

krystallisieren aus Wasser von etwas beigemengter Sebacinsäure getrennt. Farblose Blättchen vom Schmp. 152°.

0.1188 g Sbst.: 0.2178 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂N₅. Ber. C 49.79, H 7.88. Gef. C 50.01, H 8.27.

Die Säure läßt sich leicht mit HCl und Alkohol verestern. Der in Äthylalkohol leicht lösliche Äthylester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 116°.

0.1162 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 24.4 ccm N (25°, 753 mm).

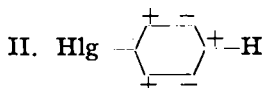
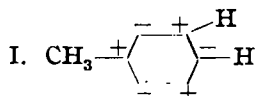
C₁₂H₂₂O₂N₅. Ber. C 53.53, H 8.55, N 26.02. Gef. C 53.76, H 8.96, N 26.37.

332. Julius v. Braun und August Friedsam: Substituierbarkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. September 1932.)

Aus dem Betrag, in welchem Säurechloride der Formel CH₃.C₆H₄.CH₂.CH(CO.Cl).CH₂.C₆H₅, CH₃.C₆H₄.CH(CH₂.CO.Cl).C₆H₅ und CH₃.C₆H₄.CH(CH₂.CH₂.CO.Cl).C₆H₅ mit zur CO.Cl-haltigen Seitenkette *ortho*-, *meta*- und *para*-ständiger Methylgruppe unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid den 5- bzw. 6-gliedrigen Ring nach jeder der zwei möglichen Richtungen schließen, haben kürzlich v. Braun, Manz und Reinsch¹⁾ die Umsetzungsfähigkeit der im Benzol und im Toluol *para*- und *meta*-ständig zu CH₃ gebundenen H-Atome verglichen und festgestellt, daß am leichtesten bei der Friedel-Craftsschen Reaktion das zu CH₃ *p*-ständige H-Atom, am wenigsten leicht das *m*-ständige H-Atom sich umsetzt, während ein Wasserstoffatom des Benzols eine Mittelstellung einnimmt. Das Resultat erscheint verständlich vom Standpunkt der elektronischen Auffassung der Bindungen, wie ein Blick auf die Verteilung der Ladungen in I ergibt: der



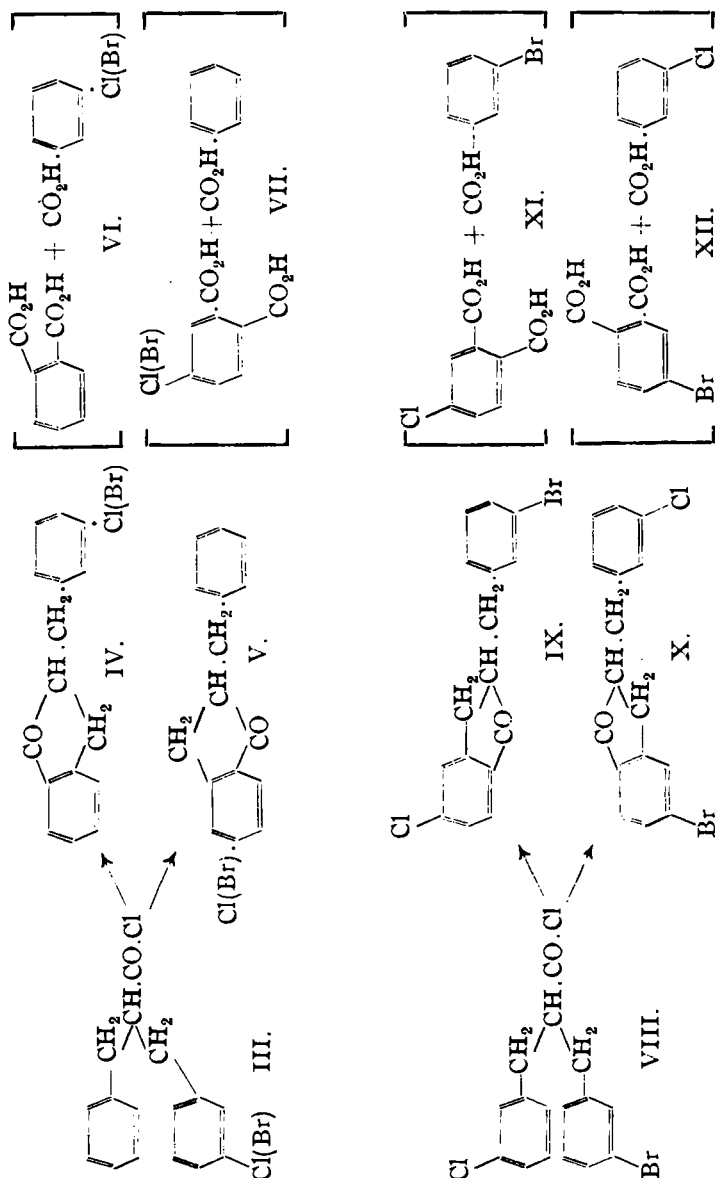
Rest R.CO⁺ in R.CO.Cl wird mit dem zu CH₃ *para*-ständigen C-Atom leichter als mit dem positiveren *meta*-ständigen C-Atom in Beziehung treten. Bei einer Substitution des Benzols durch Halogen liegen die Verhältnisse etwas komplizierter: es überlagert sich²⁾ die rein induktive Wirkung, die zu einer Verteilung der Ladungen nach II führt mit einer durch den Raum hindurch wirkenden, Elektronen anziehenden und dem sog. Tautomerie-Effekt, der zu einer Verteilung der Ladungen nach I strebt; daraus folgt aber eines, daß nämlich das zu Halogen *para*-ständige C-Atom nicht in dem Maße stark negativ sein kann, wie ein zu CH₃ *para*-ständiges, d. h. daß die Reaktionsfähigkeit eine geringere sein muß.

