

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Friedel-Crafts-Reaktion.

Zur Synthese der Naphthoyl-o-benzoesäuren.

Von

A. Eitel und R. Fialla (Wien).

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 10. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Naphthalin und Phthalsäureanhydrid kondensieren sich in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid praktisch quantitativ zu einem Gemisch von α - und β -Naphthoyl-o-benzoesäure (Schmp. 176,5° und 167°). In den älteren Literaturangaben wurde bei dieser *Friedel-Crafts*-Reaktion nur die α -Säure beschrieben. Erst *T. C. Mc Mullen* isolierte aus dem Reaktionsprodukt die β -Säure. Aber auch in vielen späteren Angaben^{2,3,4,5,6} wird nur von der α -Säure berichtet, Über die Zusammensetzung des Isomerengemisches sowie über den Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Gesamtausbeute und auf die Verschiebung des Isomerengleichgewichtes liegen keine genauen und zum Teil einander widersprechende Angaben vor. Von diesen seien die bedeutendsten erwähnt:

Ohne Lösungsmittel wurde obige Reaktion von *Ador* und *Crafts*⁷ und von *W. Müller* (I. G. Farbenind.)⁸ ausgeführt, erstere erhielten bloß 0,54% α -Säure.

¹ J. Amer. chem. Soc. **44**, 2058 (1922).

² *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **22**, 157 (1930).

³ *H. W. Underwood* und *W. L. Walsh*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 940 (1935).

⁴ *R. Weiß* und *J. Koltcs*, Mh. Chem. **65**, 351 (1935).

⁵ *E. H. Johnson*, *V. Weinmayr* und *R. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3289 (1932).

⁶ *E. Galotti* und *P. Galimberti*, Ann. Chim. applic. **22**, 600 (1932).

⁷ Bull. Soc. chim. France (2) **34**, 531 (1880).

⁸ D. R. P. 495447; Chem. Zbl. 1931 I, 1675.

Mit *Schwefelkohlenstoff* arbeiteten mehrere Autoren^{9,10,11,12}, sie erhielten eine Höchstausbau von 36% oder bezeichneten sie als unbefriedigend. Nur *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*² berichteten von 93 bis 97% Ausbeute. Alle diese Autoren konnten aus dem Kondensationsprodukt bloß die α -Säure isolieren, nach *C. Graebe*¹⁰ soll die Bildung einer β -Säure niemals erfolgen.

Mit *Benzol* als Verdünnungsmittel arbeiteten *G. Heller* und *K. Schülke*^{12,13}, sie stellten fest, daß dabei keine Benzoylbenzoesäure entstand, sie erhielten sowohl unter Kühlung als auch bei 80° 95% Naphthoyl-*o*-benzoesäure, ebenso *R. Weiß* und *J. Koltes*;⁴ *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*² gaben 92 bis 97% Gesamtausbeute an. Obige Autoren isolierten ebenfalls bloß die α -Säure, erst *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*¹⁴ sprachen die Vermutung aus, daß eine β -Säure sich namentlich in der Wärme in beträchtlichen Mengen bilden soll. Die Isolierung derselben gelang schließlich *T. C. Mc Mullen*¹ durch fraktionierte Kristallisation, er gewann 70% α -Säure und 20% β -Säure.

o-Dichlorbenzol als Verdünnungsmittel wurde von *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*² als besonders geeignet empfohlen, es soll besonders hohe Ausbeuten (97%) und hohen „Reinheitsgrad“ an α -Säure vermitteln. (Schmp. des Rohprodukts 167 bis 172°.) *E. H. Johnson*, *V. Weinmayr* und *R. Adams*⁵ konnten diesen Befund nicht bestätigen, sie fanden für das Rohprodukt ein Schmelzintervall von 153 bis 165°; die β -Säure wurde von obigen Autoren nicht isoliert.

