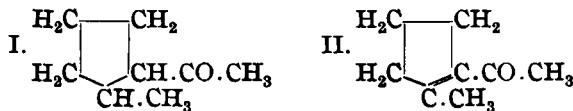


281. Costin D. Nenitzescu und Ion P. Cantuniari: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, IV. Mitteil.: Versuche mit vergifteten Katalysatoren.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität, Bukarest.]
(Eingegangen am 1. August 1932.)

Wie in einer früheren Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, entsteht bei der Umsetzung des Methyl-cyclopentans mit Acetylchlorid, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben dem gesättigten Keton I, auch das um zwei Wasserstoff-Atome ärmere Keton II:



Bei der Reaktion des Cyclohexans mit Acetylchlorid erhielt der eine von uns mit Ionescu²⁾ nur das Keton I, ohne eine Spur von II. Im Gegensatz zu diesem Befund hat Unger³⁾ unter den Reaktionsprodukten von Cyclohexan mit Acetylchlorid beide Ketone, I und II, festgestellt.

Um den Widerspruch aufzuklären, unterwarfen wir die Reaktion einer systematischen Untersuchung und fanden dabei, daß der Wasser-Gehalt des Aluminiumchlorids die Ursache der Entstehung des ungesättigten Ketons ist. In unseren Versuchen hatten wir immer mit einem frisch aus einer Eisen-Apparatur⁴⁾ sublimierten Aluminiumchlorid gearbeitet, welches so gut wie wasserfrei war. Dieses liefert nur I. Gibt man zu diesem Aluminiumchlorid etwas Wasser hinzu, so erhält man ein Gemisch von I und II. Die abweichenden Ergebnisse von Unger erklären sich somit dadurch, daß sein Aluminiumchlorid, wie dies bei der Handelsware meist der Fall ist, wasser-haltig war.

Die Wirkung des Wassers beruht auf einer Verminderung der katalytischen Aktivität des Aluminiumchlorids. Andere Verbindungen, welche mit Aluminiumchlorid Molekülverbindungen eingehen, zeigen dasselbe Verhalten. Es wurden das Phosphoroxychlorid, das Nitro-benzol, das Benzophenon und das Aceton untersucht.

Es sei besonders auf die Umsetzung von Cyclohexan mit Acetylchlorid in Gegenwart von mit Aceton versetztem Aluminiumchlorid hingewiesen, wo praktisch nur das ungesättigte Keton II von großer Reinheit entsteht. Man hat es also in der Hand, von Cyclohexan und Acetylchlorid ausgehend, je nachdem man reines oder vergiftetes Aluminiumchlorid verwendet, das Keton I oder II zu erhalten.

Bei der Reaktion von Acetylchlorid mit Cyclohexan in Gegenwart von vergiftetem Aluminiumchlorid ist die Entstehung von Acetaldehyd beobachtet worden, was bei den bisherigen Versuchen mit wasser-freiem Aluminiumchlorid, vielleicht wegen weiterer Reduktion zum Alkohol, nicht möglich war, während aus Benzoylchlorid Benzaldehyd erhalten worden war⁵⁾.

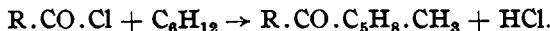
¹⁾ B. 65, 807 [1932]. ²⁾ A. 491, 189 [1931]. ³⁾ B. 65, 467 [1932].

⁴⁾ Nähere Angaben, Bulet Soc. Chim. Romania 1932, Nr. 3—4, im Druck.

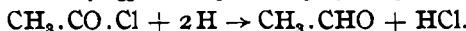
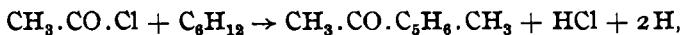
Bei der Umsetzung zwischen Cyclohexan und Säure-chloriden in Gegenwart von reinem Aluminiumchlorid finden, wie früher festgestellt⁵⁾, zwei Reaktionen nebeneinander statt:



und:



Am vergifteten Katalysator bleiben diese Reaktionen praktisch vollkommen aus: es werden nur Spuren des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ erhalten. Der für den Reduktionsprozeß des Säurechlorids nötige Wasserstoff entsteht auf Kosten des ungesättigten Ketons:



Um zu sehen, ob nicht etwa das fertig gebildete Keton I, Wasserstoff abspaltet und in II übergeht, wurde ein in Cyclohexan suspendiertes Aluminiumchlorid mit I versetzt und dann mit Benzoylchlorid behandelt. Das gesättigte Keton I blieb unverändert, während das Benzoylchlorid fast vollkommen zu Benzaldehyd reduziert wurde. In diesem Versuch verhielt sich das Keton I also lediglich wie ein Katalysator-Gift. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Acetylchlorid wurde hier die Entstehung eines ungesättigten Ketons nicht beobachtet. Die Reduktion des Säurechlorids verlief unter Bildung einer dem entstehenden Benzaldehyd äquivalenten Menge $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$.