Wir haben, um diesen Schluß experimentell zu prüfen, das Chlorid der Benzyl-[*m*-chlor-benzyl]- und Benzyl-[*m*-brom-benzyl]-essig-

¹⁾ A. 468, 277 [1929].

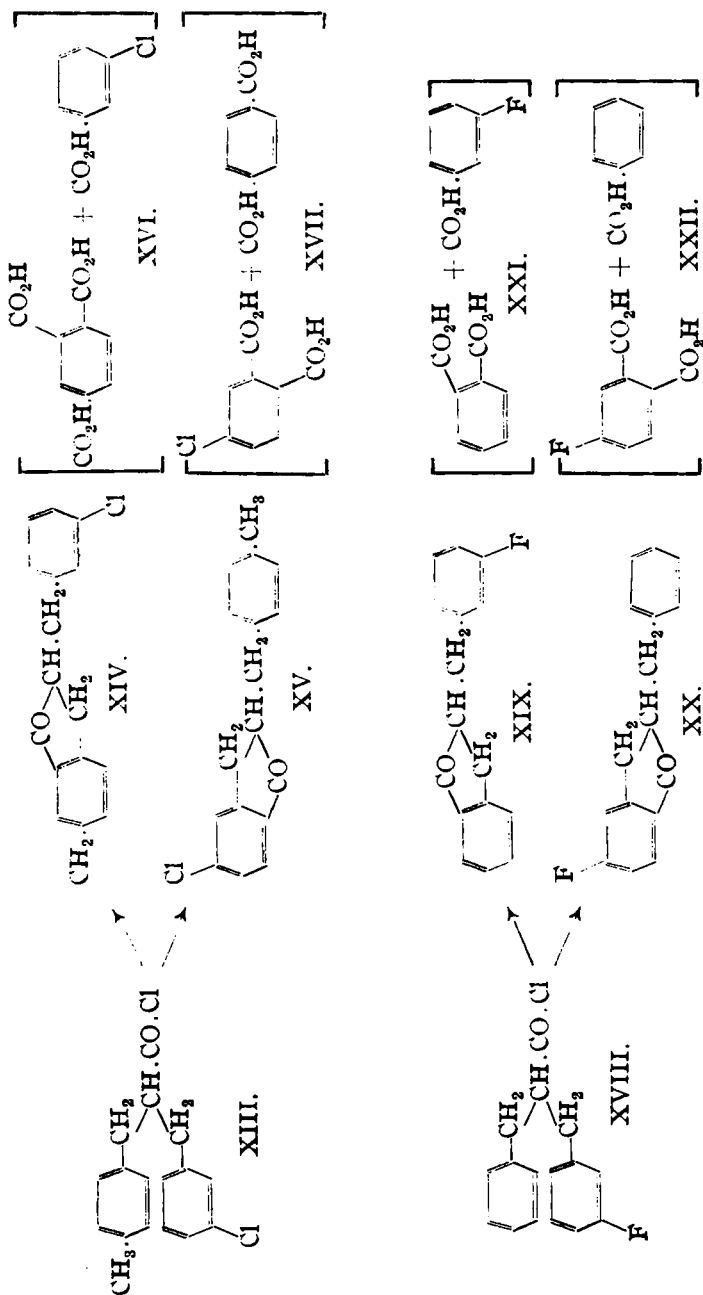
²⁾ vergl. Ingold, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 797 [1929].

