

252. Heinrich Wieland und Ludwig Bettag:
Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg.]

(Eingegangen am 6. Mai 1922.)

Unter den Reaktionen, die für die aromatischen Verbindungen besonders charakteristisch sind, die gleichsam ein Monopol dieser Reihe bilden, steht die der substituierenden Einführung von Alkyl- und Acylresten nach Friedel-Crafts mit an vorderster Stelle.

Das Bestreben, die Reaktionsweise des Benzols und seiner Derivate bei Substitutionsreaktionen auf den primären Vorgang der Addition an eine Doppelbindung zurückzuführen und dadurch den Mechanismus der aromatischen Reaktionen aus denen der Olefine abzuleiten, hat zu einer kleinen Gruppe von Arbeiten¹⁾ Veranlassung gegeben, die den Nitrierungsprozeß zum Gegenstand hatte. In ihnen wurde gezeigt, daß sich Salpetersäure unter Bildung von Nitro-alkoholen an die Kohlenstoff-Doppelbindung anlagert. Am Benzolkern kann sich der primär entstehende Nitro-alkohol nicht halten, der Energieabfall zum aromatischen Grundsysteem läßt der aufgerichteten Doppelbindung keinen Bestand, verlangt vielmehr, daß sie sich unter Abgabe von Wasser wieder herstelle. So entsteht als Reaktionsprodukt Nitro-benzol.

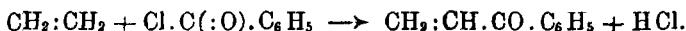
Wir übertragen nunmehr die gleichen Vorstellungen auf das viel bearbeitete Gebiet der Friedel-Craftsschen Synthese. Ihr Effekt besteht bekanntlich darin, daß Alkyl- und Acylhalogenid unter der katalytischen Beihilfe von Aluminiumchlorid zu einer unter Halogenwasserstoff-Abspaltung erfolgenden Kondensation mit dem aromatischen Kern gebracht werden können.

Man formuliert die Reaktion allgemein in der Weise, daß ein bewegliches Wasserstoffatom des Benzolkerns direkt durch Alkyl oder Acyl substituiert werde. Diese Auffassung des direkten Austausches vertritt auch Krapivin²⁾), der in einer sehr ausführlichen Untersuchung die Friedel-Craftssche Reaktion auf die einfachen Olefine vom Äthylen bis zum Octylen übertragen und mit Acetylchlorid die ungesättigten Ketone der Form $\text{CH}_3\text{CO.CR:CH}_2$ erhalten hat. In einer unlängst erschienenen Arbeit haben Norris und Couch³⁾ Äthylen mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid umgesetzt und dabei in minimaler Ausbeute Phenyl-vinyl-keton isoliert.

¹⁾ B. 52, 898 [1919]; 53, 201 [1920]; 54, 1770 [1921].

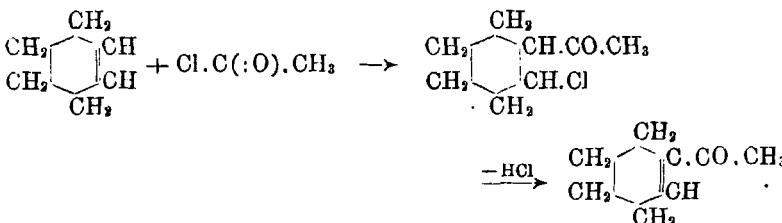
²⁾ Bull. Soc. Imp. nat. de Moscou 1, 176 [1908].

³⁾ Am. Soc. 42, 2329 [1920].



Auch diese Autoren erblicken in der »Beweglichkeit« eines Wasserstoffatoms am Äthylen die Triebkraft der Reaktion.