In einer Reihe von Versuchen wurde ferner die Wirkung des mit Phosphor-oxychlorid, Aceton, Nitro-benzol und Benzophenon vergifteten Aluminiumchlorids auf Cyclohexan und Benzoylchlorid untersucht. In diesen Fällen war aber die Wirksamkeit des Aluminiumchlorids so weit abgeschwächt, daß es keine Reduktion mehr einzuleiten vermochte: das meiste Benzoylchlorid blieb unverändert, während nur ein sehr geringer Teil zu Benzaldehyd reduziert wurde.

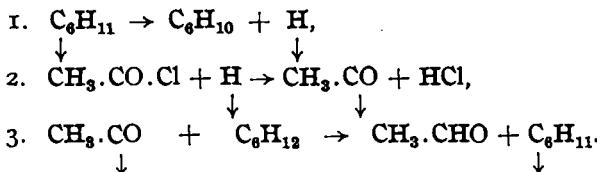
Das *n*-Hexan reagiert mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im großen und ganzen wie das Cyclohexan. Es liefert ein gesättigtes Keton $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO.CH}_3$ und ein ungesättigtes Keton $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO.CH}_3$. Es wurde auch bei diesen Versuchen die Entstehung von Acetaldehyd beobachtet. Mit der systematischen Erforschung der Beeinflussung der verschiedenen Reaktionen durch Körper, welche mit Aluminiumchlorid Molekülverbindungen eingehen, sind wir zurzeit beschäftigt und werden bald darüber berichten.

Über Reaktionen, welche besser oder ausschließlich in Gegenwart von vergiftetem Aluminiumchlorid verlaufen, liegen, so weit wir die Literatur übersehen können, nur spärliche Angaben vor. Es handelt sich meist um Kondensations-Reaktionen, bei welchen durch Wasser-Zusatz die zu heftige Wirkung des Aluminiumchlorids abgeschwächt werden muß. Es sei an die Schöllische Benzaldoxim-Synthese⁶⁾ aus Benzol und Knallquecksilber erinnert, welche mit einem Gemisch von wasser-freiem und krystallisiertem Aluminiumchlorid ausgeführt wurde, und an die Bildung von Tetraphenyl-äthan aus Stilben-dibromid⁶⁾, welche ebenfalls nur in Gegenwart von wasser-haltigem Aluminiumchlorid verläuft.

⁵⁾ B. 32, 3498 [1899].

⁶⁾ B. 26, 1960 [1893].

Im Sinne der früher¹⁾ entwickelten Vorstellungen läßt sich der Vorgang zwischen Acetylchlorid und Cyclohexan am vergifteten Katalysator durch folgende Reaktionskette wiedergeben:



Der in der Reaktion I sich bildende Kohlenwasserstoff C_6H_{10} , das 1-Methyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten, setzt sich dann in normaler, rasch verlaufender Reaktion, mit Acetylchlorid um und liefert das 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten. In der Tat reagiert reines, synthetisches Methyl-cyclopenten mit Acetylchlorid unter Bildung dieses Ketons. Die Entstehung des ungesättigten Ketons wäre somit ein sekundärer Vorgang. Diese Erklärung des Reaktions-Mechanismus auf Grund von intermediär auftretenden freien Radikalen scheint uns gerade für einen Reduktions-Vorgang wie den hier beschriebenen, gegenüber anderen, auf klassischer Basis ruhenden Erläuterungen³⁾, besondere Vorteile zu bieten. Es sei nur an die reduzierende Wirkung der Grignard-Verbindungen⁷⁾ erinnert, welche kaum anders als durch Auftreten freier Radikale erklärt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzungen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

