

HANS BEYER, ULRICH HESS und HORST FRÖHLICH<sup>1)</sup>

Über die Friedel-Crafts-Reaktion der Lactone, V<sup>2)</sup>

## Die Umsetzung von $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton mit Benzol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 16. Februar 1962)

Die Friedel-Crafts-Reaktion des  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons mit Benzol und Aluminiumchlorid führt über das [ $\gamma$ , $\delta$ -Dichlor-*n*-butyl]-methyl-*keton* zum [ $\gamma$ , $\delta$ -Diphenyl-*n*-butyl]-methyl-*keton* und unter Spaltung von C—C-Bindungen zu Aceton, Acetophenon und Methyl- $[\alpha$ -phenyl-äthyl]-*keton*.

In der IV. Mitteil.<sup>2)</sup> haben wir über die Friedel-Crafts-Reaktion des  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons berichtet. Die hierbei beobachteten Spaltungen von C—C-Bindungen der Lactonmolekel veranlaßten uns, die Untersuchung mit  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton<sup>3)</sup>, die im Jahre 1941 unterbrochen werden mußte, erneut aufzunehmen.

Bei der Reaktion von  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton mit 1.3 Äquivalenten Aluminiumchlorid in Benzol konnten wir außer dem früher<sup>3)</sup> isolierten [ $\gamma$ , $\delta$ -Diphenyl-*n*-butyl]-methyl-*keton* (V) als weitere Spaltprodukte Aceton (I), Acetophenon (II), Methyl- $[\alpha$ -phenyl-äthyl]-*keton* (III)<sup>4)</sup> und [ $\gamma$ , $\delta$ -Dichlor-*n*-butyl]-methyl-*keton* (IV) isolieren. I—V wurden als Semicarbazone oder 2.4-Dinitro-phenylhydrazone charakterisiert. Der Strukturbeweis für das bisher unbekanntes Keton IV ließ sich durch Spaltung des  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons mit 20-proz. Salzsäure führen<sup>5)</sup>.

Der Reaktionsverlauf zu V ist so zu deuten, daß der durch O-Alkyl-Spaltung sich bildende Aluminiumchlorid-Komplex A in  $\gamma$ -Stellung ein Chlor-Anion aufnimmt und unter gleichzeitiger Decarboxylierung in IV übergeht. Aus diesem entsteht dann mit 2 Molekeln Benzol V. Allerdings konnte IV nur in einem Fall in 12-proz. Ausbeute isoliert werden, da die Reaktion meist sofort weiter zu V abläuft.

Eine weitere Möglichkeit zur Alkylierung besteht darin, daß sich A bei gleichzeitiger Decarboxylierung und Verschiebung der positiven Ladung in die  $\alpha$ -Stellung isomerisiert und nach Reaktion mit einer Benzolmolekel eine Spaltung an der  $\beta$ , $\gamma$ -Kohlenstoffbindung zu III erleidet. Der hierzu erforderliche Wasserstoff entstammt Dehydrierungsvorgängen, die bei Friedel-Crafts-Reaktionen cyclischer Kohlenwasserstoffe mehrfach beobachtet wurden<sup>6)</sup>.

Bei der Bildung von I handelt es sich um eine reduktive Cracking der Kohlenstoffkette, die analog wie beim  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton verläuft. Außerdem

<sup>1)</sup> Vgl. H. FRÖHLICH, Diplomarb., Univ. Greifswald 1960.

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: H. BEYER und U. HESS, Chem. Ber. **94**, 1717 [1961].

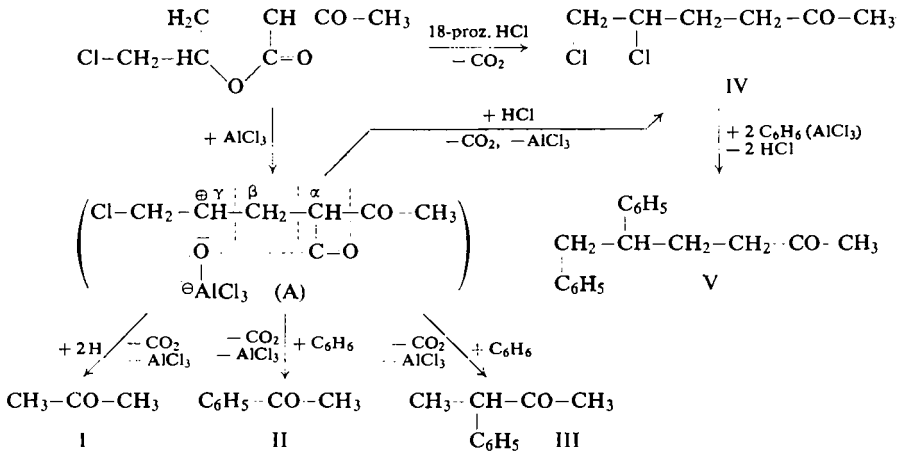
<sup>3)</sup> H. BEYER und H. SCHULTE, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 98 [1941].

