

6. Julius v. Braun† und Otto Schattner: Zur Kenntnis der Alkylabspaltung bei der Friedel-Craftsschen Reaktion.

[Aus d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. November 1940.)

Eine der Begleiterscheinungen der so vielseitigen und dem Forscher immer wieder neue Überraschungen bietenden Friedel-Craftsschen Reaktion besteht bekanntlich darin, daß durch den lockernden Einfluß des Aluminiumchlorids auf das molekulare Gefüge Alkylreste (und zwar als Chloride) abgesprengt und u. U. in andere Moleküle neu eingefügt werden. Die näheren Gesetze dieser Umformung harren noch der Aufklärung, der Einfluß der Konstitution, Konzentration, Zeitdauer, Temperatur ist nicht genügend geklärt, und so erscheint es von Interesse, den Erscheinungen an neuen Beispielen nachzugehen. Einen Beitrag nach dieser Richtung bieten die nachfolgend beschriebenen Versuche, die eine ganz neue Art der Alkylabspaltung betreffen. Bei der Umsetzung der zur Friedel-Craftsschen Reaktion bis jetzt nur spärlich herangezogenen Chloride der Homologen der Essigsäure mit Benzol und seinen Homologen — einer Umsetzung, die wir vor einiger Zeit zur Synthese höherer Alkylbenzole und Alkylcyclohexane in Angriff genommen haben — stellten wir wiederholt fest, daß im Gegensatz zum Acetophenon die resultierenden Ketone ganz kleine höher siedende Beimengungen enthielten, die an Kohlenstoff und Wasserstoff reicher als die Ketone waren, im übrigen aber Gemische darstellten, aus denen wir auch bei wiederholten Anläufen nichts Einheitliches isolieren konnten. Ein Fortschritt bot sich erst, als wir — von synthetischen Gesichtspunkten aus — die Chloride von Dialkylelessigsäuren $(R)_2CH.CO_2H$ in die Reaktion mit Benzol einbezogen: denn hier zeigte sich, daß aus den den Ketonen $(R)_2CH.CO.C_6H_5$ (I) beigemengten höher siedenden Produkten der Reaktion verhältnismäßig leicht und in größerer Menge einheitliche Stoffe isoliert werden können. Sie sind um die Bestandteile eines Restes R reicher als die oben erwähnten Ketone, tragen diesen Rest *para*-ständig zur Gruppe $(R)_2CH.CO$ und entsprechen demnach der Formel $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH.CO. \\ \diagdown \\ R \end{matrix} \langle \bigcirc \rangle .R$ (II): denn sie lassen sich zur Terephthalsäure abbauen. Ihre Bildung kann wohl kaum anders interpretiert werden, als daß aus I mit $AlCl_3$ RCl herausgelöst wird, mit noch unangegriffenem Benzol $C_6H_5.R$ bildet und dieses sich mit noch unverbrauchtem Säurechlorid $(R)_2CH.COCl$ zu II umsetzt.

Im Mittelpunkt der neuen Umformung steht also offenbar der Abbau eines Ketons I mit Hilfe von Aluminiumchlorid, und unsere erste Frage war, welchen Gesetzen folgt sie. Wir hatten die erste Feststellung am Chlorid der Di-*n*-decylelessigsäure gemacht, die zu $(C_{10}H_{21})_2CH.CO.C_6H_5.C_{10}H_{21}$ führte; an die Decylverbindung schloß sich die Diheptylessigsäure an, aus deren Chlorid das Keton $(C_7H_{15})_2CH.CO.C_6H_5.C_7H_{15}$ hervorging, und die Diisomylessigsäure, die das Keton $(C_5H_{11})_2CH.CO.C_6H_5.C_5H_{11}$ lieferte. Wir übersprangen bei den weiteren Versuchen die Dibutyl-, Dipropyl- und Diäthylelessigsäure und stellten bei der Dimethylelessigsäure (Isobuttersäure) $(CH_3)_2CH.CO_2H$ fest, daß ein im Kern methyliertes Isobutyrylketon neben $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_5$ nicht gebildet wird. Der Befund ist auf den ersten Blick überraschend, findet aber seine Parallele in früheren Beobachtungen, wonach am Benzol befindliche Äthyl- und Isopropylgruppen mit $AlCl_3$ leichter