1000 ccm Cyclohexan und 300 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid werden in der üblichen Apparatur, unter intensivem Rühren, tropfenweise mit 150 g Acetylchlorid versetzt. Als die energische Salzsäure-Entwicklung am nächsten Tage nachgelassen hatte, war die obere Schicht vollkommen wasserklar und die untere Schicht fast farblos. Die obere Schicht enthielt nach dem Verjagen des überschüssigen Cyclohexans 140 g über 200° siedender Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$ usw. Die untere Schicht wurde mit Eis zersetzt, mit Wasserdampf übergetrieben und mittels eines Golodetz-Aufsatzen destilliert. Es wurden erhalten: Frakt. 166–171°: 77 g, Frakt. 171–180°: 12 g, Rückstand: 16 g. Aus beiden destillierten, vollkommen farblosen Fraktionen wurde das Semicarbazon des 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentans erhalten. Der Rückstand der Destillation wurde ohne Aufsatz weiter destilliert und die Fraktion 183–193° in das Semicarbazon umgewandelt. Man erhält ein sehr leicht lösliches, wahrscheinlich uneinheitliches Semicarbazon vom Schmp. 125°. Das hochschmelzende Semicarbazon des ungesättigten Ketons entsteht nicht.

Umsetzungen in Gegenwart von vergiftetem Aluminiumchlorid.

1) 1000 ccm Cyclohexan und 334 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid werden mit 20 ccm Wasser versetzt, dann mit 250 g Acetylchlorid, wie oben, verarbeitet. Die untere Schicht ist wie bei den anderen, weiter unten beschriebenen Versuchen intensiv braun gefärbt. Bei der

⁷⁾ Meisenheimer, A. 442, 180 [1925]; Gilman, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3334 [1928]; Schlubach u. Goes, B. 55, 2898 [1922].

Destillation mittels eines Golodetz-Aufsatzen wurden folgende Fraktionen erhalten: Frakt. 166—171°: 9 g, Frakt. 171—180°: 47 g, Frakt. 180—191°: 19 g, Rückstand: 12 g. Das ungesättigte Keton hält hartnäckig Salzsäure zurück, welche nach kurzer Zeit eine gelbe bis dunkelbraune Färbung verursacht. Es empfiehlt sich deshalb, während der Destillation 1 ccm Diäthylanilin zuzusetzen. Aus allen Fraktionen wurde nur das Semicarbazone des 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopentens vom Schmp. 220° erhalten. Die obere Schicht enthielt 58 g über 200° siedender Kohlenwasserstoffe.

2) Ein ähnliches Ergebnis, jedoch geringere Ausbeuten, lieferte ein Versuch mit Aluminiumchlorid, welches 3 Stdn. der Luft ausgesetzt worden war.

3) 500 ccm Cyclohexan und 167 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid werden unter intensivem Rühren mit 32 g Aceton versetzt ($\frac{1}{2}$ Mol. auf 1.2 Mol. AlCl_3). Das Aluminiumchlorid verflüssigt sich und wird warm, weshalb Wasser-Kühlung angebracht ist. Es werden dann 75 g Acetylchlorid zugefügt und wie üblich am nächsten Tage verarbeitet. Man erhält: Frakt. 165—184°: 4 g, Frakt. 184—190°: 22 g, Rückstand: 3 g. Die Fraktion 184—190° liefert bei der zweiten Destillation 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten vom Sdp. 185—187°. Die obere Schicht enthält nur Spuren von über 200° siedenden Kohlenwasserstoffen.

4) 1000 ccm Cyclohexan und 300 g (2.2 Mol.) Aluminiumchlorid wurden mit 150 g (1 Mol.) Phosphoroxychlorid behandelt und mit 150 g Acetylchlorid versetzt. Die Reaktion verläuft ruhig, ohne Salzsäure-Entwicklung. Während der Verarbeitung, nach der üblichen Vorschrift, wird bei der Wasserdampf-Destillation intensiver Acetaldehyd-Geruch festgestellt. Der Aldehyd wurde im Destillations-Wasser auch mittels der Schiffsschen Reaktion nachgewiesen. Die Ausbeute an ungesättigtem Keton, welches zwischen 186—206° übergeht, beträgt 4 g. Der Körper wurde als Semicarbazone identifiziert.

Versuche mit Benzoylchlorid.

1) 1000 ccm Cyclohexan und 240 g käufliches Aluminiumchlorid werden mit 5 ccm Wasser behandelt und mit 210 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 2-tägigem Rühren bei Zimmer-Temperatur und 1-tägigem bei 40° wird mit Eis zersetzt, wobei Benzoësäure und wenig Öl erhalten werden. Letzteres wird mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und liefert 10 g Benzaldehyd.

