

und -bromide*). Durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit wenig überschüssigem Quecksilber(II)-chlorid entsteht ebenfalls ein Gemisch der beiden Halogenide^{10,11)}.

H. Bergmann dankt für ein Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie, Fond der Chemie.

Beschreibung der Versuche

Quecksilberdiphenyl: Aus 32 g (1.33 Grammatom) Magnesiumspänen, 256 g (1.6 Mol) frisch dest. Brombenzol und 400 ccm absol. Äther wird in einer Stickstoff-Atmosphäre in sonst üblicher Weise die Grignard-Lösung hergestellt. Zur Entfernung des geringfügigen, teilweise staubfeinen Mg-Rückstandes wird die Lösung mittels eines Hebers, der mit Glaswolle versehen ist, durch Stickstoff in einen anderen mit Stickstoff gefüllten Kolben gedrückt. Dann werden nach Zufügen von 100 ccm absol. Äther unter kräftigem Turbinieren unter Rückfluß 136 g (0.5 Mol) Quecksilber(II)-chlorid in kleinen Anteilen (je 5–7 g) im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. zugesetzt; über dem Reaktionsgemisch wird dabei eine Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten. Nach Zugabe des ganzen Quecksilber(II)-chlorides werden 100 ccm absol. Äther, um den Verdampfungsverlust zu ersetzen, zugefügt und zunächst 2 Stdn. auf dem Wasserbade auf 45° erhitzt, wobei ein Teil des Äthers mit dem Stickstoff entweicht. Dann werden 300 ccm absol. Xylol zugesetzt, worauf die Temperatur auf 75° gesteigert werden kann. Nach weiterer 2 Stdn. werden nochmals 300 ccm absol. Xylol zugesetzt und noch 4 Stdn. auf 90° erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird so kräftig gerührt, daß der gebildete Niederschlag sich nicht absetzt. Nach dem Erkalten wird die Äther-Xylol-Lösung vom Rückstand abgesaugt; dieser wird mit Xylol erschöpfend ausgezogen und darauf verworfen. Das Reaktionsgemisch wird unter Außenkühlung mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, die organische Schicht abgetrennt, mit der Xylol-Lösung, die zum Extrahieren des Niederschlages diente, vereinigt, mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und i. Vak. der Wasserstrahlpumpe das Lösungsmittel abgedampft; der krist., fast farblose Rückstand ist Quecksilberdiphenyl. Die Ausbeute beträgt über 150 g (85% d.Th.), Schmp. 121–125°; aus Methanol umkristallisiert Schmp. 125°.

101. Jean D'Ans und Hans Zimmer: Der Einfluß von Katalysatoren auf den Verlauf der Friesschen Reaktion*)

[Lehrstuhl für allgemeine und technische Chemie der Technischen Universität,
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 4. März 1952)

Es werden die gebräuchlichsten Katalysatoren zur Einleitung einer Friesschen Reaktion sowie einige bisher nicht benutzte Halogenide und Organometallhalogenide auf ihre Wirksamkeit untersucht. Es zeigt sich, daß bei Umlagerungen von α -Naphthylacetat in Nitrobenzol als Lösungsmittel die erzielte Ausbeute und auch die Richtung der Isomerisierung vom benutzten Metallhalogenid abhängt. Bei Umlagerungen ohne Lösungsmittel werden dagegen nur die Ausbeuten an Oxyketon beeinflusst.

Die Friessche Reaktion, die eine Umlagerung eines Phenolesters in ein Oxyketon unter Mitwirkung eines Metallhalogenides darstellt, läßt sich mit

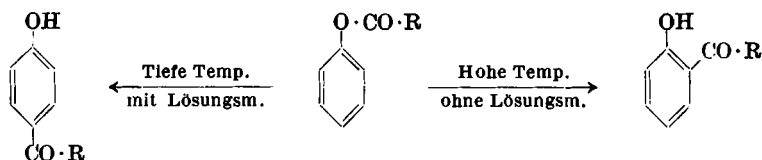
⁹⁾ C. S. Marvel u. V. L. Gould, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 153 [1922].