Indessen hat schon im Jahre 1910 Darzens¹⁾ bei niedriger Temperatur Acetylchlorid unter Beihilfe von Aluminiumchlorid an Cyclohexen anlagern können. Zwar gelang ihm die Reindarstellung des offenbar gebildeten Chlor-ketons nicht, aber immerhin konnte durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit Dimethylanilin zu 50% der Theorie Tetrahydro-acetophenon aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden. Dadurch wird, im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Krapivin, folgender Verlauf der Reaktion wahrscheinlich:



Fast gleichzeitig mit dem französischen Autor konnte Böeseken²⁾, der auch außerdem wichtiges Material zur Friedel-Craftsschen Reaktion beigesteuert hat, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Chloroform an Perchlor-äthylen anlagern:



Darzens wie Böeseken³⁾ ziehen aus ihren Beobachtungen den Schluß, daß das Prinzip der primären Anlagerung und nachfolgender HCl-Abspaltung auch für die Reaktion in der aromatischen Reihe Geltung habe. Wir glauben, durch den Inhalt der vorliegenden Arbeit den einwandfreien Beweis geben zu können, daß dem so ist. Außer Cyclohexen haben wir Trimethyl-äthylen mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und bei tiefer Temperatur umgesetzt. Die so entstehenden β -Chlor-ketone, die durch fraktionierte Destillation von dem gleichzeitig gebildeten ungesättigten Keton nicht zu trennen sind, wurden durch Oxydation mit Permanganat von ihm befreit und über ihr Semicarbazone in reinem Zustand erhalten. Damit ist der Verlauf der ersten Reaktionsstufe, der Addition des Säurechlorids an die Doppelbindung, außer Zweifel gestellt.

¹⁾ C. r. 150, 707 [1910]; siehe auch Kondakoff, Bl. [2] 7, 576 [1892]; Blanc, ebenda 19, 702 [1898].

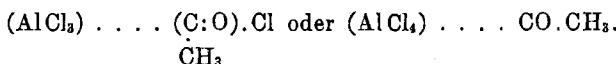
²⁾ R. 32, 184 [1913].

³⁾ R. 30, 148 [1911].

Dann wurden die β -Chlor-ketone unter die Bedingungen gebracht, die bei der Friedel-Craftsschen Synthese erforderlich sind, d. h. man überließ sie in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei langsam steigender Temperatur der Einwirkung von Aluminiumchlorid. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung setzten sie sich jetzt zu dem normalen Endprodukt der Reaktion, zum ungesättigten Keton, um. Für präparative Zwecke ist die Methode von Darzens vorzuziehen, weil die ungesättigten Ketone gegen Aluminiumchlorid empfindlich sind und von ihm polymerisiert werden.

Der Unterschied zwischen Olefinen und Benzolderivaten bei der hier behandelten Reaktion ist nur ein gradueller. Die viel reaktionsfähigeren aliphatischen Doppelbindung lässt die Addition zu unter Bedingungen, unter denen das primäre Produkt einigermaßen haltbar ist. In der aromatischen Reihe verwehrt die viel träge Doppelbindung bei tiefer Temperatur die Anlagerung. So gelangt die Bildung der Additionsverbindung in Verhältnisse, die gleichzeitig der Abspaltung von Chlorwasserstoff günstig sind, und zu ihr drängt ja gleichzeitig die schon oben berührte Tendenz partiell hydrierter Benzole, das aromatische System wieder herzustellen.

Die katalytische Funktion des Aluminiumchlorids, das mit beiden Teilnehmern der Reaktion sich getrennt zu vereinigen vermag¹⁾, führen wir auf seine Komplexbildung an das Säurechlorid zurück. Wahrscheinlich ist die C:O-Gruppe, vielleicht auch das Chlor, der dabei in Anspruch genommene Bestandteil.



Beide Möglichkeiten führen zu einer Lockerung der Bindung zwischen Chlor und Kohlenstoff und damit zur Additionsfähigkeit der beiden Addenden.

Der leichte Zerfall des primären, gesättigten Produkts ist wohl ebenfalls auf die Neigung des Aluminiumchlorids zur Komplexbildung zurückzuführen.

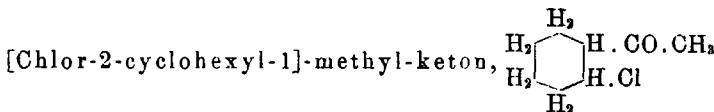
Weniger erfolgreich waren unsere Bemühungen um eine ebenso deutliche experimentelle Klarstellung des Reaktionsverlaufs der Kohlenwasserstoff-Synthese nach Friedel-Crafts. Hier besteht eine bisher nicht überwundene Schwierigkeit in der viel geringeren Reaktionsgeschwindigkeit des Alkylhalogenids. Die verheerende Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Olefin, die zu harzigen Poly-

