

603. M. Schöpff: Zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen
Synthese.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 25. November.)

Die Friedel-Crafts'sche Synthese gibt bekanntlich eine bessere Ausbeute bei der Darstellung der Homologen des Benzols als bei diesem selbst. Das Umgekehrte scheint der Fall zu sein, wenn man diese Synthese auf halogenirte Benzolderivate anwendet. Diese Erfahrung habe ich gelegentlich bei einigen Versuchen gemacht, die in der Absicht angestellt waren, Aufschluss darüber zu erhalten, in welche Stellung zum Halogen die Carbonylgruppe eintritt und in welcher Weise im Kern gleichzeitig enthaltene Methylgruppen ändernd auf die Stellung der eintretenden Carbonylgruppe wirken.

Gautier gewann durch Oxydation seines Methylchlorbenzoyls (Acetylchlorbenzols) mit Kaliumpermanganat *p*-Chlorbenzoësäure¹⁾. Es war hierdurch bewiesen, dass die Acetylgruppe sich in der *p*-Stellung zum Halogen befand. Das Gleiche war, wie ich mich durch einen Oxydationsversuch überzeugte, bei dem Acetylchlorbenzol der Fall, das von Rud. Schweitzer²⁾ durch Einwirkung von Brombenzol auf Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten worden war. Den Angaben von Schweitzer für das Acetylchlorbenzol möchte ich noch hinzufügen, dass dieser Körper äusserst leicht mit Wasser dampfen flüchtig ist. Es empfiehlt sich daher, die Verbindung durch Destillation im Dampfstrom zu reinigen, wodurch eine Behandlung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, wie sie Schweitzer vornimmt, entbehrlich wird. Man erhält den Körper als eine ölige, beim Erkalten zu einer weissen, festen Masse erstarrende Flüssigkeit, theils als weisse, fettglänzende Blättchen, die einen eigenthümlichen minzartigen Geruch besitzen. Diese gaben ohne weitere Reinigung bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für C ₆ H ₄ Br.CO.CH ₃	Gefunden
C 48.24	48.27 pCt.
H 3.52	3.65 »

Der Schmelzpunkt liegt, wie auch Schweitzer gefunden hat, bei 51°.

Die Ausbeute an reinem Keton ist eine vorzügliche, 75—80 pCt. der theoretischen. In allen anderen Fällen, in denen Halogenbenzole der gleichen Reaction unterworfen wurden, ist die Ausbeute bedeutend schlechter. Vielfach findet die Reaction nicht bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 43, 603,

²⁾ Diese Berichte XXIV, 550.

peratur statt und es ist erforderlich, die Einwirkung durch Erhöhung der Temperatur einzuleiten; je höher diese aber gesteigert wird, — bei der Darstellung des Di-*p*-brombenzophenons auf 120° — um so mehr bilden sich harzige Nebenproducte, die die Ausbeute sehr beeinträchtigen.

Das Hydrazon des Acetylbenzols bildet sich sehr leicht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit Phenylhydrazin; es krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 126° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
für C ₆ H ₄ Br.C(CH ₃) ₂ N ₂ H.C ₆ H ₅	
N 9.69	9.88 pCt.

Bei längerem Aufbewahren selbst in trockenem Zustande färbt es sich infolge von Zersetzung dunkel und zerfliesst zu einem braunen Syrup. —

Wie die Acetylgruppe, so tritt auch die Benzoylgruppe und somit überhaupt die Carbonylgruppe zunächst in die *p*-Stellung zum Halogen. Das von Kollarits und Merz¹⁾ erhaltene Chlorbenzophenon erkannten Demuth und Dittrich²⁾ als *p*-Chlorbenzophenon, das sie auch in guter Ausbeute aus *p*-Chlorbenzoylchlorid und Benzol erhielten; aus *p*-Brombenzoylchlorid und Benzol entstand *p*-Brombenzophenon, das mit dem von Kollarits und Merz³⁾ aus Brombenzol und Benzoësäure erhaltenen identisch war.