In *Tetrachloräthan* führten die Kondensation *E. Galotti* und *P. Galimberti*⁶ und *E. de Barry Barnett* und *N. R. Campbell*¹⁵ aus; erstere beschrieben nur die α -Säure, letzteren gelang die Trennung der beiden Säuren über die Ammoniumsalze (Ausbeute an β -Säure 34%). Ebenso führten *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*¹⁶ die Reaktion aus, beschrieben beide Isomere, gaben jedoch an, daß die Trennung äußerst schwierig sei.

Auf Grund dieser Literaturangaben war zu vermuten, daß *o*-Dichlorbenzol besonders in α -Stellung dirigiert und *Tetrachloräthan* in β -Stellung. *Nitrobenzol*, welches in analogen Fällen stark in β -Stellung drängt,¹⁷ war bisher als Verdünnungsmittel nicht angewandt worden.

⁹ *S. Gabriel* und *J. Colman*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 446 (1900).

¹⁰ *C. Graebe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 826 (1896); Liebigs Ann. Chem. **340**, 251 (1905).

¹¹ *G. Goldschmiedt* und *A. Lipschütz*, Mh. Chem. **25**, 1171 (1904).

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3627 (1908).

¹³ D. R. P. 193961; Chem. Zbl. **1908 I**, 1113.

¹⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1420 (1921).

¹⁵ J. chem. Soc. (London) **1935**, 1031.

¹⁶ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1028 (1937).

¹⁷ Vgl. *C. Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 491. Leipzig 1938.

In vorliegender Arbeit wurde daher der Einfluß verschiedener Lösungsmittel und verschiedener Temperaturen sowohl auf die Gesamtausbeute als auch auf die Zusammensetzung des Isomeregemisches untersucht. Um über die letztere Aufschluß zu erhalten, wurden zwei Verfahren angewandt. Die beiden Säuren wurden nach einer *Grignard*-Reaktion isomerenfrei dargestellt^{16, 18, 19} und an Hand definierter Gemische ein Schmelzpunktsdiagramm (s. Abb. 1) erhalten. (Eutektikum bei 43% α -Säure und 136°.) Die nach der *Friedel-Crafts*-Reaktion gewonnenen Rohprodukte zeigten, insbesondere bei Anwendung niedriger Reaktionstemperaturen, eine hinreichende Reinheit (Mol.-Gew. 268 bis 275 gegen 276 ber.), um aus ihren Schmelzpunkten an Hand des Diagramms auf ihre Zusammensetzung zuzuschließen. Mischschmelzpunkte mit eingewogenen Gemischen der Reinsubstanzen im gleichen Verhältnis zeigten höchstens Erniedrigungen von $\frac{1}{2}$ bis 1°.

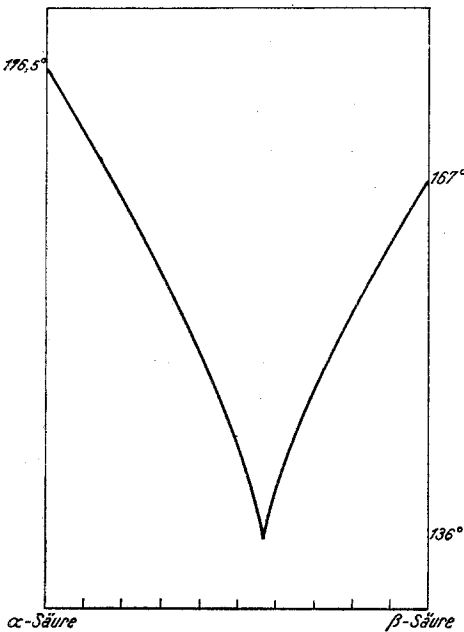


Abb. 1.

Zur raschen annähernden Bestimmung diente eine Farbreaktion. Die α -Säure wird von konz. Schwefelsäure intensiv violett¹¹ und die β -Säure ebenso grün¹⁵ gefärbt. Mischungen der beiden Säuren zeigen Zwischenfarbtöne, die sich von 10 zu 10% deutlich unterscheiden; diese Farbreaktion

wurde insbesondere zur Feststellung des Isomergehaltes weniger reiner Reaktionsprodukte benützt.