2) 1000 ccm Cyclohexan und 240 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid werden mit 84 g 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten versetzt und nach der Verflüssigung des Aluminiumchlorids mit 105 g Benzoylchlorid behandelt. Während 2 Tage entwickelt sich nur sehr wenig Salzsäure. Nach der Zersetzung mit Eis wird das Produkt mit verd. Natronlauge von der geringen Menge Benzoësäure befreit und im Vakuum destilliert: es geht zwischen 68—110° ohne Rückstand über — ein Beweis, daß keine Kondensation zwischen Benzoylchlorid und Cyclohexan stattgefunden hatte. Bei der Destillation mittels eines Golodetz-Aufsatzen wurden erhalten: Frakt. 167—171°: 66 g (zum größten Teil unverändertes Keton), Frakt. 171—178°: 22 g Benzaldehyd (als Semicarbazone identifiziert), Rückstand: 12 g (ebenfalls zum größten Teil Benzaldehyd). Die obere Schicht enthielt 70 g über 200° siedender Kohlenwasserstoffe.

3) Die in derselben Art ausgeführten Versuche in Gegenwart von mit Phosphoroxychlorid, Nitro-benzol, Benzophenon, Aceton und Cyclohexanon versetztem Aluminiumchlorid lieferten nur sehr geringe Mengen Benzaldehyd, während der größte Teil des Benzoylchlorids auch nach längerer Zeit nicht in Reaktion trat.

Versuche mit *n*-Hexan.

1) 1000 ccm *n*-Hexan und 300 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid werden mit 150 g Acetylchlorid versetzt. Nach der üblichen Verarbeitung erhält man bei der Destillation mit Golodetz-Aufsatzt: Frakt. 150—155°: 3.5 g, Frakt. 155—160°: 17 g, Frakt. 160—168°: 6 g. Der Rückstand wurde im Vakuum weiterdestilliert, wobei die Fraktion 78—89° (14 mm), 31 g, erhalten wurde. Die Fraktion 155—160° wurde in das Semicarbazone verwandelt, welches in verd. Alkohol sehr leicht löslich ist. Aus dem gereinigten Körper wurde mit 20-proz. Oxalsäure das Keton in Freiheit gesetzt; Sdp. 154—155°.

0.1390 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.1576 g H₂O.
C₈H₁₆O. Ber. C 74.93, H 12.58. Gef. C 74.90, H 12.69.

Das Semicarbazone zeigt den Schmp. 120°.

7.050 mg Sbst.: 1.42 ccm N (24°, 752 mm).
C₉H₁₈ON₂. Ber. N 22.69. Gef. N 22.90.

Die Fraktion 78—89° (14 mm) wurde unter gewöhnlichem Druck nochmals destilliert und die Fraktion 177—178° zur Analyse verwendet.

0.3434 g Sbst.: 0.9592 g CO₂, 0.3504 g H₂O.
C₉H₁₄O. Ber. C 76.13, H 11.19. Gef. C 76.20, H 11.42.

Das Semicarbazone ist ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmp. 220°.
5.098 mg Sbst.: 1.04 ccm N (24°, 753 mm).
C₉H₁₇ON₂. Ber. N 22.94. Gef. N 23.23.

2) 500 ccm *n*-Hexan und 167 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid wurden mit 32 g Aceton versetzt und mit 75 g Acetylchlorid wie üblich behandelt. Bei der Zersetzung mit Eis färbt sich die Lösung äußerst intensiv rot und tritt starker Acetaldehyd-Geruch auf. Das übergegangene Öl siedet im Vakuum zwischen 65—84°. Ausbeute 5 g. Aus diesem Destillat wurde das oben beschriebene Semicarbazone vom Schmp. 220° erhalten.

1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten aus 1-Methyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten.

13 g reines synthet. Methyl-cyclopenten werden in 80 ccm Schwefelkohlenstoff mit 12.5 g Acetylchlorid vermischt und mit 23 g Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen versetzt. Das nach dem Zersetzen mit Eis gewonnene Keton (11 g) wird in das Semicarbazone übergeführt, welches durch Schmp. und Krystallform mit dem Semicarbazone des in der Überschrift genannten Ketons identifiziert wurde.