Die Ausbeute war bedeutend schlechter, wenn man Säurechlorid und Halogenbenzol der Reaction mit Aluminiumchlorid unterwarf. So gelang es E. Hoffmann⁴⁾ erst nach mehrfachen Versuchen, aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol in befriedigender Weise Di-*p*-brombenzophenon zu erhalten. Da ich diesen Körper für einige in der folgenden Abhandlung beschriebene Versuche verwenden wollte, hatte ich mir gleichfalls diesen Körper hergestellt. Ich habe aber nach dieser Methode neben dem Di-*p*-brombenzophenon in geringer Menge auch *p*-Brombenzophenon erhalten, dessen Bildung von E. Hoffmann nicht erwähnt wird, während er bei der Herstellung der entsprechenden Dijodverbindung die gleichzeitige Bildung der Monojodverbindung hervorhebt. Es ist indessen möglich, dass die Bildung des Monobrombenzophenons neben dem Dibrombenzophenon bei mir infolge der etwas höheren Temperatur beim Versuch, 120—130°, her-

¹⁾ Diese Berichte VI, 547.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3609.

³⁾ Diese Berichte VI, 447.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 162.

vorgerufen ist. E. Hoffmann arbeitete in Schwefelkohlenstofflösung auf dem Wasserbade; in gleicher Weise erhielt auch Dittrich¹⁾ nur Dichlorbenzophenon. Meine Versuchsbedingungen zur Herstellung des Dibrombenzophenons waren folgende:

22 g *p*-Brombenzoylchlorid wurden in 50 g Benzol gelöst und zu der auf dem Sandbade am Rückflusskühler erwärmt Lösung allmählich 30 g Aluminiumchlorid gesetzt. Nach erfolgtem Eintragen wurde die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit noch mehrere Stunden im Sieden erhalten. Das mit Wasser und Natronlauge behandelte Reactionsproduct, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war, hatte nach mehrfachem Umkristallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 168—169°; der Körper begann aber schon bedeutend tiefer, etwa bei 100°, zu erweichen und liess dadurch die Anwesenheit eines zweiten Körpers vermuten. Durch Umkristallisiren war eine Trennung nicht herbeizuführen. Ich unterwarf das Product deshalb der Destillation, die ohne Thermometer ausgeführt werden musste, da der Siedepunkt zu hoch lag. Die Anwendung eines vermindernden Druckes ist nicht nötig, da die Ketone unzersetzt destillieren. Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen. Die letzte gab bei mehrfachem Umkristallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 171° und bei der Analyse auf das Dibrombenzophenon stimmende Werthe:

Ber. für $(C_6H_4Br)_2CO$		Gefunden
C	45.88	46.07 pCt.
H	2.35	2.52 »
O	4.71	— »
Br	47.06	46.84 »
	100.00.	

Das Hydrazon des Di-*p*-brombenzophenons ist ein in gelben Blättchen aus Alkohol krystallisender Körper. Er schmilzt bei 138°.

Berechnet für $(C_6H_4Br)_2C:N_2H.C_6H_5$		Gefunden
N	6.51	6.99 pCt.

Die erste Fraction gab beim Umkristallisiren noch eine geringe Menge des bei 171° schmelzenden Dibromketons, aus der Mutterlauge aber schied sich beim Eindampfen ein Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 80—85° lag. Nach mehrfachen Umkristallisiren schmolz er bei 79—80° und gab bei der Analyse einen auf das Brombenzophenon stimmenden Werth:

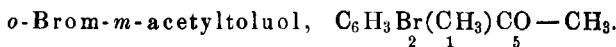
Ber. für $C_{13}H_9OBr$		Gefunden
Br	30.65	30.69 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 176.

Die Bildung eines Monobrombenzophenons neben dem Dibrombenzophenon hat nichts Auffallendes, da ja bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid nicht nur synthetische Reactionen, sondern auch Abspaltungen und Uebertragungen stattfinden; durch Steigerung der Temperatur werden diese complicirten Reactionen begünstigt und sind auch in diesem Falle wohl nur darauf zurückzuführen.