¹⁾ G. Perrier, C. r. 116, 1298 [1893]; M. A. Böeseken, R. 19, 19 [1900] und die späteren Arbeiten von Böeseken in der gleichen Zeitschrift; H. Kronberg, J. pr. [2] 61, 494 [1900]; G. Gustavson, ebenda 68, 209 [1908].

merisationsprodukten führt, tritt darum in den Vordergrund. Außerdem erwächst der ursprünglichen Reaktion eine störende Konkurrenz aus dem Umstand, daß das neu gebildete Alkylhalogenid sich ebenfalls mit dem Olefin zu vereinigen strebt. Diese Verbreiterung des Reaktionsbildes setzt sich in gleicher Weise fort. Es erklärt sich so das Mißlingen aller Versuche, mit dem an sich geeigneten *n*-Propylchlorid Äthylen, Amylen oder Cyclohexen in der gewünschten Weise umzusetzen. Wir konnten nur feststellen, daß sich neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen chlorhaltige Reaktionsprodukte bilden, in deren Auftreten ein Beweis dafür zu sehen ist, daß in dieser Anwendungsform der Reaktion auch eine Anlagerung statt hat. Aus Äthylen und Propylchlorid wurde in geringer Menge eine in weitem Intervall siedende Fraktion isoliert, die nach ihrem Chlorgehalt (18.17%) wohl zum großen Teil aus dem erwarteten Amylchlorid (mit 33.4% Cl) bestand.

Beschreibung der Versuche.

1. Cyclohexen und Acetylchlorid:



In einem Rundkolben werden in 75 g trockenem und reinem Schwefelkohlenstoff (gereinigt durch ausgiebiges Schütteln mit Quecksilber, dann mit kaltgesättigter Sublimat-Lösung und schließlich mit kaltgesättigter Kaliumpermanganat-Lösung) 20 g Cyclohexen und 30 g Acetylchlorid gelöst. Der Kolben trägt einen Aufsatz nach Thiele, dessen eines Rohr durch Schlauch mit einem kleinen Rundkolben, dem Behälter für das feingepulverte Aluminiumchlorid, verbunden ist. Durch das zweite seitliche Rohr des Aufsatzes steht eine mit destilliertem Wasser beschickte Kugelröhre unter Zwischenschaltung eines großen Chlorcalcium-Rohres mit der Apparatur in Verbindung. In der Kugelröhre soll im Reaktionsverlauf entwickelter Chlorwasserstoff absorbiert werden. Nach starker Kühlung des Reaktionsgemisches in Kältemischung auf -18° wurden innerhalb 2 Stdn. 35 g Aluminiumchlorid unter häufigem, kräftigem Umschütteln bei fortgesetzter starker Kühlung eingebracht. Beim Eintragen tritt anfangs bereits eine orangerote Färbung der Lösung auf, die sich allmählich nach rotbraun vertieft. Die Hauptmenge des Aluminiumchlorids geht während der Reaktion in Lösung. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten kann eine Chlorwasserstoff-Entwicklung nahezu vollständig vermieden werden, so daß in der Absorptionsflüssigkeit höchstens Spuren von Chlorwasserstoff nachzu-

weisen sind. Gegen Ende der Reaktion haben sich zwei scharf getrennte Flüssigkeitsschichten gebildet — eine untere schwarzbraune, schwerbewegliche — die Komplexverbindung des Reaktionsproduktes mit Aluminiumchlorid —, darüber eine nur mehr schwach braunrote Schicht. Kurz nach beendigtem Eintragen des Aluminiumchlorids wird das Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Aufgießen auf Eis unter energischem Rühren zersetzt. Man nimmt in Äther auf, schüttelt den hellorangefarbenen Äther-Auszug mit Natriumbicarbonat-Lösung durch, trocknet über Nacht mit wasserfreiem Natriumsulfat und fraktioniert nach dem Abdampfen von Äther und Schwefelkohlenstoff im guten Vakuum. Zwischen 65—78° geht bei 2 mm eine schwach gelbliche Flüssigkeit mit einem Chlorgehalt von 13.98% über. Ausbeute 15.8 g. Es liegt also eine Mischung des Chlor-ketons mit Tetrahydro-acetophenon vor, das auf dem Wege der Destillation nicht zu trennen war. Daher wird das ungesättigte Keton durch Oxydation beseitigt. Das gewonnene Rohprodukt wird in 150 g Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit sehr fein gepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert, das man in kleinen Anteilen unter gutem Umschütteln einträgt. Wenn kein Permanganat mehr verbraucht wird, filtriert man vom abgeschiedenen Braunstein ab, entfärbt das Filtrat mit wäßriger schwefliger Säure, nimmt mit Äther auf, schüttelt mit wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung durch und erhält so nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 6.45 g rohes Chlor-keton als hellgelbes Öl. Der Chlorgehalt von 21.01% (anstatt 22.08%) beweist, daß das Präparat nahezu rein ist.