als Methylgruppen abgesprengt werden¹⁾. Daß nun die Abspaltbarkeit des Methyls in der Tat eine geringere als die höherer Reste ist, konnte in Bestätigung des Befundes mit dem Isobutylelessigsäurederivat, am Beispiel der Methyl-isoamylelessigsäure festgestellt werden: ihr Chlorid liefert mit Benzol nicht das im Kern methylierte, sondern das amylierte Keton $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$.

Mit dieser Feststellung dürfte ein Gebiet erschlossen sein, auf dem sich noch manche Frucht wird ernten lassen: es wird nicht allzuschwer sein, durch systematische Kombination zweier verschiedener Alkylreste in einer Säure $(\text{R})_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Schritt für Schritt die relative Leichtigkeit zu ermitteln, mit der jeder durch AlCl_3 abgelöst wird und so ihre relative Bindungsfestigkeit am C bei der AlCl_3 -Reaktion genau so zu ermitteln, wie dies z. B. für die Bindungsfestigkeit der Alkylreste am N bei der Bromcyan-Reaktion gesehen ist.

Die Frage nun, woher es kommt, daß gerade die Gruppierung $(\text{R})_2\text{CH}$ — in $(\text{R})_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (I) dem Angriff durch AlCl_3 anheimfällt, läßt sich im Augenblick noch ebensowenig beantworten wie die Frage nach dem eigentlichen Mechanismus der Reaktion. Was wir zunächst festgestellt haben, das ist, daß die Verzweigung der Kohlenstoffkette des Säuremoleküls sich benachbart zu CO befinden muß: denn geht man vom Chlorid der Diisoamylelessigsäure zum Chlorid der β, β' -Diisoamylpropionsäure $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ über, so wird außer dem Keton $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ kaum etwas gebildet. Die Bindung von $\text{R}-\text{CH} \cdot \text{CO}$ erscheint also schwächer als die Bindung $\text{R}-\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, aber genau feststellen läßt sich die Angelegenheit noch nicht, und ebenso haben wir noch nicht ermittelt, ob die in den Kern wandernden Reste R den ursprünglichen Bau haben oder isomerisiert sind: das letztere würde auf die Möglichkeit hinweisen, daß sie primär als Olefine abgelöst werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzung mit AlCl_3 führten wir in allen Fällen so durch, daß wir 1 Mol. Säurechlorid mit 5 Mol. Benzol vermischten, auf 0° abkühlten, 1 Mol. feingepulvertes AlCl_3 zfügten, 2 Stdn. in Eis, 12 Stdn. bei Raumtemperatur und 6 Stdn. auf schwach siedendem Wasserbad stehen ließen, nach Zusatz von Ejswasser das Benzol mit Wasserdampf abdestillierten, das Reaktionsprodukt in Äther aufnahmen und sorgfältig fraktionierten.

Didecylelessigsäure: Der bereits bekannte *n*-Decylmalonester setzt sich in alkoholischer Lösung mit Decylbromid zu 75% zum Didecylmalonester um: dieser destilliert nach einem Vorlauf unter 0.2 mm bei 196—198° als farblose Flüssigkeit.

0,0301 g Sbst.: 0,810 g CO_2 , 0,0312 g H_2O .

Ber. C 73,64, H 11,82. Gef. C 73,39, H 11,62.

Die zugehörige, durch alkalische Verseifung entstehende Malonsäure, die wir als dickes Öl erhielten, ließ sich durch einmaliges Überdestillieren (Sdp._{0.2} 197—200°) decarboxylieren. Die Monocarbonsäure, die mit der

¹⁾ Vergl. z. B. Anschütz, A. **235**, 191 [1886] und Schorger, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2671 [1917]. (Vergleich von Methyl und Isopropyl.)