<sup>4)</sup> E. M. SCHULTZ, J. B. BICKING, S. MICKEY und F. S. CROSSLEY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1072 [1953]; E. M. SCHULTZ und J. B. BICKING, ebenda **75**, 1128 [1953].

<sup>5)</sup> Vgl. H. THIELE, Diplomarb., Univ. Greifswald 1958.

<sup>6)</sup> C. A. THOMAS, Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry, S. 648 ff., Reinhold Publ. Corp., New York 1941.

findet eine Abspaltung der Acetylgruppe statt, die anschließend mit einer Benzolmolekel zu II reagiert.



Die Bildung von  $\alpha$ -Tetralonen, wie sie beim  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton durch intramolekulare Alkylierung des in der Molekel vorhandenen Phenylkerns auftritt, kann beim  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton nicht stattfinden. Aber auch die mögliche Entstehung eines 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-Derivats<sup>2)</sup> wurde hier nicht beobachtet. Dafür treten Spaltungen in den Vordergrund, die im Gegensatz zum  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton nicht nur an der Carboxylgruppe und zwischen der  $\alpha$ , $\beta$ -Kohlenstoffbindung erfolgen, sondern auch an der Acylgruppe und zwischen den  $\beta$ , $\gamma$ -C-Atomen.

Die bei den reduktiven Spaltungen auftretenden Kohlenwasserstoffe bzw. deren Halogen-derivate, wie sie beim  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton<sup>2)</sup> isoliert wurden, fallen hier nur als ein schwach halogenhaltiges Kohlenwasserstoff-Gemisch an, dessen Trennung nicht erreicht werden konnte.

Auf Grund der relativ kurzen Reaktionsdauer wurden stets geringe Mengen Ausgangsprodukt zurückgewonnen. Bei längeren Versuchszeiten wie auch bei Einsatz größerer Katalysatormengen treten im Reaktionsgemisch starke Verharzungen ein.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Die Friedel-Crafts-Reaktion des $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolactons mit Benzol<sup>7)</sup>

53.3 g wasserfreies, gepulvertes Aluminiumchlorid (0.4 Mol) werden in 400 ccm absol. Benzol suspendiert und mit 52.9 g (0.3 Mol)  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton<sup>8)</sup> in 100 ccm wasserfreiem Benzol versetzt. Das Gemisch wird 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt, wobei Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd entweichen. Die dunkelbraune Lösung gießt man nach dem Abkühlen in 600 ccm 10-proz. Salzsäure von 0° und trennt die wäbr. von der benzolischen Phase. Die wäbr. Schicht wird zweimal mit je 200 ccm Äther extrahiert und die äther. mit der benzolischen Lösung vereinigt. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel nimmt man das zurückbleibende, dunkle Öl in 200 ccm Äther auf, schüttelt mit 150 ccm 2*n* NaOH durch

<sup>7)</sup> Die gefundenen Ausbeuten sind nicht immer voll reproduzierbar und stellen Richtwerte dar.

<sup>8)</sup> W. TRAUBE und E. LEHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1980 [1901]; H. LEUCHS, ebenda **44**, 1507 [1911].

und äthert die alkalische Lösung nochmals mit 100 ccm Äther aus. Die von dem sauren Produkt abgetrennte äther. Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende, rotbraune, fluoreszierende Öl (40.5 g) ergibt bei der Vakuumdestillation bzw. Feinvakuumdestillation folgende Fraktionen:

*Fraktion 1: Acetophenon (II)*, Ausb. 2.7 g (7.5 % d. Th.). Durch erneute Destillation läßt sich eine Flüssigkeit vom Sdp. 202° isolieren, die zu farblosen Blättchen erstarrt, Schmp. 20°,  $n_D^{25}$  1.5342.