Die Reindarstellung geht über das Semicarbazon. 2.65 g rohes Chlor-keton werden gleichzeitig mit einer Auflösung von 3.5 g salzaurem Semicarbazid in wenig Wasser, sowie von 3.5 g Kaliumacetat in 10.5 g absol. Alkohol versetzt und durch wechselweises Zugeben von Wasser bzw. Alkohol klare Lösung erzielt. Nach etwa 2 Std. beginnt sehr langsam die Abscheidung einer Krystallisation, die nach etwa 2 Tagen beendet ist. Ausbeute 2.21 g Roh-Semicarbazon. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol und Äthylalkohol unter Zugabe von siedendem Wasser bis zur beginnenden Trübung wird das Präparat in blendend weißen Krystallblättchen vom Schmp. 163° (Zers.) erhalten.

0.1795 g Sbst.: 0.3271 g CO_2 , 0.1234 g H_2O . — 0.1750 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.1168 g H_2O . — 4.527 mg Sbst.: 0.782 ccm N (17°, 733 mm). — 5.603 mg Sbst.: 0.948 ccm N (12°, 743 mm). — 0.2113 g Sbst.: 9.65 ccm $1/_{10}\text{-n}$. AgNO_3 . — 0.1741 g Sbst.: 7.90 ccm $1/_{10}\text{-n}$. AgNO_3 .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OClN}_2$. Ber. C 49.64, H 7.41, N 19.31, Cl 16.29.
Gef. > 49.71, 49.74, > 7.69, 7.47, > 19.22, 19.42, > 16.19, 16.09.

2.1 g Semicarbazon werden mit 30 g 2-n. Schwefelsäure übergossen. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad wird das Semicarbazon in kurzer Zeit gelöst, wobei sich die Lösung unter Abscheidung des

freien Ketons milchig trübt. Beim Aufarbeiten des Äther-Auszugs in der Kälte werden 1.4 g eines hellgelben Öles von leicht reizendem, Acetophenon-artigem Geruch erhalten. Es destilliert bei 60—63° unter 1 mm Druck unter geringer Zersetzung.

0.2682 g Sbst.: 0.5898 g CO₂, 0.1962 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.1217 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 9.85 ccm 1/10-n. AgNO₃.

C₈H₁₂OCl. Ber. C 59.80, H 8.16, Cl 22.08.
Gef. » 59.99, 59.91, » 8.19, 8.15, » 22.12.

Beim Aufbewahren färbt sich das Chlor-keton innerhalb weniger Tage gelbbraun.

Überführung des [Chlor-cyclohexyl]-methyl-ketons
in Tetrahydro-acetophenon.

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 10.25 g [Chlor-cyclohexyl]-methyl-keton in 25 g trocknem und reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und nach starker Kühlung in Kältemischung zunächst 0.5 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Beim Entfernen der Kältemischung verfärbt sich die Lösung bald über goldgelb, orangebraun, schließlich in schwarzbraun, wobei das Aluminiumchlorid langsam in Lösung geht. Unterhalb Zimmertemperatur beginnt bereits eine schwache Gasentwicklung, die bei Temperaturerhöhung lebhafter wird. Wenn die Gasentwicklungträger zu werden beginnt, werden in längeren Zwischenräumen nach vorherigem Abkühlen weitere 2.5 g bzw. 3 g feingepulvertes technisches Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 10 Stdn. ist auch bei lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar. Darauf wird die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung durch Eintragen von Eis zersetzt. Der während der Reaktion abgespaltene Chlorwasserstoff wird durch einen langsamem Kohlensäure-Strom Absorptionsgefäß mit destilliertem Wasser zugeführt. Die Titration des absorbierten Chlorwasserstoffs ergab 105% d. Th., berechnet auf angewandtes Chlor-keton — der kleine Überschuß ist auf Rechnung des Aluminiumchlorids zu setzen. Durch Wasserdampf-Destillation werden aus dem Reaktionsprodukt 7 g einer dunkelgelben Flüssigkeit erhalten, die im Vakuum bei 10 mm in 3 Fraktionen: 74—77° (2.6 g), 78—78.5° (2.0 g) und 79—92° (1.9 g) zerlegt wird. Aus der ersten Fraktion wird das reine Semicarbazon des Tetrahydro-acetophenons erhalten — Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthylalkohol 221°, wie ihn Wallach¹⁾ angibt.

