

210. G. Stadnikoff und L. Kaschtanoff: Über Alkylierung und Acylierung in Gegenwart von Titan-tetrachlorid.

[Aus d. Laborat. für Kohlen-Forschung in Moskau.]

(Eingegangen am 27. April 1928.)

Die Untersuchungen von N. Zonew¹⁾ haben gezeigt, daß gewisse Verbindungen von Zinntetrachlorid mit Äthern in Benzol-Lösung in der Weise zerfallen, daß eines der Alkyle des Äthers ein oder zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt. So zerfällt z. B. die Verbindung von Zinntetrachlorid mit benzoesaurem Benzyl in Benzol-Lösung unter Bildung von Diphenyl-methan und *p*-Dibenzyl-benzol, während die Entstehung von Benzophenon bei dieser Reaktion von N. Zonew nicht beobachtet wurde. Andererseits haben G. Stadnikoff und A. Weizmann²⁾, sowie etwas später G. Stadnikoff und W. Rakowsky³⁾ gezeigt, daß es möglich ist, Ketone der Thiophen-Reihe durch Einwirkung von Acylchloriden auf Thiophene unter Zusatz von Zinntetrachlorid zu synthetisieren.

Es war nun nicht ohne Interesse, das Titan-tetrachlorid für analoge Synthesen zu verwenden. Die in der Beschreibung der Versuche mitgeteilten Resultate zeigen, daß Benzyl-äthyl-äther bei Anwesenheit von Titan-tetrachlorid in Benzol-Lösung unter Bildung von Benzylchlorid zerfällt, welches letzteres dann weiter mit Benzol reagiert und zur Bildung von mono- und disubstituierten Benzolen führt. Eine Begründung dieser Anschauung bezüglich des Verlaufs der Reaktion kann man in der Tatsache finden, daß fertiges Benzylchlorid bei Anwesenheit von Titan-tetrachlorid ganz analog mit Benzol reagiert. Essigsäures und benzoesaures Isoamyl reagieren bei Gegenwart von Titan-tetrachlorid dagegen nicht mit Benzol, und auch Diisoamyläther bleibt unter denselben Bedingungen ohne jede Einwirkung.

Es gelang uns auch nicht, Benzophenon durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Titan-tetrachlorid zu synthetisieren. Die Einführung des Benzoylrestes in den Thiophen-Kern ging dagegen sehr leicht von statten unter Bildung von Benzothienon in fast theoretischer Ausbeute. Benzol als solches reagiert nicht mit Titan-tetrachlorid⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Benzyl-äthyl-äther.

Zu einer Lösung von 72 g des Äthers in 350 g Benzol wurden 50 g Titan-tetrachlorid tropfenweise und unter Kühlung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf dem Wasserbade 10 Stdn. bis zum Sieden erwärmt.

Bei der Zerlegung des Produktes wurden erhalten:

1.	46.5 g vom Sdp.	257—280° (760 mm),
2.	3.5 g „ „	140—225° (10 mm),
3.	11.3 g „ „	195—225° (10 „),
4.	6.5 g „ „	225—263° (10 „),
5.	8.7 g harzartiger Rückstand.	

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 550 [1916].

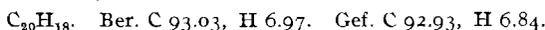
²⁾ Brennstoff-Chemie **8**, 343 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 859 [1927].

³⁾ B. **61**, 268 [1928].

⁴⁾ Ein ähnliches Verhalten von Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid wurde von uns konstatiert; darüber werden wir aber erst etwas später berichten.

Die erste Fraktion siedete bei nochmaliger Destillation bei 259–261⁰ und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse vom Schmp. 25–26⁰; es war also Diphenyl-methan. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure-anhydrid in Essigsäure-Lösung wurde ein Keton erhalten, dessen Oxim bei 140⁰ schmolz.

Die dritte und vierte Fraktion erstarrten ebenfalls zu krystallinischen Massen. Die dritte Fraktion enthielt hauptsächlich ein Produkt vom Schmp. 85–86⁰, die vierte einen Stoff vom Schmp. 58–59⁰. Ersteres erwies sich als *p*-Dibenzyl-benzol⁵⁾:



Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure-anhydrid in Essigsäure-Lösung wurde *p*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 159–160⁰ erhalten⁶⁾. Nölting und Kohn⁷⁾ geben für dieses Keton den Schmp. 156–157⁰ und Münchmeyer⁸⁾ 159–160⁰ an.

Das Produkt vom Schmp. 58–59⁰ war *m*-Dibenzyl-benzol:



Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure-anhydrid wurde *m*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 99⁰ erhalten⁹⁾.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate der Umrechnung zeigen, daß beide Moleküle des Benzyl-äthyl-äthers in Reaktion getreten sind.

In Arbeit genomm. Äther	Benzyl-Gehalt des Äthers	Erhaltene Reaktionsprodukte:	Benzyl-Gehalt d. Reaktionsprod.
72 g	46.7 g	(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ 46.5 g	25.2 g
		(C ₆ H ₅ .CH ₂) ₂ C ₆ H ₄ 17.8 g	12.9 g
		Rückstand 8.7 g	6.6 g
		Summe 73.0 g	44.7 g

Benzylchlorid.

