

**207. H. Staudinger: Oxalylchlorid. IV<sup>1)</sup>. Über die Friedel-Craftssche Reaktion mit Oxalylchlorid und Oxalylbromid.**

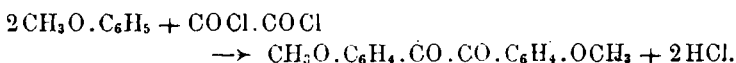
(Unter Mitarbeit der HHrn. E. Anthes und M. Schölller.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 4. Mai 1912.)

Die Ankündigung eines Vortrages von C. Liebermann über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe im letzten Heft der Berichte veranlaßt mich, kurz über einige, noch nicht abgeschlossene Versuche zu berichten, die zum Teil schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind. In der ersten Abhandlung über Oxalylchlorid teilte ich mit<sup>2)</sup>, daß bei Einwirkung von Oxalylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid statt des erwarteten Benzils Benzophenon entsteht, und zwar deshalb, weil Oxalylchlorid mit Aluminiumchlorid in Phosgen und Kohlenoxyd zersetzt wird. C. Liebermann<sup>3)</sup> wies dann kürzlich nach, daß man aus bestimmten Kohlenwasserstoffen mit Oxalylchlorid auch *o*-Diketone erhalten kann.

Ausgehend von dem Gedanken, den auch C. Liebermann entwickelte, daß bei besonders reaktionsfähigen aromatischen Verbindungen die *o*-Diketonbildung begünstigter sein müßte, untersuchte ich im Verein mit Hrn. M. Schölller die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Anisol. Die Phenoläther gehen nämlich nach Gattermanns Untersuchungen<sup>4)</sup> die Friedel-Craftssche Reaktion leichter ein, als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. In der Tat wurde auch aus Anisol und Oxalylchlorid Anisil erhalten:



In eine Lösung von 15 g Anisol (2 Moleküle) und 6.3 g Oxalylchlorid (1 Molekül) in 50 cem Schwefelkohlenstoff trägt man unter Eiskühlung 15 g Aluminiumchlorid (2 Moleküle) ein. Nach 2-stündigem Stehen wird zum Beenden der Reaktion noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das tiefrote Reaktionsprodukt dann durch Eintragen in Kältemischung zersetzt. Das ausgeschiedene Anisil zeigt nach dem Abfiltrieren, Behandeln mit Soda-

<sup>1)</sup> Oxalylchlorid, III., B. **42**, 3966 [1909].

<sup>2)</sup> B. **41**, 3561 [1908].

<sup>3)</sup> C. Liebermann und M. Zsuffa, B. **44**, 202 [1911]; C. Liebermann, B. **44**, 1453 [1911].

<sup>4)</sup> Gattermann, B. **22**, 1129 [1889]; **23**, 1199 [1890].

lösung<sup>1)</sup> und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 95°. (Ausbeute 14 g.) Dimethoxybenzophenon wurde nicht erhalten<sup>2)</sup>.

Es ist also von der Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Reaktionen erfolgen, abhängig, ob man bei der Friedel-Craftsschen Reaktion mittels Oxalylchlorid ein *o*-Diketon oder ein einfaches Keton erhält. Ist der aromatische Körper sehr reaktionsfähig, so erfolgt die Kondensation des Oxalylchlorids mit ihm schneller, als sein Zerfall in Phosgen<sup>3)</sup>, und es bildet sich das Diketon.

Bei dem Mesitylen, das sehr reaktionsfähig ist, soll man danach ein *o*-Diketon erhalten, bei dem reaktionsträgen Chlorbenzol dagegen nur ein Keton; die Richtigkeit dieser Annahmen muß noch geprüft werden.

Ferner sollte man auch bei dem Benzol zu einem *o*-Diketon gelangen können, wenn man die Zersetzungsgeschwindigkeit des Oxalylchlorids in Phosgen und Kohlenoxyd durch starke Erhöhung des Kohlenoxyddruckes verminderte. Aus Dimethyl-anilin und Oxalylchlorid wird so unter einem Druck von 150 Atm. Kohlenoxyd das Tetramethyldiamino-benzil in guter Ausbeute erhalten, während es ohne Kohlenoxyddruck nur in geringen Mengen entsteht<sup>4)</sup>.

Aus Benzol und Oxalylchlorid wurde aber statt des erwarteten Benzils neben Benzophenon eine braune, harzige Masse erhalten, die nicht weiter untersucht wurde, die aber eventuell das Einwirkungsprodukt von Aluminiumchlorid auf Benzil, das Phenanthrenchinon<sup>5)</sup>, enthält. Es wäre dann also hier die erwartete Diketonbildung eingetreten; die Versuche sollen nochmals von neuem aufgenommen werden.