¹⁾ A. 360, 47 [1908].

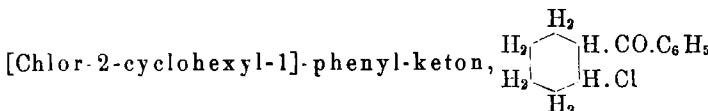
4.799 mg Sbst.: 10.455 mg CO₂, 3.684 mg H₂O. — 4.103 mg Sbst.: 0.842 ccm N (16°, 738 mm).

C₉H₁₅N₂O. Ber. C 59.63, H 8.35, N 23.20.

Gef. » 59.44, » 8.59, » 23.07.

Die Semicarbazone der beiden anderen Fraktionen sind schwach chlorhaltig, bestehen aber im wesentlichen aus dem Derivat des Tetrahydro-acetophenons, so daß die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem Chlor-keton eine ziemlich glatte Reaktion darstellt. Ausbeute 60% d. Th.

2. Cyclohexen und Benzoylchlorid:



Unter Anwendung der beschriebenen Apparatur werden in eine Lösung von 20 g Cyclohexen und 36 g Benzoylchlorid in 120 g reinem und trocknem Schwefelkohlenstoff nach starker Kühlung in Kältemischung auf —18° 45 g feingepulvertes Aluminiumchlorid innerhalb ca 2 Stdn. in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln eingetragen. Bereits beim Eintragen der ersten Anteile nimmt die Lösung eine hellgelbe Farbe an, die sich rasch vertieft bis zu intensiv rotbraun. Auch hierbei scheidet sich gegen Ende der Reaktion das schwere dunkle Öl ab. Eine merkliche Chlorwasserstoff-Entwicklung findet bei vorsichtigem Arbeiten während der Reaktion nicht statt. Die Verarbeitung erfolgt wie oben. Nach Abdestillieren von Äther und Schwefelkohlenstoff wird eine tieforangerote Flüssigkeit erhalten, die bei der Fraktionierung im Hochvakuum neben einer bedeutenden Menge unveränderten Benzoylchlorids zwischen 125—141° bei 1 mm 16.6 g eines hellgelben, dickflüssigen Destillates mit einem Chlorgehalt von 11.06% (anstatt 15.93%) liefert. Im Kolben verbleiben 9 g eines zähen, schwarzbraunen Produktes — Polymerisationsprodukte von Cyclohexen.

Das Rohprodukt wird wie oben beschrieben gereinigt, nämlich in 170 g Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es werden 7.05 g eines hellgelben, dickflüssigen Öles von schwachem, angenehmem Geruch erhalten, das unter 1 mm Druck bei 120—122° unter schwacher Zersetzung destilliert. Die Ausbeute, berechnet auf angewandtes Cyclohexen, beträgt 13% d. Th.

0.2315 g Sbst.: 0.5975 g CO₂, 0.1395 g H₂O. — 0.2433 g Sbst.: 0.6302 g CO₂, 0.1494 g H₂O. — 0.3695 g Sbst.: 16.60 ccm $\frac{1}{10} \cdot n$. AgNO₃. — 0.4505 g Sbst.: 19.85 ccm $\frac{1}{10} \cdot n$. AgNO₃.

$C_{13}H_{15}OCl$. Ber. C 70.10, H 6.79, Cl 15.93.
Gef. • 70.41, 70.66, • 6.74, 6.87, • 15.93, 15.63.

Überführung des [Chlor-cyclohexyl]-phenyl-ketons
in Tetrahydro-benzophenon.

