einem Verbrennungssofen befindet, je nach ihrer Länge mit 10—40 g Aluminiumspähnen beschickt hat, leitet man einen ziemlich kräftigen Strom von trockener Salzsäure, die man für diesen Zweck am besten durch Eintropfen von concentrirter Schwefelsäure in concentrirte Salzsäure erzeugt, durch den Apparat. Sobald alle Luft verdrängt ist erwärmt man die Röhre ihrer ganzen Länge nach, jedoch nicht so stark, dass das Aluminium in Folge der Reactionswärme zu Kugeln zusammen-

schmilzt. Die richtige Temperatur kann man leicht herausfinden, wenn man die Flammen allmählich vergrössert. Bei einer gewissen Höhe derselben beginnen dann reichliche Mengen von Aluminiumchlorid in die Vorlage zu sublimiren. Wir erhielten auf diese Weise aus einem Theile Aluminium bis zu 4 Theilen des äusserst wirksamen Chlorides. Bei der Darstellung ist vor allem zu beachten, dass vor dem Erhitzen die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, da sonst unliebsame Knallgasexplosionen eintreten können; ferner muss der aus dem Verbrennungsrohre herausragende Theil der Röhre möglichst kurz sein, damit sich das Chlorid nicht schon in diesem verdichtet, wodurch leicht eine Verstopfung des Apparates eintreten kann. In Folge dieser Anforderung kommt der die Vorlage verschliessende Kork leicht in Gefahr, durch den Verbrennungssofen verkohlt zu werden. Man schützt denselben deshalb zweckmässig durch eine dicke Astbestplatte, welche den Röhren entsprechend mit Einschnitten versehen ist. Auf diese Weise wird das gesammte Aluminiumchlorid, welches im hiesigen Laboratorium benutzt wird, hergestellt und es hat sich als durchaus lohnend erwiesen, sich der kleinen Mühe der eigenen Darstellung zu unterziehen. Diese wird vollauf dadurch aufgewogen, dass die Reactionen 1. in weit kürzerer Zeit verlaufen als bei Anwendung des käuflichen Chlorides, dass 2. die Verarbeitung des Reactionsgemisches leichter ist, da die lästigen durch unlösliche Thonerde hervorgerufenen Emulsionen hier nicht auftreten und dass 3. die Ausbeute an Reactionsproduct eine bei weitem bessere ist. Wie die nachfolgenden Abhandlungen über Senföle zeigen, ist es fernerhin gelungen mit diesem Aluminiumchlorid Reactionen durchzuführen, welche mit dem käuflichen nicht hatten gelingen wollen.

Nitrobenzol und Aluminiumchlorid.

Trägt man feinpulverisirtes Aluminiumchlorid in Nitrobenzol ein, so tritt Erwärmung ein. Erhitzt man die Mischung beider so tritt etwas unterhalb des Siedepunktes des Nitrobenzols eine äusserst heftige Reaction ein, wobei letzteres in lebhaftes Sieden geräth. Ist die Menge des Aluminiumchlorides nicht zu gering, so wird die Reaction so stürmisch, dass vollkommene Verkohlung eintritt und schwarze Russwolken aus dem Gefäss herausgeschleudert werden. Es gelang unter diesen Umständen nicht, irgend ein Reactionsproduct aufzufinden. Um die Reaction zu mässigen wandten wir Ligroïn als Verdünnungsmittel an.

2 g reines Nitrobenzol wurden mit 10 ccm Ligroïn verdünnt und mit 2 g feingepulvertem durch wiederholte Sublimation gereinigtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei eine geringe Erwärmung das Eintreten einer Reaction anzeigte. Erwärmt man nach dem Eintragen noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so verschwindet das anfangs

festes Aluminiumchlorid vollkommen und das Reaktionsgemisch theilt sich in zwei nicht miteinander mischbare Schichten: eine obere helle aus Ligroin und eine untere etwas dunkler gefärbte aus dem Reaktionsproduct bestehend. Lässt man jetzt abkühlen, so erstarrt die untere Schicht zu büschelförmig gruppirten Nadeln, welche man durch Waschen mit neuen Mengen Ligroin, wobei man zweckmässig das Reaktionsproduct wieder schmilzt, vollkommen rein erhalten kann. Versetzt man das Additionsproduct mit Wasser, so tritt eine äusserst lebhaftere Zersetzung ein, wobei unverändertes Nitrobenzol abgeschieden wird.

Um die Zusammensetzung des Körpers, welcher ohne Zweifel eine Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und Nitrobenzol war, zu ermitteln, wurden genau 2 g Nitrobenzol mit 2.01 g Aluminiumchlorid in Ligroinverdünnung erwärmt. Die Menge der hierbei erhaltenen Doppelverbindung betrug 3,66 g, während nach dem Verdunsten des Ligroins 0.31 g unverbundenes Nitrobenzol zurückgewonnen wurde.

Es haben sich demnach 2.01 g Aluminiumchlorid mit 1.69 g Nitrobenzol verbunden, was auf Moleculargewichte berechnet je einem Moleküle beider Körper entspricht.

In der gleichen Weise haben wir auch krystallisirte Doppelverbindungen anderer Nitrokörper mit Aluminiumchlorid dargestellt.

