

Über den Mechanismus der Reaktion von Oxalylbromid mit Aromaten in Abwesenheit von Katalysatoren

Von S. HAUPTMANN und S. HARTIG¹⁾

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Oxalylbromid substituiert aromatische Kohlenwasserstoffe in Abwesenheit von Katalysatoren an den Kohlenstoffatomen, an denen der Index der freien Valenz am höchsten ist. Die Bromwasserstoff-Entwicklung bei der Reaktion gehorcht einer Kinetik II. Ordnung, die Kohlenmonoxyd-Entwicklung gehorcht gegen Ende der Reaktion einer Kinetik I. Ordnung.

Vor einigen Jahren wurde von W. TREIBS und H. ORTTMANN²⁾ erstmals Oxalylbromid als Carboxylierungsmittel angewendet. Es reagiert mit einer Reihe von polarisierten und polarisierbaren organischen Verbindungen zum Teil in guten Ausbeuten, ohne daß eine Anwendung von Katalysatoren erforderlich ist. Sehr stark polarisierte Systeme wie Azulene oder Oxalene sind so reaktionsfähig, daß sie schon bei Zimmertemperatur mit Oxalylbromid unter Bildung von Glyoxylsäurebromiden reagieren³⁾⁴⁾. Bei höheren Temperaturen dagegen entstehen Carbonsäurebromide³⁾⁴⁾. Weniger reaktionsfähige Verbindungen wie Carbonsäurehalogenide, Olefine und Ketone reagieren erst bei höheren Temperaturen mit Oxalylbromid. Es entstehen Carbonsäurehalogenide (Malonsäurehalogenide¹⁾, α , β -ungesättigte Carbonsäurebromide⁴⁾ bzw. β -Ketocarbonsäurebromide⁵⁾).

Aromatische Verbindungen können ebenfalls erst bei höheren Temperaturen mit Oxalylbromid zur Reaktion gebracht werden. Daher sind die Produkte auch hier keine Glyoxylsäurebromide, sondern Carbonsäurebromide. Benzol und Naphthalin reagieren allerdings nicht. Anthracen wird in 9-Stellung, Acenaphthen in 5-Stellung und Pyren in 3-Stellung substituiert⁴⁾.

¹⁾ Diplomarbeit S. HARTIG, Karl-Marx-Universität Leipzig 1962.

²⁾ W. TREIBS u. H. ORTTMANN, Chem. Ber. **91**, 297 (1958).

³⁾ W. TREIBS, Chem. Ber. **92**, 2152 (1959).

⁴⁾ W. TREIBS u. H. ORTTMANN, Chem. Ber. **93**, 545 (1960).

Wir haben weitere polycyclische aromatische Verbindungen mit Oxalylbromid umgesetzt.

9-Methyl-anthracen und 9-Phenyl-anthracen ergeben 9-Methyl- bzw. 9-Phenyl-anthracen-10-carbonsäurebromid. Sie wurden durch Hydrolyse zu den entsprechenden Säuren identifiziert.

Chrysen reagiert selbst bei 130° nur sehr langsam mit Oxalylbromid. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nach Hydrolyse Chrysen-2-carbonsäure isoliert werden.

1,2-Benzanthracen ist reaktionsfähiger als Chrysen. Die Substitution erfolgt in 10-Stellung zu 1,2-Benzanthracen-10-carbonsäurebromid.

Fluoranthren wird bei normalen FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen hauptsächlich in 11-Stellung substituiert⁶⁾. Bei der Behandlung mit Oxalylbromid und anschließender Hydrolyse wird jedoch Fluoranthren-4-carbonsäure erhalten.

Triphenylmethan reagiert schon bei 80° mit Oxalylbromid. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Wasser ergab Triphenylmethan-2,2'-dicarbonsäure.

Die Umsetzung von Xanthen mit Oxalylbromid führt über das Säurebromid zur Xanthen-2,7-dicarbonsäure.

Isochroman und seine Derivate reagieren selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen nicht mit Oxalylbromid.

Betrachtet man die nach der m. o.-Methode berechneten Molekulardiagramme polycyclischer aromatischer Verbindungen⁷⁾, dann ergibt sich, daß die Substitution durch Oxalylbromid immer an den Kohlenstoffatomen erfolgt, an denen der Betrag der freien Valenz am höchsten ist. Aromatische Verbindungen, in denen kein Kohlenstoffatom einen Index der freien Valenz von mindestens 0,456 hat, werden durch Oxalylbromid nicht angegriffen, jedenfalls nicht bei Abwesenheit von Katalysatoren. Damit ist erneut bewiesen, daß die Reaktion von Oxalylbromid mit Aromaten den Charakter einer elektrophilen Substitutionsreaktion hat.