¹⁰⁾ P. Rumpf, C. 1948 II, 1453.

¹¹⁾ Vergl. hierzu die Monographie von F. Runge, Organometallverbindungen, Stuttgart 1944; F. Whitmore, Org. Compounds of Mercury, New York 1921, beschreibt keinen Halogenaustausch.

*) Diese Arbeit ist wie die vorstehende Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

und ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen vornehmen¹⁾. Es hat sich gezeigt, daß das Arbeiten ohne Lösungsmittel und bei hohen Temperaturen (100–180°) *o*-Oxy-ketone, dagegen bei niedrigen Temperaturen (0 bis 80°) und vor allen Dingen mit Nitrobenzol²⁾ als Lösungsmittel *p*-Oxy-ketone ergeben. Die Friessche Reaktion läßt sich also wie folgt schematisch darstellen:



Die Art der Isomerisierung hängt demnach von der Temperatur und dem benutzten Lösungsmittel ab.

Ziel unserer Untersuchungen war es, die Wirksamkeit von verschiedenen Metallhalogeniden bei der Friesschen Reaktion zu untersuchen. Es zeigte sich, daß auch das Metallhalogenid einen Einfluß auf die Art der Isomerisierung sowie auf die Ausbeuten ausübt; ersterer tritt z.B. in Nitrobenzol-Lösungen auf, beim Arbeiten ohne Lösungsmittel wird dagegen nur die Ausbeute beeinflusst. Als Ester wurde α -Naphthylacetat gewählt, weil es bereits bei tiefer Temperatur (10–20°) das *o*-Isomere gibt, weiter, weil sowohl das *o*- wie das *p*-Isomere fest ist und beide verhältnismäßig leicht voneinander getrennt werden können. Die Umlagerungen in Nitrobenzol-Lösung wurden bei $20.4 \pm 0.3^\circ$ durchgeführt; die Umlagerungen ohne Lösungsmittel konnten wegen der unterschiedlichen Wirksamkeit der benutzten Katalysatoren nicht bei gleichen Temperaturen ausgeführt werden. Die erzielten Ausbeuten sind in den Tafeln 1 und 3 zusammengefaßt.

Wie die Tafel 1 erkennen läßt, ergeben TiCl_4 , SnCl_4 und FeCl_3 unter Bedingungen, bei denen das üblicherweise benutzte AlCl_3 und auch das AlBr_3 überwiegend zu *p*-Keton isomerisieren, zur Hauptsache *o*-Keton.

Außer den in der Tafel angegebenen Metallhalogeniden wurden noch HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, LaBr_3 , CCl_4 , SiCl_4 , SnCl_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$, PCl_3 , CrCl_3 und FeCl_2 geprüft; diese erwiesen sich aber als unwirksam. CCl_4 , SiCl_4 und PCl_3 sind in Nitrobenzol löslich im Gegensatz zu den unlöslichen HgCl_2 , LaBr_3 , SnCl_2 , CrCl_3 und FeCl_2 und dem schwer löslichen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$. Die katalytische Wirkung ist also nicht allein durch die Löslichkeit im benutzten Lösungsmittel bedingt.

Die wirksamen Halogenide zeichnen sich durch die Fähigkeit aus, ein Elektronenpaar aufnehmen zu können, sie besitzen also eine nicht abgesättigte Valenzelektronenschale. Wie aus den Versuchen mit den Sn-organischen Verbindungen hervorgeht, muß das Halogenid, wenn es sich zur Einleitung einer Friesschen Verschiebung eignen soll, leicht polarisierbar sein. So ist SnCl_4

¹⁾ Ausführliche Literaturzusammenstellung bis einschließlich 1946 s. A. H. Blatt, Org. Reactions, Vol. 1, 342–369 [1947], New York.