säure geprüft und konnten — durch Untersuchung der beim oxydativen Abbau erhaltenen Produkte VI und VII —:



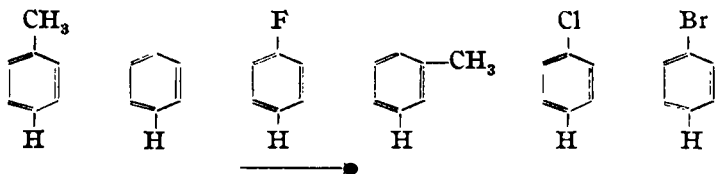
feststellen, daß der Ringschluß in der Tat in beiden Fällen der Hauptsache nach zu IV und nur untergeordnet zu V führt. Die Frage, ob das zu Chlor oder zu Brom *para*-ständige H-Atom leichter substituierbar ist, wurde anschließend an dieses Ergebnis an dem Chlorid der [*meta*-Chlor-benzyl]-[*meta*-brom-benzyl]-essigsäure (VIII) geprüft, und wir fanden auf Grund der überwiegenden Bildung von IX, daß es das zu Chlor *p*-ständige H-Atom ist, d. h. daß die Summe der oben für ein Halogenatom erwähnten Ein-

flüsse sich beim Brom mehr als beim Chlor im Sinne einer stärkeren Positivierung des *para*-C-Atoms auswirkt. Bei beiden Halogenen ist, wie eine vierte Versuchsreihe zeigte, dieser Einfluß größer als der einer *meta*-ständigen Methylgruppe; denn das Chlorid der [*p*-Methyl-benzyl]-[*m*-chlor-benzyl]-essigsäure (XIII) lieferte beim Ringschluß das Keton XIV in größerem Betrage als das Keton XV.



In einer letzten Versuchsreihe zogen wir, um die beim Chlor und Brom gewonnenen Ergebnisse zu erweitern, noch das Fluor heran. Die Untersuchung des Benzyl-*[m*-fluor-benzyl]-essigsäurechlorids (XVIII) zeigte, daß beide möglichen Ringschlüsse (zu XIX und XX) hier in etwa gleichen Beträgen stattfinden, d. h., daß beim Fluor mit dem noch kleineren Atomgewicht noch mehr als beim Chlor die Einflüsse sich geltend machen, die das *p*-ständige C-Atom negativ zu laden bestrebt sind.

Unabhängig von jeder Theorie — auch die Elektronen-Theorie der Bindung hat neben ihren sehr großen, namentlich heuristischen Vorzügen, schwache Seiten — ergibt sich aus unseren Versuchen die rein experimentell festgestellte Reihenfolge:



welche im Sinne des Pfeiles die abnehmende Substituierbarkeit der ausgeschriebenen Wasserstoffatome angibt³⁾; eine Verlängerung und Auffüllung dieser 7-gliedrigen Reihe dürfte, wenigstens für die intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion, noch in großem Umfang möglich sein.

Beschreibung der Versuche.

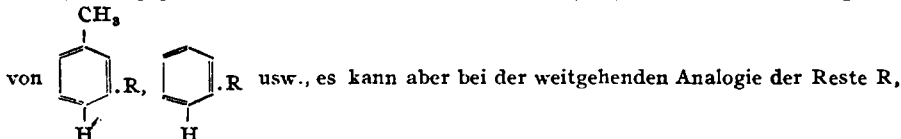
Die kürzlich⁴⁾ beschriebene Benzyl-*[m*-chlor-benzyl]-essigsäure wurde mit Thionylchlorid in das Chlorid verwandelt, dieses — in CS₂ gelöst — zu mit CS₂ überschichtetem AlCl₃ tropfenweise unter Kühlung zugefügt, über Nacht bei Raum-Temperatur stehen gelassen, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und das Ring-Keton in der üblichen Weise isoliert. Es siedet unter 0.2 mm bei 178—185° als hellgelbes, nicht erstarrendes Öl, besitzt die erwartete Zusammensetzung:

C₁₆H₁₅OCl. Ber. C 74.82, H 5.11. Gef. C 74.51, H 5.42.

ist aber nicht einheitlich: das — richtig zusammengesetzte — Semicarbazon schmilzt bei 175—192°, das feste Oxim bei 80—102°.