Aus den in nebenstehender Tabelle (S. 115) angeführten Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Nur Benzol, *o*-Dichlorbenzol und Tetrachloräthan sind bei dieser *Friedel-Crafts*-Reaktion geeignete Lösungsmittel, um praktisch quantitative Ausbeuten zu erhalten. In Schwefelkohlenstoff gelangt man bei Anwendung von Siedetemperatur zu einer Maximalausbeute von 33%, jedoch von unbefriedigendem Reinheitsgrad. Auch in Nitrobenzol ist die Reaktion stark gehemmt. Höchstaussbeuten (52%) wurden bei 60° erzielt.

¹⁸ Ch. Weizmann, E. Bergmann und F. Bergmann, J. chem. Soc. London 1935, 1367.

¹⁹ L. F. Fieser und E. B. Herschberg, J. Amer. chem. Soc. 62, 49 (1940).

Bei 97° verharzte das Reaktionsprodukt vollständig. Da auch bei 60° beträchtliche Mengen harziger, in Ammoniak unlöslicher Produkte entstanden, wurde ein Versuch bei 40 bis 50° 10 Tage lang durchgeführt; die Ausbeute war jedoch infolge zunehmender Verharzung geringer als bei kürzerer Reaktionsdauer (41 gegen 49%).

Tabelle 1. Versuchsergebnisse.

Versuch	Lösungsmittel	Temp.	Ausbeute (% d. Th.)	Mol.-Gew. (276 theor.)	Schmp. (korr.)	Zusammen- setzung in % α -Säure
1	Benzol	0—20°	87	271	158°	68
2	Benzol	0—20°	91	270	159°	70
3	Benzol	20—80°	91	263	134°	50—60*
4	o-Dichlorbenzol	0—20°	91	272	154°	62
5	Tetrachloräthan	0—20°	93	269	158°	68
6	Tetrachloräthan	20—45°	92	264	144°	60—68*
7, 8	Schwefelkohlenstoff ..	0—20°	15	268	155°	63
9	Schwefelkohlenstoff Merck	0—20°	18	275	155°	63
10	Schwefelkohlenstoff Merck	20—46°	33	285	123°	70—80*
11, 12	Nitrobenzol	20°	28	275	166°	81
13	Nitrobenzol	97°	0	—	—	—
14	Nitrobenzol	40°	49	269	162°	74
15	Nitrobenzol	60°	52	269	161°	73
16	Nitrobenzol (10 Tage).	40—50°	41	270	161°	73

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das stets erhaltene Isomeren-
gemisch ist im allgemeinen gering. Die Angabe vieler Autoren, daß sich
nur die α -Komponente bildet, ist unrichtig. Der Gehalt an α -Säure liegt
zwischen 60 und 70%. Bei den Versuchen in Nitrobenzol (Versuche 11
und 12) und in Schwefelkohlenstoff bei Siedetemperatur wurden aller-
dings etwa 80% α -Säure erhalten, aber bei sehr niedrigen Gesamtausbeuten
(28 bis 33%), woraus hervorgeht, daß die Bildungsgeschwindigkeit der
 β -Säure geringer ist als die der α -Säure.

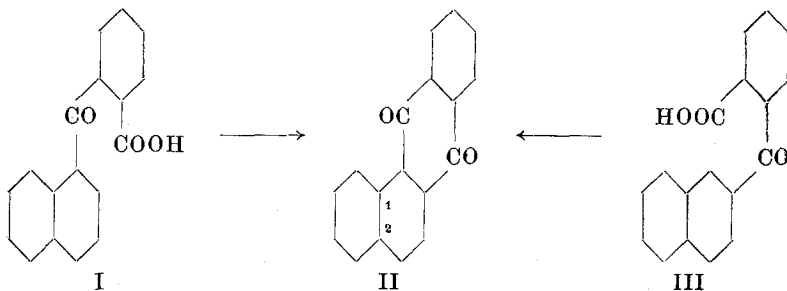
R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz¹⁴ vermuteten, daß bei höherer
Temperatur sich mehr β -Säure bildet, dies läßt sich in gewissen Grenzen
bestätigen. In Benzol bei 80° entsteht ein Isomeren-gemisch mit 50 bis
60% α -Säure gegen 70% bei Ausführung des Versuches bei Zimmer-
temperatur. In Tetrachloräthan bei 45° bildet sich ebenfalls etwas mehr
 β -Säure (60% α -Säure gegen 68% α -Säure bei 20°). Auch in Nitrobenzol
erhält man bei höherer Temperatur mehr β -Säure (73% α -Säure bei 60°
gegen 81% α -Säure bei 20°). In Schwefelkohlenstoff jedoch wurde ein
umgekehrtes Resultat erhalten (70 bis 80% α -Säure bei Siedetemperatur