²⁾ K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, A. 460, 56 [1928].

Tafel 1. Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Friessche Verschiebung bei α -Naphthylacetat

MeHal*)	2-Acetyl-**) naphthol-(1)	4-Acetyl-***) naphthol-(1)	Gesamtausb. i. %
AlCl ₃	0.9 g	1.4 g	37.1
AlBr ₃	1.2 g	1.6 g	40.4
AlCl ₃ + HgCl ₂	0.8 g	1.4 g	35.4
TiCl ₄ *)	2.5 g	0.8 g	53.5
SnCl ₄	1.05 g	0.2 g	18.5
C ₆ H ₅ SnCl ₃ **)	0.22 g	Spuren	17.0
FeCl ₃ ***)	0.8 g	0.1 g	14.5

*) Es wurden immer $\frac{1}{20}$ Mol Halogenid und $\frac{1}{30}$ Mol Ester (6.2 g) benutzt, in Nitrobenzol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt; Reaktionszeit 5 Stdn. bei 20.4°.

) Schmp. 97–98°. *) Schmp. 196–197°.

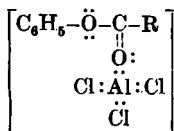
+) Bei der Verwendung von TiCl₄ muß gerührt werden, da es mit Nitrobenzol eine Molekülverbindung 1:1 vom Schmp. 71–75° gibt, die auch im Überschuß von Nitrobenzol nur mäßig löslich ist; ein nicht gerührter Ansatz ergab eine Gesamtausbeute von nur 12.5% (Reaktionszeit 3 Stdn.).

**) Einwaage $\frac{1}{50}$ Mol (3.7 g) Ester und $\frac{1}{40}$ Mol Phenylzinntrichlorid.

***) Bei der Verwendung von FeCl₃ entstehen viele harzige Nebenprodukte.

ein guter Katalysator, C₆H₅SnCl₃ zeigt noch leidliche katalytische Eigenschaften, während das (C₆H₅)₃SnCl unwirksam ist. Durch die Abwandlung der Bindung nach der homöopolaren Seite hin, ist ein Abfall der Restvalenzkräfte bedingt³⁾ und so die Bildung des Ausgangs-Komplexes (s. unten) zwischen Ester und Halogenid ausgeschlossen. Entsprechend dieser Vorstellung sind auch die Versuche mit Phenylquecksilberbromid negativ ausgefallen. Der Vollständigkeit wegen wurden auch rein metallorganische Verbindungen wie Sn(C₆H₅)₄, Al(C₆H₅)₃ und Hg(C₆H₅)₂ geprüft und als unwirksam befunden.

Als erster Schritt zur Einleitung der Friesschen Reaktion dürfte also die Bildung einer Koordinationsverbindung zwischen dem Ester und dem Halogenid nach der nebenstehenden Formel anzunehmen sein. Die Bildung eines solchen Halogenid-Komplexes wird dadurch wahrscheinlich, daß etwas mehr als 1 Mol. Halogenid pro Mol. Ester angewandt werden muß, um merkliche Ausbeuten an Oxyketon zu erhalten. Eine weitere Steigerung der Ausbeuten durch größere Mengen an zugesetztem Halogenid tritt nicht ein. Dieses Verhalten wurde an *o*-Kresylacetat geprüft. Die Tafel 2 gibt über Versuche an *o*-Kresylacetat Auskunft.



Bei den Versuchen ohne Lösungsmittel zeigte es sich, daß FeCl₃ und CrCl₃ ebenfalls eine recht gute katalytische Wirksamkeit besitzen, LaBr₃ und SnCl₂ mäßiger wirksam, während völlig unwirksam wieder C₆H₅HgBr, CCl₄, SiCl₄, (C₆H₅)₃SnCl, PCl₃, FeCl₂ sowie die metallorganischen Verbindungen Hg(C₆H₅)₂,

³⁾ F. Hein, Chemische Koordinationslehre, S. 429, S. Hirzel, Leipzig 1950.