Oxydiert man das in der 5-fachen Menge Eisessig gelöste Keton, indem man portionsweise in Eisessig gelöste Chromsäure in der für die Bildung der Säuren VI bzw. VII berechneten Menge bis zum jedesmaligen Auftreten der rein grünen Farbe zusetzt und dann noch kurz erwärmt, so kann man die Mono- und Dicarbonsäuren am besten so isolieren, daß man soda-alkalisch macht, kleine Mengen Keton ausäthert, schwach ansäuert und die Monocarbonsäuren mit Wasserdampf abtreibt⁵⁾. Der Rückstand wird

³⁾ Streng genommen, handelt es sich, wie früher (l. c.) betont, um den Vergleich



deren Einfluß überall gleich gesetzt, d. h. ausgeschaltet, werden.

⁴⁾ B. 65, 1585 [1932].

⁵⁾ Die *m*-Chlor- und auch die *m*-Brom-benzoesäure sind mit Wasserdampf flüchtig.

zur Trockne gebracht, 2-mal mit Salzsäure abgeraucht, getrocknet und im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Äther ausgezogen (I); ebenso wird das Wasserdampf-Destillat einer erschöpfenden Extraktion mit Äther unterworfen (II). I hinterläßt nach dem Abäthern eine ein klein wenig klebrige Masse, die beim Verreiben mit ganz wenig Petroläther fest wird, bei 177—186° schmilzt und aus mit wenig Chlor-phthalsäure vermengter Phthalsäure besteht ($C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.62. — $C_8H_5O_4Cl$. Ber. C 47.88, H 2.49, Cl 17.71. — Gef. C 57.00, H 3.18, Cl 1.29), II einen Rückstand, der nach dem Übersublimieren im Hochvakuum bei 97—133° schmilzt und mit wenig Benzoesäure verunreinigte Chlor-benzoesäure darstellt ($C_7H_5O_2Cl$. Ber. C 53.67, H 3.20, Cl 22.68. Gef. C 54.76, H 3.61, Cl 21.72. — $C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.92).

Der aus Benzyl-malonester und *m*-Brom-benzylbromid in der üblichen Weise darstellbare Benzyl-*[m*-brom-benzyl]-malonester stellt ein farbloses Öl vom Sdp._{0.3} 199—202° dar ($C_{21}H_{23}O_4Br$. Ber. C 60.14, H 5.53. Gef. C 60.00, H 5.70). Die zugehörige Malonsäure krystallisiert leicht, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 175° und läßt sich — am besten im Hochvakuum — glatt decarboxylieren. Die Benzyl-*[m*-brom-benzyl]-essigsäure siedet unter 0.3 mm bei 215—218°, erstarrt leicht und schmilzt bei 92°.

$C_{16}H_{15}O_2Br$. Ber. C 60.20, H 4.70. Gef. C 60.41, H 4.45.

Der Ringschluß des mit $SOCl_2$ gewonnenen Chlorids führt zu einem hellgelben, nicht krystallisierenden Keton vom Sdp._{0.5} 194—197°, das rein ist:

$C_{16}H_{13}OBr$. Ber. C 63.79, H 4.35. Gef. C 63.60, H 4.00.

aber nicht einheitlich: Schmp. des Semicarbazons 170—182°, des Oxims 99—120°, beide von der erwarteten Zusammensetzung. Bei der Oxydation in der vorhin beschriebenen Weise wurde ein sich der Brom-benzoesäure in der Zusammensetzung näherndes Gemisch von Monocarbonsäuren vom Schmp. 87—137° erhalten ($C_7H_5O_2Br$. Ber. C 41.79, H 2.49, Br 39.80. Gef. C 42.93, H 2.93, Br 38.69. — $C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.92) und ein Dicarbonsäure-Gemisch isoliert, das bei 174—187° schmolz und nur wenig verunreinigte Phthalsäure darstellte ($C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61. Gef. C 56.53, H 3.32, Br 1.70. — $C_8H_5O_4Br$. Ber. C 39.18, H 2.04, Br 32.66).

Zur Bekräftigung dieses Resultats, das auf eine vorwiegende Bildung des Ketons IV hinwies, haben wir sowohl dieses als auch das Keton V synthetisch aufgebaut. Das bereits bekannte 5-Brom-hydrindon-(1) läßt sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von wenig alkohol. Kali glatt kondensieren; das farblose Benzal-brom-hydrindon scheidet sich aus Holzgeist in schönen Kryställchen ab und schmilzt bei 194°.