Ganz auffallende Resultate ergaben sich bei Anwendung von Oxalylbromid zur Friedel-Craftsschen Reaktion, Versuche, die mit Hrn. Dipl.-Ing. Anthes ausgeführt wurden. Das Oxalylbromid, eine Flüssigkeit vom Sdp. 103—105°, das leicht durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in Oxalylchlorid erhalten werden kann und später näher beschrieben werden soll, wird durch Aluminiumbromid äußerst leicht zersetzt und zwar zerfällt es in Kohlenoxyd und

<sup>1)</sup> Das tiefrote, wäßrige Filtrat enthält geringe Mengen eines Triphenylmethan-Farbstoffes, event. Rosolsäure.

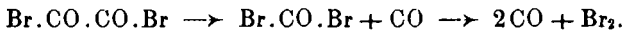
<sup>2)</sup> Bei einem Versuch, bei dem nicht gut gekühlt wurde, entstand neben Anisil auch Dimethoxy-benzophenon.

<sup>3)</sup> Nicht ausgeschlossen ist es zwar, daß sich in allen Fällen primär  $\alpha$ -Ketonsäurechloride bilden, und daß diese durch Aluminiumchlorid unter Kohlenoxydabspaltung zersetzt werden.

<sup>4)</sup> Staudinger, B. 42, 3496 [1911].

<sup>5)</sup> Nach R. Scholl geht Benzil bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in Phenanthrenchinon über. Vortrag auf der Naturforscherversammlung 1911 in Karlsruhe, vergl. Ch. Z. 1911, 1088. Obiger Versuch wurde vorher ausgeführt.

Brom. Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte und in verdünnter Lösung. Das Bromphosgen, das man als Zwischenprodukt erwarten sollte, ließ sich auch unter diesen Bedingungen nicht fassen, da es, wie auch andere Versuche zeigten, sehr leicht in Kohlenoxyd und Brom zerfällt:



Um die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds zu bestimmen, wurde ein Kügelchen mit 0.2636 g Oxalylbromid in ein Reagenrohr mit Ansatz gegeben, in dem sich ca. 1 g Aluminiumbromid befand, und das mit einem Azotometer zum Messen des abgespaltenen Kohlenoxyds verbunden war. Nachdem die Luft durch Durchleiten von Kohlensäure verdrängt war, wurde das Kügelchen durch das Gaseinleitungsrohr zerdrückt, worauf sofort starke Kohlenoxyd-Entwicklung eintrat. Zum Schluß wurde noch kurze Zeit auf 50° erwärmt. Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds 51.0 ccm bei 0° und 760 mm. Berechnet für 2 Mol. Kohlenoxyd 53.5 ccm.

Im Hinblick auf diesen leichten Zerfall des Oxalylbromids erwartete ich, daß bei seiner Einwirkung auf Benzol entweder Benzophenon oder event. sogar Bromsubstitutionsprodukte des Benzols entstehen würden. Tatsächlich wurden als Reaktionsprodukte aber Benzil und Benzophenon erhalten.

Zu einer Lösung von 2.1 g Oxalylbromid in 20 ccm Benzol und 35 ccm Schwefelkohlenstoff wird unter Kühlen mit Kältemischung langsam 5 g Aluminiumbromid eingetragen und nach mehrstündigem Stehen ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Eintragen des Reaktionsproduktes in Eiswasser wurde es kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt, dann der Rückstand aus Petroläther fraktioniert umkrystallisiert und so das schwer lösliche Benzil von dem leicht löslichen Benzophenon getrennt. Menge des Benzils ca. 0.5 g, des Benzophenons ca. 1 g.

Die Bildung des Benzils läßt sich so verstehen, daß sich das Oxalylbromid infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit schneller mit dem Benzol kondensiert, als es durch das Aluminiumbromid zersetzt wird. Das leicht zugängliche Oxalylbromid wird sich daher zur Darstellung von *o*-Diketonen besser eignen als das Oxalylchlorid.

## 208. William J. Hale: Das Verhalten des Acetonyl-acetons gegen $\beta$ -Dialdehyde.

(Eingegangen am 20. April 1912.)

In früheren Arbeiten über Aceton und über einige seiner Monosubstitutionsderivate<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sie bei der Kondensation mit Nitro-malonaldehyd die korrespondierenden substituierten Nitrophenole liefern. Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf ein Derivat

<sup>1)</sup> Am. 22, 89 [1899]; 24, 1 [1900].