* Isomeregehalt durch Farbreaktion bestimmt.

gegen 63% α -Säure bei 20°). Die Angaben von *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*,² wonach in *o*-Dichlorbenzol besonders α -reiche Produkte entstehen sollen, entspricht nicht den Tatsachen.

L. F. Fieser und *E. B. Hershberg*¹⁶ gaben an, daß die Trennung des Isomerengemisches in seine beiden Komponenten äußerst schwierig sei und schlugen daher vor, zur Reindarstellung der beiden Naphthoyl-*o*-benzoesäuren eine *Grignard*-Reaktion anzuwenden. Dazu konnte festgestellt werden, daß zwar die Ausbeuten bei dieser Herstellung der α -Säure befriedigend sind (75%), bei der Darstellung der β -Säure jedoch konnten trotz Arbeitens im Wasserstoffstrom²⁰ und Aktivierung des Magnesiums nach *A. v. Baeyer*²¹ übereinstimmend mit den Autoren niemals mehr als 37% d. Th. erhalten werden. Stellt man das Isomerengemisch nach der *Friedel-Crafts*-Reaktion dar, so erhält man bei Verwendung von Benzol, *o*-Dichlorbenzol oder Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel Gesamtausbeuten von über 90%. Die Trennung des Gemisches in seine Komponenten gelingt ohne besondere Mühe durch Abtrennung des in Wasser schwerer löslichen Ammoniumsalzes der β -Säure¹⁵ und nachfolgende Kristallisation der in Freiheit gesetzten Säuren aus Benzol. Der *Friedel-Crafts*-Reaktion gebührt aber insbesondere dann der Vorzug, wenn man die Naphthoyl-*o*-benzoesäuren zum Zwecke des Ringschlusses zum 1,2-Benzanthrachinon darstellt. Für diesen Ringschluß wurden bisher stets die reinen Säuren als Ausgangsprodukt^{10,12,22} verwendet, man gelangt jedoch ebenfalls zu einem einheitlichen Keton, wenn man von dem Rohsäuregemisch ausgeht.

Unterwirft man die α -Säure (I) dem Ringschluß, so erhält man 1,2-Benzanthrachinon (II).

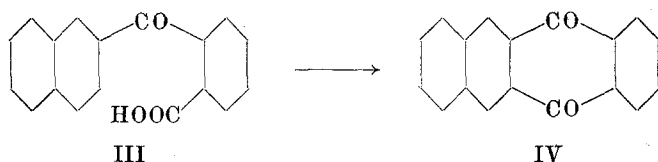


Aus der β -Säure (III) könnten beim Ringschluß theoretisch sowohl 1,2-Benzanthrachinon (II) als auch 2,3-Benzanthrachinon (IV) entstehen.

²⁰ *J. Salkind*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1031 (1934).

²¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2759 (1905).

²² *G. Elbs*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2209 (1886). — *R. Scholl* und *C. Seer*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 119 (1912). — *C. Barnett* und *R. Campbell*, J. chem. Soc. (London) **1935**, 1031.



