

Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion

von

Ottokar Halla.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1911.)

In Fortsetzung der Arbeiten Goldschmiedt's und seiner Schüler¹ über isomere *o*-Ketonsäureester wurde mir von Prof. Goldschmiedt der Auftrag erteilt eine neue Ketonsäure durch Kondensation von Xanthon und Phtalsäureanhydrid mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Reaktion herzustellen.

Versuche, die in dieser Richtung unter Benützung verschiedenartiger Lösungsmittel, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Toluol und Xylol, unternommen wurden, führten alle zu einem negativen Resultate. Wenn im nachstehenden dennoch ein kurzer Bericht über diese Versuche erstattet wird, so ist hierfür eine Beobachtung veranlassend, die mit Rücksicht auf die Mitteilung von Heller und Schülke »Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion«² einiges Interesse beansprucht. Die genannten Forscher berichten über Kondensationsprodukte von Phtalsäureanhydrid mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel. Sie konnten zeigen, daß Naphtalin, in Benzol gelöst, mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt phtaloyliert wird und daß im Reaktionsprodukte nur Spuren von Benzoyl-

¹ Berl. Ber., 20, 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904) und 28, 411 (1907).

² Berl. Ber., 41, 3627 (1908).

benzoesäure nachweisbar waren. Da unter sonst gleichen Umständen Benzol und Phtalsäureanhydrid bei Abwesenheit von Naphtalin quantitativ zu Benzoylbenzoesäure kondensiert wird, ziehen Heller und Schülke den Schluß, daß bei obigen Reaktionen Benzol nicht lediglich als Lösungsmittel wirkt, sondern vielmehr als Reaktionsüberträger aufzufassen ist in dem Sinne, daß primär Benzol in Umsetzung tritt und dann aus dem Komplex durch Naphtalin verdrängt wird. Heller und Schülke haben dies Verfahren zum Patente angemeldet.

Bei Durchsicht der Literatur wurde gefunden, daß Benzol als Lösungsmittel bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion schon früher angewendet worden ist. So haben Bistrzycki und Schepper¹ Hemipinsäureanhydrid mit Anisol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Benzol zu Trimethoxybenzoylbenzoesäure kondensieren können; die genannten Forscher unterließen es allerdings, auf das Bemerkenswerte dieser Reaktionen aufmerksam zu machen.

Bei einem Versuche, der in der Absicht unternommen wurde, Xanthon und Phtalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel zu kondensieren, machte ich die Beobachtung, daß das Umsetzungsprodukt neben Benzoylbenzoesäure auch Toluylbenzoesäure enthielt; Xanthon war, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, nicht in Reaktion getreten. Das Entstehen von Toluylbenzoesäure war dem Umstande zuzuschreiben, daß das zu meinen Versuchen verwendete Benzol geringe Mengen Toluol enthielt.

5 g reines Xanthon wurden mit der äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid gemischt, mit zwei Liter trockenem Benzol übergossen und am Wasserbade unter Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In die gut suspendierte Masse wurde in kleinen Portionen 10 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid eingetragen und unter häufigem Durchschütteln mehrere Stunden erwärmt bis die Entwicklung von Salzsäure beendet war. Die Hauptmenge des Benzols wurde abdestilliert und nach dem Erkalten die benzolische Lösung von dem abgeschiedenen Reaktionsprodukte durch Abgießen getrennt. Das Produkt, welches ein

¹ Berl. Ber., 41, 3027 (1908).

harzartiges Aussehen hatte, wurde mit eisgekühltem Wasser und Salzsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag, nach Auswaschen mit Wasser, mit verdünnter Sodalösung digeriert. Die sodaalkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei eine harzige Abscheidung erfolgte, die nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Bei näherer Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde festgestellt, daß dasselbe aus einem Gemisch von Benzoylbenzoesäure und Toluylbenzoesäure bestand. Aus der von dem festen Reaktionsprodukte abgossenen benzolischen Lösung konnten durch Schütteln mit Sodalösung noch geringe Mengen von Benzoyl- und Toluylbenzoesäure gewonnen werden.

Bezüglich des Schmelzpunktes der Toluylbenzoesäure möchte ich noch bemerken, daß die diesbezüglichen Angaben in der Literatur voneinander abweichen. So gibt Friedel-Crafts¹ einen Schmelzpunkt von 146° an, Limpricht,² der die Säure über das Bariumsalz und durch wiederholtes Umkrystallisieren reinigt, findet den Schmelzpunkt bei 139° bis 140°. Auch mir war es nicht möglich, trotz wiederholter fraktionierter Krystallisation aus Toluol einen höheren Schmelzpunkt der Toluylbenzoesäure als 140° zu erreichen, und dürfte vielleicht den Angaben von Friedel-Crafts ein Druckfehler zugrunde liegen.

Das Ergebnis des vorstehenden Versuches veranlaßte mich, die Einwirkung von Lösungen verschiedener Konzentration von Toluol in Benzol auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid näher zu studieren.

Verwendet wurden Lösungen, welche 10, 5, 3, 1 und 0·5% Toluol enthielten, und es zeigte sich, daß in allen Fällen bei Zusatz einer dem Toluol äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen fast ausschließlich Toluylbenzoesäure entstand. Wenn man nach einer Erklärung dieser auffallenden Erscheinung fragt, so drängt sich zunächst die Annahme auf, welche Heller und Schülke bei ihrer Synthese der Naphtoylbenzoesäure gemacht haben. Hiernach

¹ Ann. chim. phys. [6], 14, 447 (1888).

² Liebig's Annalen, 299, 300 (1898).

müßte im ersten Stadium der Reaktion Benzol in den Komplex eintreten und dann in weiterem Verlaufe derselben durch Toluol verdrängt werden. Um für diese Erklärung eine experimentelle Grundlage zu schaffen, wurde Benzoylbenzoesäure mit einem Gemisch von Toluol und Benzol unter Zusatz von Aluminiumchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, in dem Reaktionsprodukte konnte keine Spur Toluybenzoesäure nachgewiesen werden. Ferner wurde Benzol und Phtalsäureanhydrid unter Zusatz von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, das Produkt nach Entfernung des überschüssigen Benzols, das noch geringe Mengen Phtalsäureanhydrid gelöst enthielt, mit einer Mischung von Toluol und Benzol unter neuerlichem Zusatz von Aluminiumchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, aber auch in diesem Falle konnte beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes in der gewohnten Weise keine Spur von Toluybenzoesäure aufgefunden werden. Die Annahme, daß Toluybenzoesäure aus Benzoylbenzoesäure, beziehungsweise der Aluminium enthaltenden komplexen Verbindung durch Verdrängung entstehen könnte, muß demnach fallen gelassen werden.

Die Bildung der Toluybenzoesäure erfolgt demnach primär auch bei Gegenwart eines großen Überschusses von Benzol und findet in der leichteren Substituierbarkeit des alkylierten Benzolkernes ihre Erklärung. Damit im Zusammenhang steht wohl auch die orientierende Wirkung, welche Alkylgruppen auf den Eintritt von Substituenten in den Benzolkern ausüben.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem sehr verehrten Herrn Lehrer, Prof. Goldschmiedt, für die Anleitung und Unterstützung meinen Dank auszusprechen, so wie ich auch Prof. Kirpal für die werktätige Hilfe zu Dank verpflichtet bin.