Zu einer Lösung von 29 g Titantrichlorid (1 Mol.) in 200 g Benzol wurden 20 g Benzylchlorid (1 Mol.) tropfenweise und unter Kühlung zugesetzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade so lange zum Sieden erwärmt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 9.4 g Diphenyl-methan, 1.6 g *p*-Dibenzyl-benzol, 1.8 g *m*-Dibenzyl-benzol und 6.6 g Rückstand erhalten.

Das Diphenyl-methan siedete bei 259–261⁰ und schmolz bei 25⁰; bei der Oxydation mit Chromsäure-anhydrid wurde ein Keton erhalten, dessen Oxim bei 140⁰ schmolz. Das *p*-Dibenzyl-benzol schmolz bei 85–86⁰; eine Mischprobe mit analysiertem *p*-Dibenzyl-benzol zeigte denselben Schmelzpunkt. Das *m*-Dibenzyl-benzol schmolz bei 58–59⁰, ebenso wie eine Mischprobe mit dem reinen Kohlenwasserstoff.

Benzoylchlorid und Benzol.

Zu einer Lösung von 24 g Benzoylchlorid (2 Mol.) in 250 g Benzol wurden 16 g Titantrichlorid (1 Mol.) unter Kühlung tropfenweise hinzugefügt.

⁵⁾ Zincke, B. **6**, 119 [1873]; Radziewanowsky, B. **27**, 3237 [1894]; A. Baeyer, B. **6**, 220 [1873]. ⁶⁾ Zincke, B. **9**, 32 [1876]. ⁷⁾ B. **19**, 147 [1886].

⁸⁾ B. **19**, 1847 [1886].

⁹⁾ Ador, B. **13**, 320 [1880]; Rabzewitsch-Zubkowsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 702.

Die Mischung wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade bis zum Sieden erwärmt. Nach Zerlegung des Produktes mit Wasser wurde die Benzol-Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen und dann mit 3-proz. Natronlauge ausgezogen. Aus dieser Lösung ließ sich die theoretische Menge (21 g) Benzoesäure vom Schmp. 121—122° abscheiden; das Benzol siedete bei 80—81° ohne jeden Rückstand.

Benzoylchlorid, Benzol und Thiophen.

Zu einer Lösung von 13.3 g Thiophen (1 Mol.) und 30 g Titan-tetrachlorid (1 Mol.) in 250 g Benzol wurden 22.2 g Benzoylchlorid unter Kühlung hinzugefügt. Nach 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 27.8 g Substanz erhalten, welche bei 200—235° (760 mm) siedete und in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei 55—56°; es war also Benzothienon, für welches Comey¹⁰⁾ den Schmp. 55° angibt. Ein zweiter Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß Titan-tetrachlorid zur Lösung von Thiophen und Benzoylchlorid in Benzol zugefügt wurde. Die Ausbeute an Benzothienon erreichte dann 98% d. Th. Das bei 55° schmelzende Benzothienon gab ein Oxim vom Schmp. 91—92°. Diese Versuche zeigen, daß es möglich ist, die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Thiophen in rohem Benzol zu verwenden; vermutlich wird sie sich auch zur Bestimmung von Thiophen in Gemischen von flüssigen aromatischen, aliphatischen und alicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen ausnutzen lassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

211. Erich Mosettig: Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Piperonal.

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laboratorium, Wien.]

(Eingegangen am 3. Mai 1928.)

Die zuerst von H. Meyer¹⁾ und F. Schlotterbeck²⁾ durchgeführten und in letzterer Zeit von H. Biltz und Paetzold³⁾ zum Teil wiederholten und erweiterten Untersuchungen über die Einwirkung von Diazo-methan auf Aldehyde ergaben, daß bei dieser Reaktion aus den Aldehyden die zugehörigen Methylketone entstehen. Im Laufe des vergangenen Jahres findet Arndt⁴⁾, daß *o*-Nitro-benzaldehyd eine Ausnahmestellung einnimmt und kein Keton liefert, wofür die Beteiligung der orthoständigen Nitrogruppe an der Reaktion verantwortlich gemacht wird. Auf dieselbe Wirkung wird in einer zweiten Mitteilung⁵⁾ über Diazo-methan und ortho-Nitroverbindungen das auffällige Verhalten des Diazo-methans gegen *o*-Nitro-benzoylchlorid zurückgeführt. Schließlich hat Arndt⁶⁾ in einer dritten, zusammenfassenden

¹⁰⁾ B. **17**, 790 [1884]; s. auch Volhard, A. **267**, 180.

¹⁾ Monatsh. Chem. **26**, 1300 [1905]; B. **40**, 847 [1907].

²⁾ B. **40**, 479 [1907], **42**, 2559 [1909].

³⁾ A. **433**, 86 [1923].

⁴⁾ F. Arndt und W. Partale, B. **60**, 446 [1927].

⁵⁾ F. Arndt und B. Eistert und W. Partale, B. **60**, 1364 [1927].

⁶⁾ F. Arndt, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1099—1126 [1927]; vergl. B. **61**, 1107, 1118, 1122 [1928].