Es konnte jedoch gezeigt werden, daß bei Verwendung von Schwefelsäure, Schwefelsäure und Borsäure, und Phosphorpentachlorid als Ringschlußmittel nur erstere Reaktion vor sich geht. Auf Grund dieses Befundes ist es nun nicht notwendig, das bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion anfallende Rohsäuregemisch in seine Komponenten zu zerlegen. Man gelangt zu einem einheitlichen Keton, wenn man das Rohsäuregemisch mit obig angeführten Mitteln dem Ringschluß unterwirft, nur bei Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel erhält man ein unscharf schmelzendes Ketongemisch, aus welchem sich jedoch nur das 1,2-Benzanthrachinon isolieren läßt.

Experimenteller Teil.

α- und β-Naphthoyl-o-benzoesäure: 0,1 Mol Phthalsäureanhydrid und 0,105 Mol Naphthalin wurden innig vermischt und portionenweise in ein kräftig gerührtes Gemisch von 0,22 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in der 7- bis 10fachen Menge (bezogen auf Phthalsäureanhydrid)²³ des jeweiligen Verdünnungsmittels eingetragen oder das Aluminiumchlorid in das suspendierte Gemisch der Reaktionspartner anteilsweise zugefügt. Die Reaktion wurde bei der in der Tabelle zuerst angegebenen Temperatur begonnen, nach einer halben Stunde wurde auf die an zweiter Stelle angegebene Temperatur 5 bis 6 Stunden erhitzt und schließlich über Nacht ohne Rühren stehen gelassen. Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurden das Lösungsmittel und unter Umständen vorhandenes Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben, die über der Reaktionsmasse befindliche Flüssigkeit noch warm abgegossen und mehrmals mit heißem Wasser zur völligen Entfernung der Phthalsäure ausgewaschen, sodann mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt, der Überschuß an Ammoniak abgetrieben und mit Tierkohle gekocht. Das erkaltete Filtrat wurde in Eis und Salzsäure unter Umschwenken einfließen gelassen, der flockig ausfallende Niederschlag nochmals umgefällt, chlorionenfrei ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Durch Titration mit n/10-NaOH wurde das Molekulargewicht des erhaltenen Säuregemisches bestimmt.

Schmelzpunktdiagramm. Isomerenfreie *α-* und *β-Naphthoyl-o-benzoesäure* wurden nach einer *Grignard*-Reaktion^{16,18,19} dargestellt. Die Aus-

²³ Bei den Versuchen 15, 16 und 17 wurde mit der dreifachen Menge Nitrobenzol gearbeitet.

beuten betragen in Übereinstimmung mit der Literatur bei der α -Säure 75% und bei der β -Säure 37%. Auch durch Arbeiten im Wasserstoffstrom²¹ und Aktivierung des Magnesiums durch Jod²² konnte diese Ausbeute nicht erhöht werden. Das Diagramm wurde nach *H. Rheinboldt*²⁴ ermittelt: Gewichtsproz. α -Säure: 100 : 176,5°; 90 : 171°; 80 : 165,5°; 70 : 159°; 60 : 152°; 50 : 144,5°; 48 : 141,5°; 46 : 140°; 45 : 138°; 43 : 136° (*Eutektikum*); 42 : 137,5°; 40 : 139,5°; 30 : 148,5°; 20 : 155°; 10 : 161°; 0 : 167°.

1,2-Benzanthrachinon: Je 10 g Rohsäuregemisch (zirka 70% α -Säure) wurden mit 10 g Borsäure und 100 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden auf 60° oder mit 100 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden auf 50° oder mit 8 g Phosphorpentachlorid auf 110 bis 200° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde auf Wasser gegossen, das ausgeschiedene Keton mehrmals mit verd. Natronlauge gewaschen und schließlich aus Eisessig umkristallisiert; es wurden 7,8 g, 5,9 g und 4,7 g 1,2-Benzanthrachinon vom Schmp. 168° erhalten, dies entspricht 84%, 63% und 51% d. Th. Bei Verwendung von Aluminiumchlorid bei 130° als Kondensationsmittel wurde ein Ketongemisch vom unscharfen Schmp. 150 bis 164° erhalten, aus welchem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol und Eisessig 1,2-Benzanthrachinon in einer Ausbeute von 37% erhalten wurde.

²⁴ J. prakt. Chem. (2) **111**, 242 (1925).