Tafel 2. Einfluß der Katalysatormenge auf die Friessche Verschiebung bei *o*-Kresylacetat

Nitrobenzol	AlCl ₃	Estermenge	2-Methyl-4-acetyl-phenol	Ausbeute
250 ccm	0.06 Mol 7.8 g	0.06 Mol	2.1 g	23.3%
250 ccm	0.12 Mol 15.6 g	0.06 Mol	4.1 g	45.5%
250 ccm	0.3 Mol 39.0 g	0.06 Mol	4.15 g	45.5%

Al(C₆H₅)₃ und Sn(C₆H₅)₄ sind. Bei sämtlichen Versuchen (s. Tafel 3) wurde nur 2-Acetyl-naphthol-(1) erhalten; es wurde durch das Ausbleiben einer Schmelzpunktserniedrigung mit reinem Material und durch Vergleich von Debye-Scherrer-Diagrammen identifiziert.

Tafel 3. Friessche Verschiebung bei α -Naphthylacetat ohne Lösungsmittel

MeHal	Temp. bei der HCl-Entw. beginnt	Rk.-Zeit	Ausbeute	
HgCl ₂	—	240 Min.	1.0 g	34 %
AlCl ₃	etwa 75°	210 „	3.1 g	50 %
LaBr ₃	„ 140°	300 „	0.2 g	3.0%
SnCl ₄	„ 110°	15 „	max. 5.0 g	81 %
C ₆ H ₅ SnCl ₃	„ 120°	120 „	0.5 g	8.1%
SnCl ₂	„ 150°	180 „	0.25 g	4.0%
CrCl ₃	„ 105°	45 „	2.0 g	32.2%
FeCl ₃ *)	„ 60°	45 „	etwa 1.0–1.5 g	24.4%
FeCl ₂	„ 180°(?)	240 „	Spuren	—

*) Bei den Umlagerungen mit FeCl₃ wurde der benutzte Ester immer stark oxydiert und das Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert; es wurden nach 1½ bis 2 Stdn. 92 bzw. 95% des eingesetzten Fe^{III} als Fe^{II} mittels Permanganat-Titration gefunden. Daß die umlagernde Wirkung allein dem Fe^{III} zukommt, beweisen die negativen Versuche mit Fe^{II}.

Die angewandten Metallhalogenide wurden auch auf ihre Wirksamkeit beim *o*-Kresylacetat geprüft; es wurden Ergebnisse erhalten, die denen beim α -Naphthylacetat in bezug auf die Wirksamkeit gleichen. Weiterhin wurde auch die Umlagerung eines Esters einer ungesättigten Säure, des α -Naphthylcinnamats, untersucht. Von den bisher als wirksam befundenen Metallhalogeniden schied nur das FeCl₃ wegen seiner oxydierenden Wirkung aus. Mit den anderen Halogeniden entstand bei der Umlagerung von α -Naphthylcinnamat in Nitrobenzol in 20-proz. Ausbeute das 4-Cinnamoyl-naphthol (1). Die 4-Stellung des Cinnamoyl-Restes wurde durch Synthese bewiesen. Hierzu wurde 4-Acetyl-naphthol-(1) mit Benzaldehyd in 50-proz. Natronlauge kondensiert; die erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem 4-Cinnamoyl-naphthol-(1).

Beschreibung der Versuche⁴⁾

A) Herstellung der Ausgangsmaterialien

α -Naphthylacetat wurde nach G. Tassinari⁵⁾ und nach L. Schaeffer⁶⁾ dargestellt; Schmp. 44.5°.