*Fraktion 2: Methyl- $[\alpha$ -phenyl-äthyl]-keton (III)*, Ausb. 4.2 g (9.5 % d. Th.). Farblose Flüssigkeit, die mehrfach fraktioniert wird, Sdp.<sub>20</sub> 105–108°,  $n_D^{20}$  1.5092. Sdp.<sup>5)</sup> und Brechungsindex<sup>9)</sup> stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Äthanol/Chloroform (1:1) orangefarbene Nadeln, Schmp. 126° (Lit.<sup>4)</sup>: 125–126°).

*Fraktion 3:  $[\gamma$ . $\delta$ -Dichlor-*n*-butyl]-methyl-keton (IV)*, Ausb. 6 g (12 % d. Th.). a) Farbloses, dünnflüssiges Öl, das nach wiederholter fraktionierter Destillation bei 55°/0.25 Torr siedet.

b) 35.3 g (0.2 Mol)  *$\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton* werden in 300 ccm 18-proz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch extrahiert man mehrfach mit je 100 ccm Äther in der Kälte, wäscht mit 1 *n* NaOH und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Das verbleibende Öl, das sich in organischen Lösungsmitteln löst, siedet bei 53°/0.25 Torr. Ausb. 11.3 g (33 % d. Th.).

$C_6H_{10}Cl_2O$  (169.1) Ber. C 42.63 H 5.96 Cl 41.95 Gef. C 42.53 H 5.97 Cl 41.55

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Äthanol zitronengelbe Stäbchen vom Schmp. 98°.

$C_{12}H_{14}Cl_2N_4O_4$  (349.2) Ber. N 16.05 Gef. N 16.32

*Semicarbazon*: Aus Äthanol/Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 127°.

$C_7H_{13}Cl_2N_3O$  (226.1) Ber. C 37.18 H 5.80 Cl 31.36 N 18.58

Gef. C 37.19 H 5.90 Cl 31.20 N 18.70

*Fraktion 4:  $[\gamma$ . $\delta$ -Diphenyl-*n*-butyl]-methyl-keton (V)<sup>3)</sup>*, Ausb. 9.2 g (12 % d. Th.). Man erhält ein dickflüssiges, gelbes, fluoreszierendes Öl, das nach zweimaligem Destillieren i. Feinvak. bei 153°/0.04 Torr siedet. Sdp.<sub>0.4</sub> 172°.

$C_{18}H_{20}O$  (252.3) Ber. C 85.67 H 7.99 Gef. C 85.83 H 7.87

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus Chloroform/Äthanol (1:1) orangefarbene Blättchen, Schmp. 132°.

$C_{24}H_{24}N_4O_4$  (432.5) Ber. C 66.65 H 5.60 N 12.96 Gef. C 66.68 H 5.69 N 13.14

*Semicarbazon*: Aus wäßr. Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 127°.

$C_{19}H_{23}N_3O$  (309.4) Ber. N 13.58 Gef. N 13.66

*Aceton (I)*: Die bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches zurückbleibende wäßr. Lösung wird destilliert und die bis 100° übergehenden Anteile aufgefangen. Das Destillat wird mit 1.5 g (0.0075 Mol) *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 10 ccm konz. Schwefelsäure und 120 ccm Äthanol versetzt. Der entstehende Niederschlag bildet aus Äthanol gelbe Nadeln. Das *Aceton-2.4-dinitro-phenylhydrazon* schmilzt bei 126° (Lit.<sup>10)</sup>: Schmp. 126°).

*Saure Reaktionsprodukte*: Durch Ansäuern des alkalischen Extraktes der Friedel-Crafts-Reaktion mit 2 *n* HCl erhält man 12.2 g (23 % d. Th.)  *$\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -chlor- $\gamma$ -valerolacton* zurück. Sdp.<sub>2</sub> 133–135°.

<sup>9)</sup> C. M. SUTER und A. W. WESTON, J. Amer. chem. Soc. **64**, 535 [1942].

<sup>10)</sup> G. L. CLARK, W. J. KAYE und T. D. PARKS, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**, 311, 312 [1946].