Behensäure $C_{21}H_{43}.CO_2H$ isomer ist, erstarrte sehr bald, schmolz bei 54° und lieferte schwer lösliche Alkalisalze.

0.0329 g Sbst.: 0.0926 g CO_2 , 0.0372 g H_2O .

$C_{22}H_{44}O_2$. Ber. C 76.65, H 12.94. Gef. C 76.76, H 12.65.

Der Methylester siedete bei $218-222^{\circ}$ (13 mm) krystallisierte leicht und zeigte den Schmp. 26° (Ber. C 77.96, H 12.99. Gef. C 77.90, H 12.91), das flüssige farblose Säurechlorid, das wir durch 3-stdg. Erwärmen mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid auf dem Wasserbade erhielten, zeigte den Sdp.₁₂ $240-242^{\circ}$.

Von dem bei der $AlCl_3$ -Umsetzung mit Benzol entstandenen Reaktionsprodukt, in dem nur wenig Didecyllessigsäure enthalten war, gingen unter 0.3 mm über 60% von $190-250^{\circ}$ über (A), dann folgte ein 20% betragender Teil bis über 300° (B), und es hinterblieb in geringer Menge ein dickes rotes Öl.

Aus A läßt sich durch fraktionierte Destillation die Ausgangssäure abtrennen, dann folgt als Hauptprodukt das Keton $(C_{10}H_{21})_2CH.CO.C_6H_5$, das im wesentlichen bei $218-220^{\circ}$ (0.3 mm) als gelbes Öl destilliert.

0.0327 g Sbst.: 0.1009 g CO_2 , 0.0352 g H_2O .

$C_{28}H_{48}O$. Ber. C 84.00, H 12.00. Gef. C 84.17, H 12.16.

Es liefert keine krystallisationsfreudigen Derivate, läßt sich aber in Dekalin-Lösung mit $Ni + H_2$ bei $150-200^{\circ}$ leicht zum Cyclohexankohlenwasserstoff $(C_{10}H_{21})_2CH.CH_2.C_6H_5$ reduzieren. Dieser ist farblos, zeigt die Dichte d_4^{18} 0.8571 und siedet bei $218-222^{\circ}$ (0.7 mm).

$C_{28}H_{48}$. Ber. C 85.63, H 14.37. Gef. C 85.34, H 14.08.

B stellt wie A ein dickes rötliches Öl dar und siedet beim Redestillieren hauptsächlich unter 0.3 mm bei $290-300^{\circ}$.

0.0303 g Sbst.: 0.0936 g CO_2 , 0.0341 g H_2O .

$C_{38}H_{68}O$. Ber. C 84.44, H 12.60. Gef. C 84.25, H 12.61.

Auch hier konnten Ketoderivate in krystallisierter Form nicht gefaßt werden. Oxydation mit 20-proz. HNO_3 im Rohr bei 180° lieferte eine farblose Krystallmasse, die sich als Terephthalsäure erwies.

Diheptylessigsäure: Diese von Jourdan²⁾ mit Hilfe von Acetessigester gewonnene Säure haben wir bequemer über den Diheptylmalonester (Sdp.₁₃ 200°) erhalten. Die leicht krystallisierende Säure (Schmp. 28°) siedet auch bei 200° (13 mm), ihr Chlorid bei $178-180^{\circ}$ (14 mm).

Das mit Benzol und $AlCl_3$ entstehende Produkt zerlegten wir in 2 Teile: 1) 190° bis etwa 240° (14 mm) (etwa $\frac{4}{5}$) und 2) 240° bis gegen 300° (0.3 mm) (etwa $\frac{1}{5}$). Im Kolben verblieb ein etwa der Fraktion 2 gleicher harziger Rückstand. Aus Fraktion 1 ließ sich durch Redestillieren die Hauptmenge als bei $224-228^{\circ}$ (12 mm) siedendes Keton $(C_7H_{15})_2CH.CO.C_6H_5$ — hellgelbes, nicht krystallisierendes Öl — isolieren.