10 g reines [Chlor-cyclohexyl]-phenyl-keton wurden in 40 g trocknem und reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung mit Eis zunächst mit 2 g feingepulvertem technischem Aluminiumchlorid versetzt. Nach kurzer Zeit hatte die Lösung bereits eine dunkelbraune Farbe angenommen. Bei Temperatur-Erhöhung begann eine langsame Gasentwicklung erst bei 25° Wasserbad-Temperatur. In Abständen von ca. 2 Stdn. wurden, als die Gasentwicklungträger zu werden begann, nach vorherigem Abkühlen des Reaktionsgemisches in 2 Portionen nochmals je 2 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nach 12 Stdn. war auch bei lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs keine Gasentwicklung mehr festzustellen. Darauf wurde durch Aufgießen auf Eis zerstetzt. Die im Kohlensäure-Strom zur Absorption gelangte Chlorwasserstoffmenge betrug nur 45.14% d. Th. berechnet auf [Chlor-cyclohexyl]-phenyl-keton. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, wobei rote, amorphe, äther-unlösliche Produkte — zweifellos Polymerisationsprodukte des Tetrahydro-benzophenons — in ziemlich beträchtlicher Menge zurückblieben. Nach Behandeln des Äther-Auszuges mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung wurden Äther und Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die verbleibende tiefrotbraune Flüssigkeit ergab bei der Destillation im Hochvakuum zwischen $126-128^\circ$ und $128-130^\circ$ bei 1 mm 6 g hellgelber, dickflüssiger Destillate mit bedeutendem Chlorgehalt (12.58% bzw. 13.37%). Daraus geht hervor, daß noch ein großer Teil an Chlor-keton unverändert geblieben war, da offenbar die Menge des Aluminiumchlorids nicht ausreichte. Seine Vermehrung hat aber unvermeidlich eine weitgehende Zerstörung des ungesättigten Ketons zur Folge.

Aus den vereinigten Destillaten ließ sich eine minimale Menge des *Semicarbazons* von Tetrahydro-benzophenon isolieren. Das Roh-Semicarbazone ergab nach Umkristallisation aus Äthylalkohol ein schwach gelbliches, in Prismen krystallisierendes Produkt vom Schmp. 213° (Zers.).

5.878 mg Sbst.: 0.925 ccm N (17° , 729 mm).

$C_{14}H_{17}ON_3$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.41.

Daß auch die direkte Friedel-Craftssche Reaktion mit Cyclohexen und Benzoylchlorid unter sehr schlechter Ausbeute verläuft, zeigte ein besonderer Versuch, der mit 20 g Cyclohexen und 36 g Benzoylchlorid ohne Isolierung des Additionsproduktes bis zur Been-

digung der Chlorwasserstoff-Abspaltung in der Wärme durchgeführt wurde. Hierbei entstanden ebenfalls bedeutende Mengen der amorphen Polymerisationsprodukte. Bei der Überführung des erhaltenen, ebenfalls noch chlorhaltigen (3.4%) Reaktionsproduktes in das Semicarbazon wurden 0.5 g eines krystallisierten Produktes erhalten, das nach Umlkristallisation auch den Schmp. 213° zeigte und gegen Permanganat nicht beständig war.

0.1599 g Sbst.: 0.4029 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 5.998 mg Sbst.: 0.920 ccm N (15°, 730 mm).

C₁₄H₁₇ON₂. Ber. C 69.10, H 7.05, N 17.28.
Gef. » 68.74, » 7.19, » 17.11.

Die Ausbeute an Roh-Semicarbazon betrug nur 0.8% d. Th., berechnet auf angewandtes Cyclohexen. Zweifellos war die Hauptmenge des Tetrahydro-benzophenons im Verlaufe der Reaktion durch Wirkung des Aluminiumchlorids polymerisiert worden.

3. [Chlor-*sek.-isoamyl*]-methyl-*keton*,
(CH₃)₂C(Cl).CH(CH₃).CO.CH₃.