Die Homologen der Halogenbenzole gestatten nicht ohne Weiteres die Anwendung der Friedel-Crafts'schen Synthese. Es ist hier die Stellung der Methylgruppe dem Halogen gegenüber ausschlaggebend. Ist die *p*-Stellung des Halogens durch die Methylgruppe ersetzt, so geht die Bildung eines Ketons nicht vor sich. Bei einem Versuch aus *p*-Bromtoluol und Acetylchlorid ein Keton zu gewinnen, wurde fast nur unverändertes Bromtoluol zurückhalten; auch asymm. Brom-*m*-xylo (Br: CH₃ : CH₃ = 1 : 2 : 4) lieferte kein Keton. Die Carbonylgruppe scheint also keine Neigung zu haben, etwa in die *o*-Stellung zum Halogen einzutreten. Daher versuchten auch Gattermann und Römer¹⁾ vergeblich die Bildung eines Ketons aus *p*-Dibrombenzol, Schweitzer²⁾ aus *p*-Dijodbenzol und 1, 4-Dibromnaphthalin.

Ist dagegen die *p*-Stellung zum Halogen unbesetzt, so findet Ketonbildung statt. So erhält man aus *o*-Bromtoluol und Acetylchlorid:



Zu einer Lösung von 24 g *o*-Bromtoluol³⁾ und 24 g Acetylchlorid in dem doppelten Volumen Schwefelkohlenstoff wurden allmählich 30 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gesetzt; das Reactionsproduct wurde noch einige Stunden erwärmt und mit Wasser zersetzt. Beim Destilliren im Dampfstrom ging ein Oel über, das bei der Rectification keinen constanten Siedepunkt zeigte. Nach dem Abdestilliren des unveränderten *o*-Bromtoluols stieg die Temperatur regelmässig weiter; eine etwas grössere Menge Flüssigkeit ging bei 260—275° über und wurde für sich einer nochmaligen fractionirten Destillation von 3 zu

¹⁾ Diese Berichte XIV, 688.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 552.

³⁾ Es muss zur Reaction reines *o*-Bromtoluol verwendet werden, das leicht aus *o*-Toluidin hergestellt werden kann. Das von C. A. F. Kahlbaum als *o*-Bromtoluol bezeichnete Präparat enthält noch ca. 25 pCt. der entsprechenden *p*-Verbindung, die durch Ausfrieren selbst bei sehr niedrigen Temperaturen — 40 bis — 60° nicht getrennt werden können. Bei der Ueberführung des *o*-Toluidins in *o*-Bromtoluol nach der von Gattermann angegebenen Methode wurden ca. 45 pCt. der theoretischen Ausbeute an rohem *o*-Bromtoluol erhalten.

3° unterworfen. Die Hauptmenge sammelte sich bei 269—272° an, die eine auf das Bromacetyltoluol stimmende Brombestimmung lieferte:

Ber. für C ₉ H ₉ OBr	Gefunden
Br 37.56	37.89 pCt.

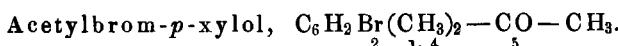
Das Keton ist ein gelbliches Oel mit schwach grünlicher Fluorescenz; es wird bei — 20° noch nicht fest und hat, wie das *p*-Acetyl-brombenzol, einen eigenthümlichen minzartigen Geruch.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine Säure erhalten, die durch Sublimation bei 205—206° schmelzende Nadeln bildete; eine Brombestimmung gab einen auf eine Bromtoluylsäure stimmenden Werth:

Ber. für C ₈ H ₇ O ₂ Br	Gefunden
Br 37.20	37.17 pCt.

Es war somit *p*-Brom-*m*-toluylsäure entstanden und hierdurch die oben angenommene Constitution für das Keton erwiesen.

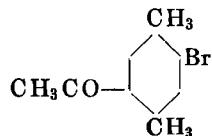
Auch aus Brom-*p*-xylol gelang es, mit Acetylchlorid ein Keton zu erhalten, da die *p*-Stellung zum Halogen unbesetzt ist. Es entstand:



Die Darstellung geschah in der bei dem vorigen Körper angegebenen Weise. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel zeigte gleichfalls keinen constanten Siedepunkt. Dieser stieg nach dem Abdestilliren des Brom-*p*-xylols langsam bis 275°. Aus der bei 270 bis 275° siedenden Fraction, die sich in etwas grösserer Menge angesammelt hatte, schieden sich nach längerem Stehen Krystalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert bei 39° schmolzen; eine Analyse bestätigte die gewünschte Zusammensetzung:

Ber. für C ₁₀ H ₁₁ OBr	Gefunden
Br 35.24	35.16 pCt.

Die Ausbeute an reinem Keton war sehr gering. Seine Constitution dürfte der Formel



entsprechen.