0.0322 g Sbst.: 0.0982 g CO_2 , 0.0326 g H_2O .

$C_{22}H_{36}O$. Ber. C 83.54, H 11.40. Gef. C 83.16, H 11.59.

Wir haben es durch wiederholte Behandlung nach Clemmensen — die Reduktion der Carboxylgruppe findet ziemlich schwer statt — in den Kohlenwasserstoff $(C_7H_{15})_2CH.CH_2.C_6H_5$ verwandelt, der unter 14 mm als farblose Flüssigkeit bei $203-205^{\circ}$ destillierte.

$C_{22}H_{38}$. Ber. C 87.41, H 12.59. Gef. C 87.08, H 12.29.

²⁾ A. 200, 116 1879].

Fraktion 2 gestattet, die Hauptmenge als recht einheitlich bei 270—274° (0.5 mm) siedendes Öl zu erfassen. Es besitzt die Zusammensetzung des heptylierten Ketons: $(C_7H_{15})_2CH.CO.C_6H_4.C_7H_{15}$.

0.0346 g Sbst.: 0.1070 g CO_2 , 0.0382 g H_2O .

$C_{25}H_{40}O$. Ber. C 84.06, H 12.08. Gef. C 84.34, H 12.35.

Krystallisiert nicht und liefert mit verd. HNO_3 im Rohr Terephthalsäure.

Diisoamylessigsäure: Diese Säure gibt, wenn man ihr Chlorid (Sdp.₁₂ 106°) mit Benzol umsetzt, prozentual weniger niedriger siedendes, im Benzolkeren nicht alkyliertes Keton, als dies in der Diheptyl- und Didecylreihe der Fall ist, dagegen mehr vom Amylderivat. Man destilliert das Reaktionsprodukt so, daß man als erste Fraktion den Teil 155° bis gegen 200° (Hauptmenge bis 170°) unter 12 mm auffängt, dann erniedrigt man den Druck und sammelt als zweite Fraktion das unter 0.2 mm im wesentlichen bei 200—225° Übergehende.

Das Keton $(C_5H_{11})_2CH.CO.C_6H_5$ verflüchtigt sich beim nochmaligen Fraktionieren im wesentlichen bei 172—176° (12 mm).

0.0297 g Sbst.: 0.0915 g CO_2 , 0.0278 g H_2O .

$C_{18}H_{28}O$. Ber. C 84.01, H 10.83. Gef. C 84.02, H 10.47.

Es liefert keine gut krystallisierenden Derivate. Die Clemmensen-Reduktion, die auch energisch durchgeführt werden muß, ergibt den Kohlenwasserstoff $(C_5H_{11})_2CH.CH_2.C_6H_5$ als farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 145—150°.

0.0306 g Sbst.: 0.0980 CO_2 , 0.0328 H_2O .

$C_{18}H_{30}$. Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.35, H 12.00.

Das in der Fraktion 2 enthaltene amylierte Keton $(C_5H_{11})_2CH.CO.C_6H_4.C_5H_{11}$ geht beim nochmaligen Fraktionieren in der Hauptsache bei 216—218° (0.3 mm) als rotgelbes Öl über.

0.0302 g Sbst.: 0.0931 g CO_2 , 0.0303 g H_2O .

$C_{23}H_{38}O$. Ber. C 83.64, H 11.52. Gef. C 84.08, H 11.21.

Aus 100 g Diamylessigsäurechlorid kann man davon etwa 15 g in reiner Form isolieren.

Isobuttersäurechlorid führte uns zu einem Reaktionsprodukt, das nach dem Abdestillieren des Benzols bei 210—230° so gut wie ohne Rückstand siedete. Die Analyse ließ keine sichere Entscheidung zu, ob hier dem Isobutyrophenon die *p*-Methylverbindung beigemischt war, wenn auch die Zahlen sehr stark gegen eine solche Beimischung sprachen.

0.0321 g Sbst.: 0.0953 g CO_2 , 0.0230 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.11.

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.48, H 8.04. Gef. C 80.96, H 8.02.

