

Über Propanal-2-Methyl-2-Brom.

II. Mitteilung.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Crafts'schen Reaktion

von

Adolf Franke und Artur Klein.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

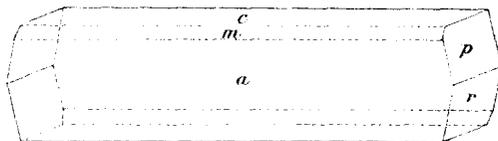
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

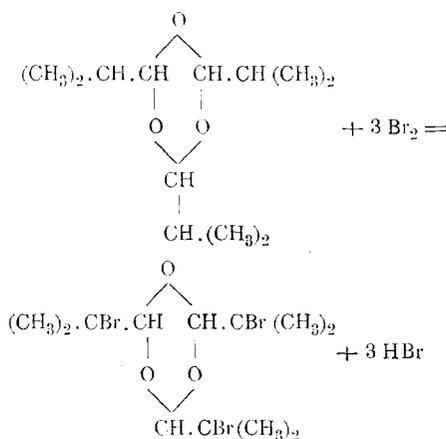
In einer früheren Mitteilung¹ hat der eine von uns gezeigt, daß polymerer Isobutyraldehyd sich glatt in polymeren Monobromisobutyraldehyd (Propanal-2-Methyl-2-Brom)² überführen läßt.

¹ A. Franke, Monatshefte für Chemie, 21, 205 (1900).

² Der polymere Monobromisobutyraldehyd läßt sich aus seiner alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Herr Dr. Großpietsch hat die Krystalle gemessen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken.



$a = 100$	monoklin,
$c = 001$	Achsenverhältnis
$m = 101$	$2 \cdot 6 : 1 : 4 \cdot 9,$
$p = 011$	$\beta = 90^\circ 7'.$
$r = 01\bar{1}$	



Aus dem polymeren Bromaldehyd kann man durch Erhitzen den monomeren Bromaldehyd in fast quantitativer Ausbeute und völlig rein erhalten.¹

Es lag der Gedanke nahe, den polymeren Bromaldehyd, in welchem die Aldehydgruppen festgelegt sind, zu synthetischen Reaktionen zu verwenden, wobei man erwarten konnte, daß nur die Bromatome in Reaktion treten werden. Alle diesbezüglichen Versuche blieben aber erfolglos, da die Bromatome außerordentlich fest gebunden sind.

So erhielten wir den Parabromaldehyd bei der Einwirkung von metallischem Natrium in ätherischer Lösung, bei der Einwirkung von metallischem Magnesium in ätherischer Lösung, beim Erhitzen mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° und beim Erhitzen mit gepulvertem Cyankalium auf 100° unverändert zurück.

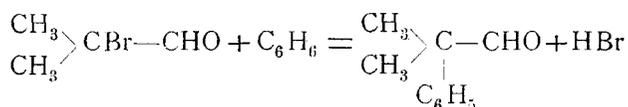
Nur in solchen Fällen, wo durch höhere Temperaturen oder durch Säure Entpolymerisation eingetreten war, fand Reaktion statt, was in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen steht,² welche gezeigt haben, daß im monomeren Aldehyd das Bromatom außerordentlich beweglich ist. Dann aber trat auch die Aldehydgruppe in Reaktion, was wir eben durch Anwendung von polymerem Aldehyd hatten vermeiden wollen.

¹ l. c.

² Monatshefte für Chemie, 21, 205 f.

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Bromisobutyraldehyd.

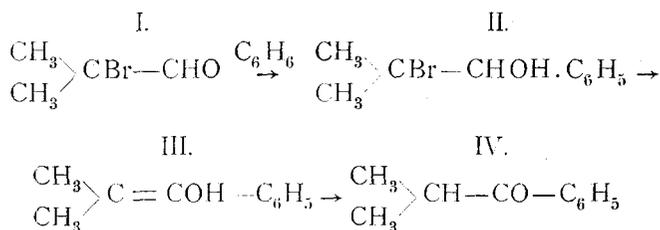
Wir erhielten bei der Friedel-Crafts'schen Synthese, wie zu erwarten war, einen Körper $C_{10}H_{12}O$, und zwar in recht guter Ausbeute, den wir entsprechend der Reaktionsgleichung



für einen Aldehyd hielten.

