

80. Wasaburo Kimura: Über die Friedel-Craftssche Synthese des *p*-Jod-acetophenons und über *p*-Jod- ω -brom-acetophenon.

[Aus d. Institut für chem. Forschung, Kaiserl. Universität zu Kyoto.]
(Eingegangen am 8. Januar 1934.)

Das *p*-Jod-acetophenon wurde im Jahre 1885 von Klinger¹⁾ aus diazotiertem *p*-Amino-acetophenon dargestellt. Dieser hat auch durch Oxydation mit Chromsäure zu *p*-Jod-benzoësäure (Schmp. 265–266°) erwiesen, daß das Jod und die Acetylgruppe in *para*-Stellung gebunden sind. Später hat Schweizer²⁾ das jodierte Acetophenon mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnen; 1920 haben dann Reid und Judefind³⁾ die Verbindung mit dem Schmp. 85° als Zwischenprodukt des *p*-Jod- ω -brom-acetophenons, das sie als Reagens zur Identifizierung von organischen Säuren vorschlugen, ebenfalls mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion dargestellt.

Bei der Friedel-Craftsschen Synthese des *p*-Jod-acetophenons durch Kondensation von Essigsäure-chlorid mit Jod-benzol in Gegenwart von wasser-freiem Aluminiumchlorid nach der von Reid und Judefind gegebenen Vorschrift hat der Verfasser nun beobachtet, daß die Ausbeute an Keton infolge unerwünschter, reichlicher Bildung von dunkelrotem Öl sehr gering ist. Nach den oben genannten Autoren werden Jod-benzol, Lösungsmittel und AlCl_3 gemischt; darauf wird das Acetylchlorid in kleinen Portionen in Abständen von je 30 Min. zufüßen gelassen, so daß dessen Gesamtmenge erst nach etwa 8 Stdn. zugesetzt ist. Im Reaktionsgemisch ist mithin das AlCl_3 in großem Überschuß vorhanden, besonders zu Anfang der Reaktion. Durch Versuche wurde nun festgestellt, daß die Ausbeute an Keton um so geringer ist, je mehr Zeit von dem Zusatz der gesamten Menge Acetylchlorid ab vergeht.

Es ist zu vermuten, daß diese schlechte Ausbeute hauptsächlich durch Jod-Abspaltung infolge der Nebenreaktionen zwischen dem im Überschuß vorhandenen AlCl_3 und den jodhaltigen Reaktions-Komponenten verursacht wird; denn die Halogen abspaltende Wirkung von AlCl_3 ist bereits mehrfach, so von Groggins⁴⁾, Noller und Adams⁵⁾, beobachtet worden. Bei den Versuchen von Reid und Judefind sinken übrigens die Ausbeuten an den drei *p*-Halogen-acetophenonen in der Reihenfolge: *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-acetophenon.

Unter Beibehaltung des äquivalenten Mischungs-Verhältnisses von Jod-benzol, Acetylchlorid und AlCl_3 bis zum Schluß der Reaktion ließ sich die vermutete Nebenreaktion beseitigen und die Ausbeute bis auf 80–95 % d. Th. verbessern, als alle drei Reaktions-Komponenten vor Beginn des Versuchs gemischt und die Umsetzung dann durch vorsichtiges Erwärmen angeregt wurde.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Jod-benzol.

Das Jod-benzol ließ sich nach dem Verfahren von Dains und Brewster⁶⁾ durch Oxydation einer Mischung von Jod und Benzol mittels rauchender

¹⁾ J. Klinger, B. 18, 2692 [1885].

²⁾ R. Schweizer, B. 24, 551 [1891].

³⁾ W. L. Judefind u. E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1043 [1920].

⁴⁾ P. H. Groggins, A. J. Stirton u. H. P. Newton, Ind. engin. Chem. 23, 893 [1931]. ⁵⁾ C. R. Noller u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1889 [1924].

⁶⁾ F. B. Dains u. R. Q. Brewster, Gilman, Organic Synthesis, Collect. Vol. 1, 316 [1932].