Die Kinetik der „Carboxybromierung“ wurde an Hand der Reaktion von Oxalylbromid mit Anthracen bei 115° ohne Lösungsmittel studiert. Die Mengen der entstehenden Gase (Bromwasserstoff und Kohlenmonoxyd) wurden in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Bromwasserstoff-Konzentrationen ergaben, in die integrierte Gleichung für eine Reaktion II. Ordnung eingesetzt, eine Geschwindigkeitskonstante von $5,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{Min.}^{-1}$.

⁵⁾ W. TREIBS, J. RIEMER u. H. ORTMANN, Chem. Ber. **93**, 551 (1960).

⁶⁾ J. v. BRAUN u. G. MANZ, Liebigs Ann. Chem. **496**, 170 (1932).

⁷⁾ B. PULLMANN u. A. PULLMANN, Les Theories Electroniques de la Chimie Organique, Masson u. Cie, Paris 1952, 586 u. f.

mg^{-1} . Werden die reziproken Bromwasserstoff-Konzentrationen gegen die Zeit aufgetragen, dann erhält man eine Gerade (Abb. 1).

Die Kohlenmonoxyd-Konzentrationen ergaben, in die integrierte Gleichung für eine Reaktion II. Ordnung eingesetzt, keine Konstante. Werden die Logarithmen der Kohlenmonoxyd-Konzentrationen gegen die Zeit aufgetragen, dann ergibt sich gegen Ende der Reaktion eine Gerade (Abb. 2).

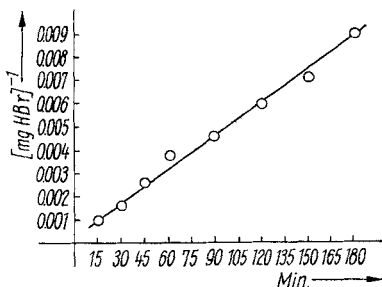


Abb. 1. Kinetik der HBr-Entwicklung

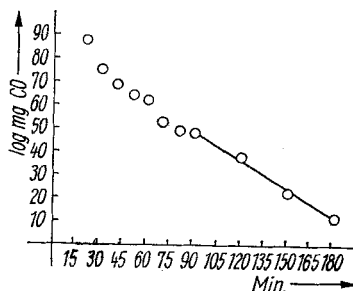
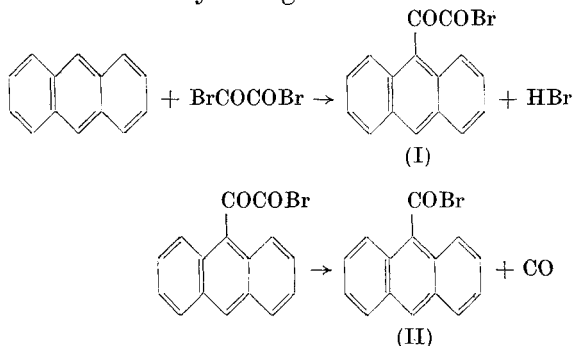


Abb. 2. Kinetik der CO-Entwicklung

Die Kohlenmonoxyd-Entwicklung befolgt also nach etwa 90 Min. eine Kinetik I. Ordnung (Geschwindigkeitskonstante $9,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$). Daraus, daß Bromwasserstoff- und Kohlenmonoxyd-Entwicklung eine unterschiedliche Kinetik aufweisen, folgt im Gegensatz zu der Annahme von W. TREIBS und H. ORTMANN⁴), daß Bromwasserstoff und Kohlenmonoxyd nicht gleichzeitig abgespalten werden. Vielmehr entstehen auch in den Fällen, in denen als Endprodukte Carbonsäurebromide (II) erhalten werden, Glyoxylsäurebromide (I) als echte Zwischenstoffe. Sie unterliegen anschließend einer normalen thermischen Decarboxylierung.



Beschreibung der Versuche

1. Carboxybromierungen aromatischer Verbindungen

Je nach Reaktionsfähigkeit der Verbindung wurde die Reaktion bei tieferer oder höherer Temperatur entweder ohne Lösungsmittel oder in Tetrachlorkohlenstoff- bzw. Dioxan-Lö-

sung durchgeführt. Das Oxalylbromid wurde in einer Portion hinzugefügt. Zur Aufarbeitung empfehlen sich zwei Wege:

a) Aufnahme des Reaktionsgemisches mit Methanol oder Äthanol, Abtrennung des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs und Verseifung des Esters zur entsprechenden Carbonsäure.

b) Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eiswasser und Soda-Lösung. Vom nicht umgesetzten Ausgangsmaterial wird abfiltriert, aus dem Filtrat wird durch Zugabe von Schwefelsäure die Carbonsäure ausgefällt.

Am brauchbarsten ist die erste Methode, weil dabei die Säuren in einem höheren Reinheitsgrad anfallen.