Tatsächlich gab die Substanz ein Oxim und bei der Reduktion mit Natriumamalgam einen Alkohol $C_{10}H_{14}O$. Die Eigenschaften des Oxims aber und das Verhalten des Körpers gegen Oxydationsmittel stimmten mit der Annahme, daß ein Aldehyd vorliege, nicht überein. Der Körper erwies sich vielmehr als ein Keton, und zwar als das Phenylisopropylketon.

Die Entstehung dieses Ketons kann man sich vielleicht in der folgenden Weise erklären. Zunächst lagert sich das Benzol an den Bromaldehyd unter Bildung des sekundären Alkohols an¹ (II). Dieser spaltet dann Bromwasserstoff ab, wobei sich ein ungesättigter tertiärer Alkohol bildet (III), der sich nach der Erlenmeyer'schen Regel in das Phenylisopropylketon umlagert.



50 g Parabromisobutyraldehyd wurden mit 150 g Benzol, 100 g Schwefelkohlenstoff und 100 g Aluminiumchlorid zusammengebracht, wobei fast augenblicklich lebhafte Reaktion

¹ Dabei kann man ein Zwischenprodukt annehmen, welches durch Anlagerung von HCl an die Aldehydgruppe entsteht $\text{—C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array}$. Dieses könnte dann mit Benzol und Aluminiumchlorid den sekundären Alkohol (II.) liefern.

unter stürmischer Bromwasserstoff-, beziehungsweise Chlorwasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Braunfärbung des Reaktionsgemisches eintrat. Zur Vollendung der Reaktion wurde durch 3 bis 4 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestilliert und der noch warme Rückstand vorsichtig in einen geräumigen Kolben gegossen, der mit Eisstückchen versetztes Wasser enthielt. Nun wurde Wasserdampf durchgeleitet, so lange noch Öl überging. Hierauf wurde dasselbe ausgeäthert, über Calciumchlorid getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Siedepunkt 216 bis 218°. Die Ausbeute betrug 70% der berechneten Menge. Das Keton ist mit dem von Popow¹ dargestellten identisch, welches er durch Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und benzoesaurem Calcium erhalten hat, ebenso mit dem von Schmidt² aus Benzol, Aluminiumchlorid und Isobutyrylchlorid dargestellten und mit dem von Reik³ bei der Oxydation von α -Phenyl- β , β -Dimethyltrimethylenglykol erhaltenen.

Die Eigenschaften der Substanz und der Siedepunkt von 217° stimmen mit den Angaben der genannten Forscher überein.

Bei der Oxydation erhält man Essigsäure und Benzoesäure, also dieselben Produkte, wie die von Schmidt⁴ und Reik⁵ angegebenen. Mit dem Reagens von Tollens gibt das Phenylisopropylketon in der Wärme eine Ausscheidung von metallischem Silber.

- I. 0·1410 g Substanz gaben 0·4193 g Kohlensäure und 0·1010 g Wasser.
 II. 0·2266 g Substanz gaben 0·6726 g Kohlensäure und 0·1627 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
	I.	II.	
C.....	81·10	80·95	81·08
H.....	8·02	8·04	8·11

¹ Berl. Ber., 6, 1255.

² Berl. Ber., 22, 3250.

³ Monatshefte für Chemie, 18, 600.

⁴ A. a. O.

⁵ A. a. O.

Molekulargewichtsbestimmung.¹

- I. 17·4 *mg* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 123 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).
 II. 19·6 *mg* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 141 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Molekulargewicht:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{10}H_{12}O$
149	147·3	148

Reduktion des Isopropylphenylketons.

