

103. Gustav Heller: Über anomale Friedel-Craftssche Reaktionen.

[Mitteilung a. d. Labor. für angewandte Chemie v. E. Beckmann, Leipzig.]
(Eingegangen am 8. März 1912.)

Die Loslösung von Substituenten bei organischen Verbindungen und Fixierung an anderer Stelle unter Herstellung von neuen Gleichgewichten ist in der organischen Chemie nur in wenigen Fällen bekannt und auch dann in der Regel bloß in Form von irreversiblen Reaktionen, wobei der Temperatur meist eine ausschlaggebende Rolle zukommt, so beim Übergang von Salicylsäure in *p*-Oxybenzoesäure, bei der Umwandlung von 1.4-Naphthylamin-sulfosäure über 1.5 in 1.6 und bei der Hofmannschen Umlagerung von Alkylen.

Eine Ausnahme bildet das Aluminiumchlorid, welches imstande ist, schon bei mäßigen Temperaturen Alkylgruppen aus aromatischen Substanzen loszulösen und an anderen Stellen substituierend einzuführen. So berichten Anschütz und Immendorff¹⁾, daß durch Einwirkung des Chlorids auf Toluol sich Benzol und Xylole bilden; aus *m*-Xylol entstanden Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol. Die Reaktion ist ungefähr zur selben Zeit von O. Jacobsen²⁾ an einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, darunter auch höher methylierten, eingehend untersucht worden. Ferner haben Heise und Töhl³⁾ gefunden, daß aus Äthylbenzol und Aluminiumchlorid bei 100° nach 10-stündigem Erwärmen sich neben unveränderter Substanz Benzol, zwei Diäthylbenzole, Triäthylbenzol und höher molekulare Verbindungen isolieren ließen. Aus Isopropylbenzol bildet sich neben Propan, Benzol, Diisopropylbenzole und anderes, und die Reaktion geht schon bei 50° von statten. Auch Normalpropyl- und *n*-Butylbenzol, sowie die Xylole zeigten Alkylwanderung.

C. Radziewanowski⁴⁾ fand, daß bei der Einwirkung von Bromäthyl und Aluminiumchlorid auf Benzol, neben 52% Äthylbenzol, 7.4% Diäthylbenzole, 5.1% Triäthylbenzole und höher siedende Kohlenwasserstoffe entstehen, daß aber bei erneuter Einwirkung von Aluminiumchlorid auf diese Nebenprodukte und Benzol wieder Äthylbenzol gebildet wird.

Diese Fähigkeit stempelt das Aluminiumchlorid zu einem der energischsten Reagenzien der organischen Chemie.

Obwohl es nun gelungen ist, die Friedel-Craftssche Reaktion zur Darstellung von Ketonsäuren in vielen Fällen so auszugestalten,

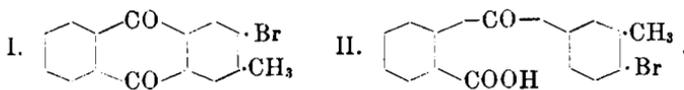
¹⁾ B. 17, 2816 [1884]; 18, 657, 662 [1885]. ²⁾ B. 18, 338 [1885].

³⁾ A. 270, 155. ⁴⁾ B. 27, 3235 [1894].

daß sie glatt verläuft, tritt auch hier in einigen Fällen jene auffallende Nebenwirkung zutage. Sie bleibt allerdings zuweilen aus, wo man sie nach den oben angeführten Tatsachen erwarten sollte, so bei der Kondensation des Toluols, offenbar deshalb, weil die Bildung der Ketonensäuren die begünstigtere Reaktion ist. Dagegen zeigte es sich¹⁾, daß *p*-Xylol bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid keine einheitliche Säure liefert.

Einer sehr auffälligen Tatsache sind wir dann beim Kondensieren von Halogen-toluolen begegnet: *o*- und *p*-Chlor-toluol waren zwar in recht glatter Weise kombinierbar²⁾ und die erhaltenen Chlor-toluyl-benzoesäuren, sowie die daraus entstehenden Chlor-methyl-anthrachinone zeigten normales Verhalten; aber es ergab sich, daß *o*- und *p*-Brom-toluol sich nur mit mäßiger Ausbeute kondensieren ließen, daß hierbei Gemische von mehreren Säuren entstanden, aus denen eine einheitliche Verbindung sich nur mit großen Verlusten isolieren ließ, und was das Merkwürdigste war, aus *o*- und *p*-Bromtoluol wurden identische Substanzen erhalten. Da nur *p*-Bromtoluol krystallisiert, wurde zuerst ein Gehalt von diesem im *o*-Bromtoluol vermutet; als wir aber diese Verbindung aus reinem *o*-Toluidin selbst darstellten und daraus wieder dieselbe Säure erhielten, mußte diese Annahme verlassen werden. Es wurde dann auch *m*-Brom-toluol aus *m*-Toluidin hergestellt und mit Phthalsäureanhydrid kondensiert, und nun ließ sich aus dem erhaltenen Säuregemisch wieder nur eine Brom-toluyl-benzoesäure isolieren, welche ebenfalls identisch war mit der aus den Isomeren gewonnenen. Durch Kondensation entstand dann in allen drei Fällen aus den reinen Säuren ein und dasselbe Brom-methyl-anthrachinon.