9-Methyl-anthracen-10-carbonsäure

7 g 9-Methyl-anthracen werden zusammen mit 9 g Oxalylbromid 10 Stunden auf 110 bis 115° erhitzt. Die Säure schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 219° (220°⁸⁾).

Ausbeute: 2,5 g = 28% d. Th.

Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ist die Ausbeute wesentlich geringer.

9-Phenyl-anthracen-10-carbonsäure

5 g 9-Phenyl-anthracen werden zusammen mit 7 g Oxalylbromid 10 Stunden auf 110° erhitzt. Die Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 262° (264°⁹⁾).

Ausbeute: 1,5 g = 26% d. Th.

Chrysen-2-carbonsäure

5 g Chrysen werden mit 7 g Oxalylbromid 20 Stunden auf 130° erhitzt. Die Säure wurde gereinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Nitrobenzol, Schmp. 306° (308°¹⁰⁾).

Ausbeute: 0,35 g = 7% d. Th.

Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff oder Dioxan als Lösungsmittel findet keine Umsetzung statt.

1,2-Benzanthracen-10-carbonsäure

4 g 1,2-Benzanthracen werden zusammen mit 5 g Oxalylbromid 15 Stunden auf 120–130° erhitzt. Die Säure wurde gereinigt durch Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 217° (220°¹¹⁾).

Ausbeute: 0,7 g = 15% d. Th.

Fluoranthren-4-carbonsäure

6 g Fluoranthren werden mit 8 g Oxalylbromid 10 Stunden auf 110–120° erhitzt. Die Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig/Tetrachlorkohlenstoff bei 280–282° (281–288°¹²⁾).

Ausbeute: 2,5 g = 34% d. Th.

Bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel ist die Ausbeute geringer.

⁸⁾ B. M. MICHAILOW u. V. P. BRONOWITZKAJA, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 161 (1952).

⁹⁾ C. DUFRAISSE u. L. VELLUZ, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**, 328 (1936).

¹⁰⁾ K. FUNKE u. E. MÜLLER, J. prakt. Chem. **144**, 247 (1936).

¹¹⁾ A. DANSI, Gazz. chim. ital. **67**, 85 (1937).

¹²⁾ N. CAMPBELL u. W. W. EASTON, J. chem. Soc. (London) 1949, 344.

Triphenylmethan-2,2'-dicarbonsäure

8 g Triphenylmethan werden in 25 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zusammen mit 9 g Oxalylbromid 12 Stunden auf 80° erwärmt. Die Säure bildet aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 212° (214°¹³).

Ausbeute: 3 g = 30% d. Th.

Xanthen-2,7-dicarbonsäure

5 g Xanthen werden in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zusammen mit 6 g Oxalylbromid 12 Stunden auf 80° erwärmt. Die Säure wurde gereinigt durch Umkristallisieren aus Eisessig. Sie sublimiert ab 210° und zersetzt sich bei 265°¹⁴).

Ausbeute: 1,8 g = 25% d. Th.

Bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel ist die Ausbeute geringer.

2. Reaktionskinetische Untersuchungen

Kinetik der Bromwasserstoff-Entwicklung

8,9 g Anthracen (0,05 Mole) und 10,8 g Oxalylbromid (0,05 Mole) werden ohne Lösungsmittel auf 115° erhitzt. Der freiwerdende Bromwasserstoff wird mit trockenem Stickstoff in eingestellte Natronlauge gedrückt und zu bestimmten Zeiten die überschüssige Lauge mit Salzsäure zurücktitriert. Nach Umrechnung ergibt sich die Menge des freiwerdenden Bromwasserstoffs in Abhängigkeit von der Zeit.

Kinetik der Kohlenmonoxyd-Entwicklung

4,45 g Anthracen (0,025 Mole) und 5,4 g Oxalylbromid (0,025 Mole) werden ohne Lösungsmittel auf 115° erhitzt. Durch die Mischung wird ein kräftiger Strom trockenen Stickstoffs geleitet. Die Gase werden zuerst durch konzentrierte Natronlauge geleitet, wobei der Bromwasserstoff absorbiert wird. Sie passieren anschließend ein Rohr, in dem das Kohlenmonoxyd durch auf 145° erhitztes Dijodpentoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Der Gasstrom wird dann durch eingestellte Bariumhydroxyd-Lösung gedrückt und zu bestimmten Zeiten die überschüssige Lauge mit Salzsäure zurücktitriert. Nach Umrechnung erhält man die Menge des entwickelten Kohlenmonoxyds in Abhängigkeit von der Zeit.

Allerdings dürften bei diesen Messungen Gasretention und Trägergasgeschwindigkeit einen erheblichen systematischen Fehler verursachen.

¹³) R. WEISS u. J. REICHEL, Mh. Chem. **53/54**, 193 (1929).

¹⁴) C. LIEBERMANN u. M. ZUFFA, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 858 (1911).

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1962.