10 *g* Keton wurden in wässrigalkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Natriumamalgam (3%) versetzt. Durch zeitweiligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die Hauptmenge des freien Alkalis abgestumpft, so daß das Gemisch bei schwach alkalischer Reaktion erhalten wurde. Schließlich wurde das gebildete Carbinol mit Äther aufgenommen und die Lösung über geschmolzener Pottasche getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers und Alkohols erhaltene Rückstand geht bei gewöhnlichem Druck von 222 bis 224° konstant über.

- I. 0·1453 *g* Substanz gaben 0·4279 *g* Kohlensäure und 0·1200 *g* Wasser.
 II. 0·1846 *g* Substanz gaben 0·5417 *g* Kohlensäure und 0·1544 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{14}O$
C	80·32	80·03	80·00
H	9·24	9·36	9·33

Molekulargewichtsbestimmung.

24·7 *mg* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 169 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

¹ Diese und die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen sind nach der Methode von Bleier und Kohn ausgeführt worden. Monatshefte für Chemie, 20, 909 f.

Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$
155	150

Während wir den Siedepunkt des Carbinols mit 222 bis 224° fanden, geben Claus und Sauer¹ an, daß bei der Reduktion des Ketons ein Pinakon und der entsprechende sekundäre Alkohol entsteht. Den Siedepunkt des letzteren finden sie gegen 300°. Diese Angabe kann kaum richtig sein, wie aus einem Vergleich der Siedepunkte des Acetophenons und Äthylphenylketons mit den entsprechenden Carbinolen hervorgeht:

Siedepunkt des:

Acetophenons 202°	Carbinols . . . 202 bis 204°
Äthylphenylketons .. 218°	Carbinols . . . 219 bis 220°

Es ist nach diesen Analogien zu erwarten, daß der Siedepunkt des Carbinols nur um sehr wenige Grade höher liegt als der des Ketons, was auch mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Ein Zweifel an dem Carbinolcharakter unseres Reduktionsproduktes kann nicht bestehen, da die Substanz durch Darstellung, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ihres Acetylproduktes charakterisiert wurde.

Acetylderivat.

4 g Carbinol wurden mit der zehnfachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids unter Rückfluß 4½ Stunden gekocht. Hierauf wurde im Vakuum zunächst das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert, worauf das Acetat bei einem Druck von 9·5 *mm* konstant von 106 bis 108° überging.

- I. 0·1397 g Substanz gaben 0·3850 g Kohlensäure und 0·1024 g Wasser.
- II. 0·1572 g Substanz gaben 0·4321 g Kohlensäure und 0·1156 g Wasser.

¹ Claus, J. pr., [2] 46, 481: Fußnote.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{16}O_2$
C	75·16	74·96	75·00
H	8·20	8·23	8·33

Molekulargewichtsbestimmung.

25·3 *mg* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 145 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für
	$C_{12}H_{16}O_2$
184·9	192

Oxim des Phenylisopropylketons.

10 *g* Keton wurden mit 10 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 10 *g* Natriumhydroxyd in wässrigalkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde am siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wurde Kohlendioxyd eingeleitet und mit Äther das Oxim ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers und Alkohols geht das Oxim unter einem Druck von 11 *mm* von 135 bis 136° als stark fluoreszierendes dickes Öl über, das nach längerem Stehen in großen Tafeln krystallisiert. Säugt man dieselben vom Öl ab, so krystallisiert aus letzterem wieder ein Teil aus usw. Wir haben den Schmelzpunkt von der aus Petroläther und Ligroin umkrystallisierten Substanz unscharf gegen 75° gefunden. Reik¹ hat denselben von 50 bis 80° angegeben, Rattner² mit 58° und Claus³ mit 61°

- I. 0·1746 *g* Substanz gaben 0·4725 *g* Kohlensäure und 0·1273 *g* Wasser.
 II. 0·1623 *g* Substanz gaben 0·4385 *g* Kohlensäure und 0·1165 *g* Wasser.
 III. 0·1902 *g* Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 14 *cm*³ N bei 20° und 747 *mm* Druck.
 IV. 0·1610 *g* Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 12·2 *cm*³ N bei 24° und 757 *mm* Druck.

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 600.

² Berl. Ber., 20, 506.