Trotzdem somit auch bei den Nitrokörpern die Bedingungen für das Gelingen einer Friedel-Crafts'schen Synthese erfüllt zu sein schienen, so ist es doch bis jetzt noch nicht gelungen, in einen Nitrokohlenwasserstoff ein Säureradical einzuführen.

Wie der Eine von uns nun gezeigt hat, gehen Phenoläther die Friedel-Crafts'sche Reaction bedeutend leichter ein als Kohlenwasserstoffe und haben wir aus diesem Grunde versucht, ob nicht vielleicht mit einem Nitrophenoläther eine Keton-synthese ausführbar sei. Unsere Erwartung bestätigte sich, indem es gelang, aus *o*-Nitroanisol resp. -phenetol und Acetylchlorid Ketone zu erhalten.

o-Nitroanisol und Acetylchlorid.

21 g *o*-Nitroanisol und 12 g Acetylchlorid wurden in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und allmählich mit 18 g feinpulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt, wobei vollkommene Lösung des Chlorides eintritt, und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden des Schwefelkohlenstoffs erhitzt. Das Reaktionsgemisch besteht dann aus zwei Schichten, von denen die untere dunkel gefärbte, welche das eigentliche Reaktionsproduct enthält, beim Abkühlen fest wird. Um das Keton zu gewinnen, destillirt man zunächst den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand vorsichtig mit Wasser, fügt etwas

Salzsäure hinzu und nimmt mit Aether auf. Schüttelt man nun die ätherische Lösung mit Natronlauge aus, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Aethers das gewünschte Keton, welches durch Krystallisation aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 99.5° rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3.NO_2.(OCH_3).COCH_3$		Gefunden	
C	55.38	55.46	— pCt.
H	4.61	4.87	— „
N	7.17	—	7.19 „

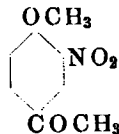
Die Ausbeute an Keton ist keine gute, indem aus den oben angegebenen Mengen nur 2.4 g reines Keton erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Nitroanisol durch das Aluminiumchlorid zu leicht verseift wird, wodurch es der Synthese unzugänglich wird. Auch das Keton selbst unterliegt zum Theil dieser Reaction und die alkalische Flüssigkeit, mit welcher oben die ätherische Lösung ausgeschüttelt wurde, enthält neben freiem *o*-Nitrophenol auch das freie Nitrooxyacetophenon. Um dieses zu gewinnen wird die alkalische Flüssigkeit angesäuert und so lange in dieselbe Wasserdampf eingeleitet, als noch die gelben Krystalle des *o*-Nitrophenols übergehen. Aus dem nicht flüchtigen Rückstand erhält man durch Ausschütteln mit Aether das Oxyketon, welches durch Krystallisation aus Ligroin in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 130.5° rein erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3.NO_2.OH.CO.CH_3$		Gefunden	
C	53.06	52.78	— pCt.
H	3.86	4.02	— „
N	7.73	—	7.83 „

Auch die Ausbeute an Oxyketon ist nur eine geringe, indem von diesem noch weniger erhalten wurde als von dessen Aether.

Was die Constitution dieser Ketone anbelangt, so erschien es am wahrscheinlichsten, dass wie in allen analogen Fällen auch hier das zur Methoxylgruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe substituiert wird, dem Keton demnach die folgende Formel zukommt:



Diese Frage musste durch die Oxydation des Ketons zu entscheiden sein, indem unter obiger Annahme hierbei die bekannte *m*-Nitroanissäure vom Schmelzpunkt 186—187° erhalten werden muss. In der That erhielten wir beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Säure von dem angegebenen Schmelzpunkte, so dass aller Wahrscheinlichkeit nach dem Ketone die obige Constitutionsformel zukommt.

Auch mit *o*-Nitrophenetol haben wir bereits die gleiche Synthese ausgeführt und hierbei ein Keton erhalten, welches in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 66—67° erhalten wurde.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

524. A. Friedmann und L. Gattermann: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Leuckart gefunden hat (diese Berichte XVIII, 876, 2338 sowie Journ. f. pract. Chemie 41, 301) vereinigt sich Phenylcyanat mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Säureaniliden. Z. B. $C_6H_5NCO + C_6H_6 = C_6H_5NHCO \cdot C_6H_5$. Es lag nun der Gedanke nahe, an Stelle der Isocyanate die diesen analogen Schwefelverbindungen, d. h. die leicht zugänglichen Senföle anzuwenden, wobei man zu den Thioaniliden von Monocarbonsäuren gelangen musste. Unseres Wissens hat Leuckart diesen Versuch seiner Zeit bereits angestellt, allerdings ohne Erfolg; und der eine von uns, in der festen Ueberzeugung, dass die Reaction durchführbar sein müsse, hat ihn vor Jahren wiederholt, jedoch ebenfalls mit negativem Resultate. Im Besitz von sehr wirksamem Aluminiumchlorid haben wir die Reaction nochmals versucht, und es ist uns jetzt gelungen, dieselbe in dem gewünschten Sinne durchzuführen.

Benzol und Phenylsenföl.

5 g Phenylsenföl werden mit 10 g Benzol vermischt, allmählich mit 10 g feinpulverisirtem Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch ca. 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Vollendung der Reaction hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Mischung nach dem Erwärmen noch 24 Stunden sich selbst zu überlassen. Man versetzt dann vorsichtig mit Wasser, wodurch die Aluminiumdoppelverbindungen zersetzt werden und leitet solange Wasser-