$C_{16}H_{11}OBr$. Ber. C 64.21, H 3.71. Gef. C 64.01, H 3.90.

Es nimmt leicht mit Hilfe von Pd-Tierkohle 2 Atome H auf und liefert das gesättigte Keton V als feste, gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 149°.

$C_{16}H_{13}OBr$. Ber. C 63.79, H 4.35. Gef. C 63.47, H 4.60.

Das Semicarbazon (A) schmilzt bei 184°.

Das aus α -Hydrindon und *m*-Brom-benzaldehyd entstehende ungesättigte Keton schmilzt tiefer (149°):

0.1158 g Sbst.: 0.2712 g CO_2 , 0.0404 g H_2O .

$C_{16}H_{11}OBr$. Ber. C 64.21, H 3.71. Gef. C 63.90, H 3.90.

und liefert bei der Hydrierung das Keton IV als nicht krystallisierendes hellgelbes Öl vom Sdp._{0.2} 180—181°.

$C_{16}H_{13}OBr$. Ber. C 63.79, H 4.35. Gef. C 63.60, H 4.51.

Das Semicarbazon schmilzt bei 189° und gibt mit dem Semicarbazon des Ringschluß-Ketons keine Depression, während A den Schmp. auf 162—175° erniedrigt.

Der [*m*-Chlor-benzyl]-[*m*-brom-benzyl]-malonester, den wir aus [*m*-Chlor-benzyl]-malonester und *m*-Brom-benzylbromid gewannen, siedet unter 0.7 mm bei 222—226°.

$C_{21}H_{22}O_4ClBr$. Ber. C 55.56, H 4.89. Gef. C 55.54, H 5.00.

Die entsprechende Dicarbonsäure krystallisiert langsam und schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol bei 175°, die aus ihr durch Decarboxylieren im Hochvakuum gewonnene [*m*-Chlor-benzyl]-[*m*-brom-benzyl]-essigsäure siedet unter 0.3 mm um 235°, erstarrt schnell und schmilzt bei 98—100°.

$C_{16}H_{14}O_2ClBr$. Ber. C 54.33, H 3.96. Gef. C 54.50, H 3.96.

Ihr Chlorid liefert bei der $AlCl_3$ -Reaktion ein unter 1 mm von 237—245° siedendes Keton, das nach mehreren Tagen völlig erstarrt und bei 64—72° schmilzt.

$C_{16}H_{13}OCl$. Ber. C 57.23, H 3.61. Gef. C 57.23, H 3.91.

Noch unschärfer (134—160°) schmilzt das Semicarbazon und ebenso das Oxim (92—123°), die beide die richtigen analytischen Werte liefern. Das bei der Oxydation erhaltene Gemisch der Monocarbonsäuren (Schmp. 139—148°) entsprach in der Zusammensetzung zu etwa 70% der Brombenzoesäure ($C_7H_5O_2Br$. Ber. C 41.79, H 2.49. Gef. C 45.14, H 2.71. — $C_7H_5O_2Cl$. Ber. C 53.67, H 3.20), und entsprechend wies das bei 151—169° schmelzende Gemisch der Dicarbonsäuren auf einen etwa ebenso hohen Gehalt an Chlor-phthalsäure hin ($C_8H_5O_4Cl$. Ber. C 47.88, H 2.50. Gef. C 45.31, H 2.35. — $C_8H_5O_4Br$. Ber. C 39.18, H 2.04).

Benzyl-[*m*-fluor-benzyl]-malonester wurde von uns aus Benzylmalonester und *m*-Fluor-benzylbromid gewonnen. Sdp.₁₂ 214—216°.

$C_{21}H_{22}O_4F$. Ber. C 70.36, H 6.47. Gef. C 70.01, H 6.79.

Die Benzyl-[*m*-fluor-benzyl]-malonsäure krystallisiert recht leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 156—158°, die Benzyl-[*m*-fluor-benzyl]-essigsäure zeigt den Sdp.₁₂ 208—212° und schmilzt nach dem Erstarren und Umlösen aus Methanol bei 83°.

$C_{16}H_{13}O_2F$. Ber. C 74.38, H 5.86. Gef. C 73.91, H 5.78.

Das aus dem Chlorid gebildete Ring-Keton ist flüssig, siedet unter 7 mm bei 200—206° und ergab bei der Analyse:

$C_{16}H_{13}OF$. Ber. C 79.97, H 5.46. Gef. C 79.86, H 5.19.