³ J. pr., [2] 46, 480.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$
	I.	II.	III.	IV.	
C	73·80	73·68	—	—	73·62
H	8·16	8·03	—	—	7·97
N	—	—	8·4	8·6	8·6

Molekulargewichtsbestimmung.

29·7 *mg* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 188 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$
167·4	163

Acetat des Oxims des Phenylisopropylketons.

4 *g* Oxim wurden durch 9 Stunden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt, hierauf in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und sodann ausgeäthert. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand geht unter einem Druck von ungefähr 10 *mm* von 147 bis 149° als Öl über.

- I. 0·1630 *g* Substanz gaben 0·4187 *g* Kohlensäure und 0·1055 *g* Wasser.
 II. 0·2364 *g* Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 14·4 *cm*³ N bei 22° C. und 750 *mm* Barometerstand.
 III. 0·1703 *g* Substanz gaben, nach Dumas verbrannt, 10·4 *cm*³ N bei 21° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N$
	I.	II.	III.	
C	70·06	—	—	70·02
H	7·24	—	—	7·32
N	—	6·95	6·97	6·83

Molekulargewichtsbestimmung.

30·6 mg Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 159 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

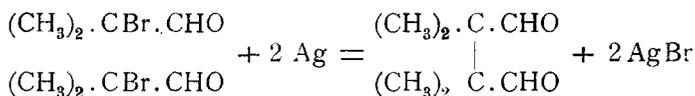
Molekulargewicht:

$\underbrace{\hspace{2cm}}$ Gefunden	Berechnet für $\underbrace{\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}}$
204	205

Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung beweisen, daß das Acetylderivat des Oxims vorliegt.

Einwirkung von molekularem Silber (beziehungsweise Kupfer) auf Propanal-2-Methyl-2-Brom.

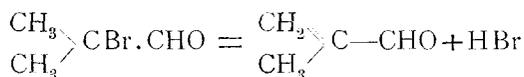
Durch Erhitzen von α -Bromisobuttersäureester mit molekularem Silber konnte V. Meyer neben Trimethylglutarsäureester den Tetramethylbernsteinsäureester erhalten. In analoger Weise hofften wir, von α -Bromisobutyraldehyd ausgehend, nach dem Schema



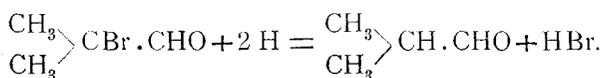
zum Tetramethylbernsteinsäurealdehyd zu kommen.

Die Versuche mit polymerem Bromaldehyd ergaben, wie schon eingangs erwähnt, ein negatives Resultat. Auch nach längerem Erhitzen auf 100° konnte der Paraldehyd zum großen Teil unverändert zurückgewonnen werden. Erst als die Temperatur längere Zeit auf 150° gehalten wurde, fand Einwirkung statt. Da aber der polymere Bromaldehyd beim andauernden Erhitzen auf 150° in den monomeren Aldehyd sich umwandelt, wurde der Versuch von vornherein mit entpolymerisiertem Propanal-2-Methyl-2-Brom ausgeführt. Dabei wurden außer einer flüchtigen Substanz, welche zwischen 60 und 70° destillierte und durch Überführung in das trimolekulare Produkt (Schmelzpunkt 59°) als Isobutyraldehyd erkannt wurde, höher siedende Produkte, die nicht einheitlich übergingen und noch bromhaltig waren, erhalten.

Die Bildung von Propanal-2-Methyl aus Propanal-2-Methyl-2-Brom durch Einwirkung von sorgfältigst getrocknetem molekularem Silber läßt sich wohl nur so erklären, daß aus einem Teil des Bromaldehyds Bromwasserstoff abgespalten wird:



Der Bromwasserstoff setzt sich mit dem Silber um zu Bromsilber und nascentem Wasserstoff, welcher noch vorhandenen Bromaldehyd reduziert:



Ähnlich verliefen Versuche, die mit Kupferpulver ausgeführt wurden. Auch hier wurden höher siedende Produkte erhalten, aus welchen wir einheitliche Substanzen nicht abtrennen konnten.