Salpetersäure leicht mit guter Ausbeute darstellen, während die Gewinnung nach der Sandmeyerschen Reaktion nicht befriedigend gelingen wollte.

In einen 3-halsigen 2-l-Rundkolben, der mit Rückflußkühler, Rührwerk und Scheidetrichter versehen war, wurden 381 g (1.5 Mol.) Jod und 400 g Benzol (455 ccm, 5.1 Mol.) hineingewogen; dann wurden bei einer Temperatur unterhalb 60° und unter Umrühren 275 ccm Salpetersäure ($d = 1.50$) langsam zugetropft. Nach 15 Min. langem Kochen war die Jod-Färbung verschwunden; nunmehr wurde die ölige Schicht abgehoben, mit dem gleichen Volumen 10-proz. Natronlauge vermischt und mit Wasserdampf destilliert. Um die etwa als Begleitstoff vorhandene Nitroverbindung zu entfernen, wurde das Öl mit 300 ccm Wasser, 200 g Eisenspänen und 20 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. durchgerührt, das Filtrat mit Salzsäure kongo-sauer gemacht und wieder mit Wasserdampf destilliert. Aus den 605 g ölichen Destillates wurde unter Verwendung eines Widmerschen Aufsatzes die Fraktion von 184–186° abgetrennt. Ausbeute 510 g; Sdp.₁₀ 75°.

Darstellung von *p*-Jod-acetophenon.

In einem 3-halsigen 1-l-Rundkolben, der mit Rückflußkühler, Rührwerk und Scheidetrichter versehen war, wurden 140–150 g (1.05–1.10 Mol.) fein gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid (sublimatum pro synthesi von E. Merck) in 250 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff (Sdp. 56–56.5°) suspendiert; unter Umrühren und Kühlen mit Wasser ließ man dann eine Mischung von 204 g (1 Mol.) Jod-benzol (Sdp. 184–186°) und 85 g (1.1 Mol.) Essigsäure-chlorid (Sdp. 51–52°) aus dem Scheidetrichter zufließen, worauf das Gemisch vorsichtig bis zum Sieden erhitzt wurde. Nach etwa 30–40 Min. langem Kochen, als Entweichen von HCl kaum noch bemerkbar war, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der noch flüssige Kolben-Inhalt langsam, unter kräftigem Umrühren, auf Eis gegossen. Das abgeschiedene, schwach gelbe, krystallinische Produkt wurde unter guter Kühlung abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen, mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 2–3-proz. Thiosulfat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit wasser-freiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Ausbeute an rohem Keton 80–95 % d. Th. Weiße Schuppen aus Alkohol, Schmp. 85°.

C_8H_7OJ . Ber. J 51.60. Gef. J (nach Carius) 51.81.

Darstellung von *p*-Jod- ω -brom-acetophenon.

Das *p*-Jod- ω -brom-acetophenon wurde nach Reid und Judefind³⁾ durch Bromierung von *p*-Jod-acetophenon in Eisessig mit beinahe theoretischer Ausbeute gewonnen. 24.6 g ($1/10$ Mol.) *p*-Jod-acetophenon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und 5.2 ccm ($1/5$ Mol.) Brom unter Umrühren nach und nach zugetropft. Die Temperatur wurde unter 70° gehalten; neues Brom wurde erst zugegeben, wenn die rote Färbung der Lösung verschwunden war. Nach der Bromierung wurde das Gemisch gekühlt, das abgeschiedene krystallinische Produkt abgenutscht, mit kaltem Eisessig, verd. Essigsäure und Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an dem auf einer Tonplatte getrockneten Rohprodukt vom Schmp. 112–116° betrug 31.0 g. Aus 94-proz. Alkohol krystallisiert es nach Reinigung mit aktiver Kali in silberglänzenden, langen Nadeln, die bei 118° schmelzen. Ausbeute 26 g.

C_8H_6OBrJ . Ber. Br 24.60, J 39.06. Gef. (nach Carius) Br 24.62, J 39.12.