Hier ist also offenbar die Kondensation der Bromtoluole verbunden mit der Einstellung eines Gleichgewichts der Substituenten in den Halogenkohlenwasserstoffen, wobei möglicherweise das Brom seinen Platz behält und nach *para* hin orientiert wird und nur die Methylgruppe wandert. Für das Brom-methyl-anthrachinon könnte die Stellung der Substituenten mit völliger Schärfe ermittelt werden, sie entspricht der Formel I, woraus sich dann für die zugrunde lie-



gende Säure zwei Möglichkeiten ergeben, von denen aber II das wahrscheinliche Symbol ist.

¹⁾ B. 43, 2891 [1910].

²⁾ B. 41, 3630, 3634 [1908].

Die β -Stellung des Broms ergibt sich aus Folgendem: Diesbezügliche Versuche bei den Chlor-methyl-anthrachinonen ergaben, daß unter bestimmten Bedingungen ein Unterschied in der Austauschbarkeit des Halogens gegen basische Reste besteht, je nachdem die α - oder die β -Stellung substituiert ist. Erhitzt man die zu prüfende Substanz mit Anilin oder *p*-Toluidin unter Zusatz von Natriumacetat 8–10 Stunden auf den Siedepunkt der Base, so wird Halogen in α -Stellung herausgenommen, während solches in β -Verbindung unverändert bleibt. Da das zu prüfende Brom-methyl-anthrachinon hierbei kein Kondensationsprodukt gab, muß das Halogen als in β befindlich angenommen werden.

Der Platz der Methylgruppe ließ sich dann in der Weise ermitteln, daß die zu prüfende Substanz mit amyalkoholischem Natrium und Zinkstaub erhitzt wurde; dabei wurde das Brom entfernt und β -Methyl-anthrachinon erhalten. Nach diesem Befund ist nur die Konstitution eines 2-Brom-3-methyl-anthrachinon, entsprechend obiger Formel, möglich.

Experimenteller Teil.

(Mit Erich Grünthal und Hans Ruhtenberg.)

Zur Darstellung der Ketonensäure wurden 50 g reines, krystallisiertes *p*-Bromtoluol, 35 g Phthalsäureanhydrid und 70 g Aluminiumchlorid in dem früher beschriebenen Apparate¹⁾ unter Verwendung eines 200-ccm-Kolbens in Reaktion gebracht. Die Salzsäureentwicklung wird erst bei 55° merklich; es wurde deshalb zuerst die Masse einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei sie sich dunkelrot färbte, und dann allmählich bis 75° erhitzt, wodurch das Zwischenprodukt immer zäher wurde. Die Aufarbeitung geschah in üblicher Weise und lieferte eine krystallinische Säure in einer Ausbeute bis zu 75% der Theorie. Beim Umkrystallisieren blieben stets große Mengen Substanz in der Mutterlauge und ließen sich dann nicht weiter reinigen. Eine einheitliche Verbindung wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol, wobei die Substanz sich mit Lösungsmittel abschied, und darau anschließend aus Eisessig erhalten. Es resultierten dann lange, farblose Nadeln vom Schmp. 183–184°, welche von den meisten Lösungsmitteln leicht, nur von Ligroin schwer aufgenommen werden. Die Säure bildet ein aus überschüssigem Ammoniak in farblosen Blättchen sich ausscheidendes Salz und ist der obigen Darstellung zufolge als *p*-Brom-*m*-toluyl-*o*-benzoessäure zu bezeichnen.

¹⁾ B. 41, 3631 [1908].

0.1514 g Sbst.: 0.3119 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.2977 g Sbst.: 0.1737 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₃Br. Ber. C 56.41, H 3.45, Br 25.06.

Gef. » 56.19, » 3.66, » 24.83.