α -Naphthyleinnamat: 19 g α -Naphthol und 24 g Zimtsäurechlorid wurden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung erhitzt. Danach wurde ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben, worauf abermals Chlorwasserstoff entwich, dann nochmals 30 Min. erhitzt und anschließend auf Eis gegossen. Der Ester wurde durch Ausäthern, Waschen mit Hydrogencarbonat-Lösung, Neutralwaschen mit dest. Wasser, Trocknen, Klären mit wenig Tierkohle und Abdampfen des Äthers gewonnen; Schmp. 109.5–110.5°⁷⁾. Filzige, ockergelbe Nadeln aus 80-proz. Alkohol; Ausb. 25 g (66%).

Phenylzintrichlorid wurde nach K. A. Kozeschkow⁸⁾ aus 24 g Tetraphenylzinn und 44 g (20 ccm) Zinntetrachlorid durch Erhitzen im Bombenrohr (1 Stde. auf 215° und 2 Stdn. zwischen 220 bis 230°) hergestellt; braune Flüssigkeit, die durch mehrmalige Vak.-Destillation gereinigt wurde. Es wurde die Fraktion vom Sdp._{13–15} 128–130° verwendet; Ausb. 22%, d_{20}^{20} 1.84.

Triphenylzinncchlorid^{9,10)} wurde aus 63 g Tetraphenylzinn und 13 g Zinntetrachlorid (6 ccm) im Bombenrohr erhalten; die Temperatur wurde innerhalb 2 Stdn. auf 220° gebracht, dann 20 Stdn. zwischen 220 und 240° gehalten; nach dem Erkalten erstarrte der Rohrinhalt zu einer schwach gelblichen Kristallmasse (im Rohr herrschte Unterdruck). Der Rohrinhalt wurde mit viel siedendem Methanol gelöst, von wenig nicht umgesetzten $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ abfiltriert und nach dem Erkalten durch Zugabe von Wasser ausgefällt; nach dem Abnutschen wurde auf Ton getrocknet. Schmp. 104°; Ausb. 19 g (76%). Es ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 270–280° ansteigt, da sonst eine tiefgehende Zersetzung des Reaktionsgemisches erfolgt.

B) Umlagerungen mit Lösungsmittel

Es wurde allgemein so verfahren, daß zunächst $1/30$ Mol Metallhalogenid in etwa 70–80 ccm trockenes, käufliches Nitrobenzol eingetragen wurden. Die Köhlchen wurden nun bis zur Lösung und bis zum Temperatenausgleich der löslichen Halogenide in den Thermostaten eingehängt; danach wurde $1/30$ Mol Ester hinzugegeben, der sich schnell unter Braunfärbung (keine HCl-Entwicklung) löste, auf 100 ccm aufgefüllt und wieder in den Thermostaten eingehängt. Die Umlagerungen wurden durch Eingießen in verd. Salzsäure beendet. Danach wurde ausgeäthert, die Ätherschicht erschöpfend mit 10-proz. Natronlauge ausgezogen; die Ketone wurden dann durch Eingießen in konz. Salzsäure gefällt, filtriert und aus Benzol umkristallisiert. Es wurden hierzu immer 250 ccm Benzol in zwei Anteilen für einen Ansatz von $1/30$ Mol α -Naphthylacetat verwandt. Die isomeren Oxyketone lassen sich so trennen¹¹⁾; denn 4-Acetyl-naphthol-(1) ist in kaltem Benzol schwer löslich, während 2-Acetyl-naphthol-(1) sehr leicht löslich ist.

4-Cinnamoyl-naphthol-(1): 2.7 g ($1/100$ Mol) α -Naphthyleinnamat wurden nach vorstehendem Verfahren mit 2.0 g ($1/75$ Mol) AlCl_3 innerhalb 10 Stdn. umgelagert

⁴⁾ Alle mitgeteilten Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 10, 491 [1880].

⁶⁾ A. 152, 287 [1869].

⁷⁾ Vergl. Beilsteins Handb. d. organ. Chemie (IV. Aufl.), Bd. IX, S. 585.

⁸⁾ B. 62, 996 [1929].

⁹⁾ Modifiziert nach K. A. Kozeschkow, M. M. Najd u. P. Alexandrow, B. 67, 1348 [1934].