Wie vorher wurden in eine Lösung von 10 g Trimethyl-äthylen und 14 g Acetylchlorid in 50 g reinem und trocknem Schwefelkohlenstoff nach starker Kühlung in Kältemischung auf —18° 28 g Aluminiumchlorid unter häufigem kräftigem Umschütteln innerhalb 1 1/2 Stdn. eingetragen. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung hellgelb und vertiefe sich langsam nach intensiv goldgelb. Am Ende der Reaktion hatten sich wiederum die scharf getrennten Flüssigkeits-schichten eingestellt. Eine merkliche Chlorwasserstoff-Abspaltung fand während der Reaktion nicht statt. Nach der Zersetzung wurde der hellgelbe Äther Auszug mit wässriger Natrium-bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren von Äther und Schwefelkohlenstoff verblieb eine orangegefärbte Flüssigkeit, die bei der Destillation im Hochvakuum zwischen 39 und 43° bei 2.5 mm 6.15 g einer hellgelben Flüssigkeit mit einem Chlorgehalt von 20.35% (anstatt 23.86%) lieferte.

5.5 g der Fraktion 39—43° wurden in 55 g Aceton gelöst und wie beschrieben mit Kaliumpermanganat oxydiert. Dabei wurden 3.65 g einer hellgelben Flüssigkeit von campher-ähnlichem, etwas reizendem Geruch erhalten.

0.2336 g Sbst.: 0.4826 g CO₂, 0.1836 g H₂O. — 0.3153 g Sbst.: 21.05 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$.

C₇H₁₃OCl. Ber. C 56.55, H 8.82, Cl 23.86.
Gef. » 56.36, » 8.80, » 23.67.

Die Ausbeute betrug, auf angewandtes Trimethyl-äthylen berechnet, 16.3% d. Th.

Dieses β -Chlor-keton ist ganz besonders zersetztlich. Schon wenige Stunden nach der Reindarstellung begann es, sich dunkel zu färben und dabei Chlorwasserstoff abzuspalten. Nach 34 Stdn. erwiesen sich auf Grund einer Analyse schon etwa 5% der Substanz als zersetzt.

253. H. P. Kaufmann: Versuche aus dem Gebiet der Keto-Enol-Tautomerie. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Mai 1922.)

Um die ungestörte Fortsetzung einer Reihe von Untersuchungen über desmotrop-isomere Substanzen zu sichern, gebe ich nachstehend einen ganz kurzen Bericht bisher gewonnener Ergebnisse, aus dem die Ziele meiner Arbeitsrichtung leicht erkennbar sind¹⁾.

In Fortsetzung der von Knorr und Kaufmann²⁾ auf die isomeren Diacetbernsteinsäure-ester angewandten kolorimetrischen Methode wurde festgestellt, daß nur der α -Ester (Dienol vom Schmp. 45°) und der $\alpha_2\beta$ -Ester (Halb-enol vom Schmp. 20°) eine Eisenchlorid-Reaktion zeigen. Der $\alpha_1\beta$ -Ester (das flüssige Halb-enol) gibt, wenn völlig rein, auf Zusatz von Eisenchlorid keine Farbreaktion. Die früher als »braun« bezeichnete Färbung beruht auf Beimengungen kleiner Mengen des isomeren $\alpha_2\beta$ -Esters, der mit überschüssigem Eisenchlorid derartige Verfärbungen erzeugt. Es geben also nicht alle Enole eine Eisenchlorid-Reaktion, vielmehr kann bei bestimmter Konfiguration dieselbe ausbleiben.

Die Brom-Titration der Enole nach K. H. Meyer war bei dem Diacetbernsteinsäure-ester erst nach umfangreichen Vorversuchen mit Erfolg anwendbar. Die eine Eisenchlorid-Reaktion gebenden Enole (α -Ester, $\alpha_2\beta$ -Ester) reagieren nicht mit Brom, lediglich die am schwächsten saure Enolform, der $\alpha_1\beta$ -Ester, ermöglicht die Anwendung der K. H. Meyerschen Methode. Es addieren also nicht alle Enole Brom, bestimmte Konfigurationsverhältnisse können Ausnahmen zur Folge haben.

Vorstehende Ergebnisse wurden nach Darstellung der verschiedenen Isomeren in reinster Form erkannt.

¹⁾ Die genaue Schilderung der Versuche, die ich gemeinsam mit meinen Mitarbeitern W. Gras, H. Nonne und J. Liepe ausführte und über die vor kurzem in einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft berichtet wurde, findet sich in einer ausführlichen Abhandlung, die an Liebigs Annalen gesandt wurde.

²⁾ B. 55, 232 [1922].