Die Kondensation mit *o*-Brom-toluol bietet nur die Abweichung, daß die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, aber erst gegen 60° lebhaft wird. Aussehen und Konsistenz entsprechen obigem Versuch. Die Rohausbeute an Säure beträgt hier auch 60% und mehr, aber bei der Reinigung entstehen ebenfalls Verluste, und es wird schließlich eine nach Schmelzpunkt (mit Mischprobe) sowie Krystallform identische Ketonsäure erhalten. Es hat den Anschein, als ob die Rohsäure nicht nur gleiche Mengen *p*-Brom-*m*-toluyl-*o*-benzoesäure enthielte, wie vorhin, sondern ein angenähert identisches Gleichgewicht bildet.

Bei Anwendung von *m*-Brom-toluol schließlich, welches aus *m*-Toluidin durch die Sandmeyersche Reaktion dargestellt wurde, war der Verlauf der Umsetzung wie bei der *para*-Verbindung; auch die Rohausbeute, sowie die Art der Reinigung war dieselbe, und die resultierende Substanz erwies sich wieder als identisch mit der obigen. In allen Fällen wurden nach 3—4-maligem Umkrystallisieren schließlich nur 2—3 g reine Säure erhalten.

2-Brom-3-methyl-anthrachinon.

Die Kondensation der Säure erfolgt recht glatt durch Eintragen in die 8-fache Menge 20% SO₃ enthaltender Schwefelsäure und 2-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Eingießen in Wasser resultierte die Verbindung als schwach gelbes Produkt, welches noch mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde. Ausbeute 85% der Theorie. Die Substanz ist in heißem Eisessig und Chloroform leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Ligroin und krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol in langen, schwach strohgelben Nadeln. Auch aus Benzol und Ligroin läßt sie sich reinigen. Schmp. 219—220°.

0.1668 g Sbst.: 0.3653 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

C₁₅H₉O₂Br. Ber. C 59.79, H 3.01, Br 26.56.

Gef. » 59.73, » 3.33, » 26.49.

Die Kondensation wurde mit den drei Präparaten, welche aus den isomeren Bromtoluolen gewonnen waren, durchgeführt und auch hier wieder identische Produkte erhalten.

1-Methyl-4-anilino-anthrachinon.

In einem mit Steigrohr versehenen, im Ölbad befindlichen Kölbchen wurden 2 g 1-Methyl-4-chlor-anthrachinon mit 12 g Anilin und

2 g geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat bei 185° ca. 10 Stunden im schwachen Sieden erhalten. Beim Behandeln mit Salzsäure scheidet sich ein dunkles Harz ab, welches allmählich krystallinisch wird und dann nochmals mit Salzsäure und Wasser verrieben wird. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man rötlich schwarze, gebogene Nadeln und Stäbchen vom Schmp. 144°; sie sind in Chloroform, Aceton und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Die Substanz wird nicht von rauchender Salzsäure, von konzentrierter Schwefelsäure aber mit grünlicher Farbe aufgenommen.

0.1442 g Subst.: 5.8 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.68.

Das in analoger Weise dargestellte *p*-Toluidino-methyl-anthrachinon ist in Lösung dunkelblutrot und krystallisiert aus Aceton und Eisessig in tief dunkelroten Stäbchen vom Schmp. 159–160°. Die Lösungsverhältnisse sind sehr ähnlich.

0.1145 g Subst.: 4.4 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.46.

Unter gleichen Bedingungen tritt *o*-Chlor-methyl-anthrachinon¹⁾, in welchem das Chlor als in β -Stellung befindlich nachgewiesen ist, mit den Basen nicht in Reaktion. Es muß deshalb als ausreichender Beweis für die β -Stellung des Halogens in obigem Brom-methyl-anthrachinon das Versuchsergebnis angesehen werden, daß bei 16-stündigem Erhitzen der Verbindung mit *p*-Toluidin unter obigen Verhältnissen ein Austausch des Broms nicht stattfand.

Überführung von 2-Brom-3-methyl-anthrachinon in β -Methyl-anthrachinon.

4 g gepulvertes Ätznatron wurden mit 40 g Amylalkohol 1 Stunde zum Sieden erhitzt; dann wurde die Flüssigkeit abgossen und nach Zugabe von 1 g Brom-methyl-anthrachinon und 2 g Zinkstaub 2½ Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei Rotfärbung eintrat. Nach dem Erkalten wurde an der Saugpumpe filtriert; die Anthranol enthaltende Lösung färbte sich durch Oxydation an der Luft allmählich grün und ging in Chinon zurück. Sie wurde mit Wasser und Salzsäure versetzt, verdampft und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Es resultierten 0.2 g halogenfreie, krystallisierte Substanz, welche im wesentlichen aus β -Methyl-anthrachinon bestand und durch Umkrystallisieren aus Ligroin rein erhalten wurde.

o-Chlor-methyl-anthrachinon verliert unter diesen Bedingungen kein Halogen.

¹⁾ B. 41, 3637 [1908].