Es lieferte ein Semicarbazon vom gedehnten Schmp. 152—170°, ein Oxim, das sich von 82—96° verflüssigte und ergab bei der Oxydation ein Monocarbonsäuren-Gemisch (Schmp. 100—110°) von einer mittleren, zwischen Benzoesäure und Fluor-benzoesäure liegenden Zusammensetzung ($C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.92. Gef. C 64.47, H 4.20. — $C_7H_5O_2F$. Ber. C 60.00, H 3.57), und ein Dicarbonsäuren-Gemisch (Schmp. 160—180°) von gleichfalls mittlerer Zusammensetzung zwischen Phthalsäure und Fluor-phthalsäure ($C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.62. Gef. C 55.14, H 3.26. — $C_8H_5O_4F$. Ber. C 52.17, H 2.72).

Der für die Gewinnung der letzten, von uns untersuchten Säure XIII benötigte [*p*-Methyl-benzyl]-[*m*-chlor-benzyl]-malonester wurde aus [*m*-Chlor-benzyl]-malonester und *p*-Methyl-benzylbromid als hellgelbes, unter 0.3 mm bei 199–203° siedendes Öl gewonnen.

$C_{22}H_{26}O_4Cl$. Ber. C 67.92, H 6.48. Gef. C 67.61, H 6.60.

Die ihm entsprechende Dicarbonsäure erstarrt sehr langsam und schmilzt unscharf (140–156°), liefert aber nach dem Decarboxylieren bei 0.2 mm die reine [*p*-Methyl-benzyl]-[*m*-chlor-benzyl]-essigsäure, die unter 0.2 mm bei 190–192° siedet, schnell erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus verd. Holzgeist bei 65° schmilzt.

$C_{17}H_{17}O_4Cl$. Ber. C 70.68, H 5.94. Gef. C 70.90, H 6.10.

Das aus der Säure gewonnene Ring-Keton ist flüssig und siedet unter 0.2 mm bei 174–178°.

$C_{17}H_{15}OCl$. Ber. C 75.39, H 5.59. Gef. C 75.19, H 5.60.

Der Schmp. des Semicarbazons lag ziemlich scharf bei 235–239°, der des Oxims bei 152–159°. Zur Oxydation erwies es sich hier günstiger, mit Kaliumbichromat und 30-proz. Schwefelsäure bis zur reinen Grünfärbung (16 Stdn.) zu kochen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird soda-alkalisch gemacht, ausgeäthert und angesäuert. Der abfiltrierte Niederschlag (A) läßt beim Auskochen mit Wasser etwas Terephthalsäure ungelöst zurück, aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten in weit größerer Menge *m*-Chlorbenzoesäure (Schmp. 153°, Mischprobe) rein ab. Das Filtrat von A wurde wie in den anderen Versuchen zur Trockne gebracht und gab bei erschöpfender Extraktion mit Äther an diesen ein bei 140–190° schmelzendes Säure-Gemisch ab, in dem die Trimellitsäure gegenüber der Chlor-phthalsäure stark überwog ($C_8H_6O_6$. Ber. C 51.43, H 2.86. Gef. C 50.59, H 2.77. — $C_8H_5O_4Cl$. Ber. C 47.88, H 2.49). Der Ringschluß geht demnach vorwiegend in der Richtung des methyl-haltigen Benzolkerns.

333. A. Spilker und W. Schade: Über Anlagerungsprodukte von Styrol an aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1932.)

Vor längeren Jahren veröffentlichte der erstere von uns in Gemeinschaft mit G. Krämer¹⁾ in diesen „Berichten“ die Ergebnisse von Untersuchungen über die bei der Einwirkung von Schwefelsäure aus Styrol und verschiedenen Benzol-Kohlenwasserstoffen entstehenden Additionsprodukte. Ausgehend von der Behandlung styrol-haltiger Rohxylo-Fractionen mit konz. Schwefelsäure, die zur Bildung einer flüssigen Verbindung von hohem Siedepunkte führte, die, wie wir weiterhin nachweisen konnten, aus je 1 Mol. Styrol und Xylol durch Anlagerung entstanden war, gingen wir dann dazu über, die Anlagerungsprodukte aus verschiedenen reinen Benzol-Kohlenwasserstoffen an Styrol darzustellen, und zwar wurden Toluol, die drei Xylole und Pseudocumol gewählt.

¹⁾ B. 23, 3169, 3269 [1890], 24, 2785 [1891].