Wir destillierten daher alles bis 225° Siedende ab (der Siedepunkt des Isobutyrophenons liegt bei 222°, der der Methylverbindung bei 243°) und unterwarfen den kleinen bis 230° übergegangenen Rückstand, der eine sehr ähnliche Zusammensetzung besaß (0.0340 g Sbst.: 0.1011 g CO_2 , 0.0247 g H_2O . Gef. C 81.11, H 8.14), der Oxydation mit HNO_3 im Rohr. Der klare Rohrinhalt zeigte keine Anwesenheit von Terephthalsäure, so daß wir die Bildung einer nennenswerten Menge des methylierten Isobutyrophenons nicht anzunehmen vermögen.

Methyl-isoamyl-essigsäure: Diese, ebenso wie ihr Chlorid gut bekannte Säure, lieferte uns mit Benzol ein Umsetzungsprodukt, von dem der Hauptteil (A) bei 150—155° (14 mm), ein etwa ein Viertel so großer Teil (B) bei 0.2 mm unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes von 180° bis über 210° destillierte. Der Siedepunkt von A, das ein gelbliches Keton darstellt, stellte sich beim Redestillieren auf 152—154° (16 mm) ein, und die Verbindung erwies sich als das reine Methyl-isoamyl-Acetophenon, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.0322 g Subst.: 0.0974 g CO_2 , 0.0281 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 82.35, H 9.80. Gef. C 82.55, H 9.80.

B ging im wesentlichen bei 180—220° (0.2 mm) über, und dieser Siedepunkt zeigte bereits, daß es sich hier im wesentlichen um das Amyl- und nicht um das Methylderivat von A handelte. Die Analyse wies allerdings darauf hin, daß der Verbindung noch eine kleine Verunreinigung anhaftete.

0.0305 g Subst.: 0.0938 g CO_2 , 0.0249 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}$. Ber. C 83.21, H 10.95. Gef. C 83.87, H 9.13.

β, β' -Diisoamylpropionsäure: β, β' -Diisoamyläthylbromid (C_5H_{11})₂CH·CH₂Br, das kürzlich von dem einen von uns und P. Kurtz beschrieben worden ist³⁾, liefert mit KCN quantitativ das Nitril (C_5H_{11})₂CH·CH₂·CN als farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 126°. Bei kurzem Erwärmen mit alkoholisch-wäßrigem Alkali auf dem Wasserbade wird es im wesentlichen zum zugehörigen Amid verseift, das mit Wasser fest ausfällt und aus verd. Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 91° herauskommt. Energischere Verseifung führt zur Säure, die unter 11 mm bei 161—163° siedet und auch bei der Abkühlung flüssig bleibt.

Setzt man ihr unter 13 mm bei 120—125° siedendes Chlorid mit Benzol um, so resultiert als fast alleiniges Produkt der Reaktion ein Öl (A), das unter 14 mm von etwa 200° bis 220° siedet, beim Redestillieren sich im wesentlichen bei 190—195° (13 mm) verflüchtigt und das erwartete Keton (C_5H_{11})₂CH·CH₂·CO·C₆H₅ darstellt.

0.0309 g Subst.: 0.0939 g CO_2 , 0.0304 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$. Ber. C 83.21, H 10.95. Gef. C 82.88, H 11.01.

Im Rückstand von A hinterbleibt in sehr geringer Menge ein dickes Öl, das unter 0.2 mm in weiten Grenzen — von 160° bis gegen 240° — destilliert und dessen sowohl niedriger als auch höher siedende Teile sich in der Zusammensetzung nicht unerheblich von einem Amylderivat des Ketons A unterscheiden. Auch die Oxydation mit HNO_3 lieferte nur eine Spur einer Säure, die ihrem hohem Schmelzpunkt nach vielleicht als Terephthalsäure anzusprechen wäre. Es scheint demnach, als handelte es sich hier um ein geringes, auf anderem Wege entstandenes Nebenprodukt der Friedel-Craftsschen Reaktion.

³⁾ B. 70, 1224 [1937].