¹⁰⁾ Herr cand. chem. Klaus Lübke unterstützte uns bei der Herstellung der Sn-organischen Verbindungen bestens.

¹¹⁾ H. Lederer, Journ. prakt. Chem. [2] 185, 49 [1932].

(Temp. 19.6°) und wie vorstehend aufgearbeitet. Aus Methanol feine, grünlichgelbe Stäbchen vom Schmp. 190.5°; Ausb. 0.55 g (20% d.Th.). Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung.

$C_{19}H_{14}O_2$ (274.3) Ber. C 83.19 H 5.15 Gef. C 83.24 H 5.09

Die 4-Stellung des Cinnamoylrestes wurde durch Synthese bewiesen. Hierzu wurden 5 g 4-Acetyl-naphthol-(1) und 3 g Benzaldehyd in 50 g Alkohol gelöst und 20 g wäßr. 50-proz. Natronlauge hinzugegeben. Es wurde auf dem siedenden Wasserbade 1 Stde. erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbte; danach wurde in viel kaltes Wasser eingegossen und von einem roten Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei das 4-Cinnamoyl-naphthol-(1) gelb ausfiel (Rohausb. 6.1 g). Aus Methanol grünlichgelbe Stäbchen vom Schmp. 190.5°. Eine Schmelzpunkterniedrigung mit dem vorstehenden Präparat trat nicht ein.

$C_{19}H_{14}O_2$ (274.3) Ber. C 83.19 H 5.15 Gef. C 83.00 H 5.17

Das 4-Cinnamoyl-naphthol-(1) gibt mit Kalilauge, Natronlauge und Bariumhydroxyd tiefrote Lösungen; die Alkalisalze sind ebenfalls rot. Mit Eisen(III)-chlorid entsteht keine Färbung.

C) Umlagerungen ohne Lösungsmittel

Methodisch wurde an den bewährten Vorschriften von K. W. Rosenmund und W. Schnurr²⁾ oder von K. v. Auwers¹²⁾ nichts geändert.

Bei den Umlagerungen mit Eisen(III)-chlorid sind aber die dort beschriebenen Aufarbeitungsmethoden ungeeignet, da als Reaktionsprodukt ein Harz anfällt, das sich selbst in siedendem Äther nur wenig löst. Es wurde daher so verfahren, daß das Harz mit Seesand verrieben und im Soxhlet-Apparat innerhalb 6–8 Stunden mit Äther extrahiert wurde. Danach wurde mit 6–8-proz. Natronlauge extrahiert und wie vorstehend beschrieben weiter aufgearbeitet.

102. Kurt H. Meyer† und Chen-Piao Feng: Über Hemiacetale des Chlorals mit Amylose*)**) (Eingegangen am 22. März 1952)

[Laboratoires de Chimie organique et inorganique de l'Université de Genève]

(Eingegangen am 22. März 1952)

Die durch Addition von Chloral an Amylose gebildeten Hemiacetale werden untersucht. Ihre Löslichkeit und der Farbton ihrer Reaktion mit Jod hängt von dem Prozentsatz der Glucosereste ab, die mit Chloral verbunden sind.

Vor einiger Zeit berichteten wir¹⁾ über eine Verbindung der Cellulose mit Chloral, die den bekannten Hemiacetalen aus Chloral und Alkohol zuzugesellen ist. Die Verbindung entsteht bei Einwirkung einer Mischung von Chloral und Pyridin auf umgefällte Cellulose; diese löst sich im Reaktionsgemisch auf.

Wir berichten im folgenden über die entsprechende Verbindung aus Chloral und dem von uns 1940 beschriebenen unverzweigten Polysaccharid der Stärke²⁾.

¹²⁾ Z.B. K. von Auwers u. W. Mauss, B. 61, 293 [1928].

*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

**) Zu unserem großen Bedauern erfuhren wir, daß Herr Professor K. H. Meyer wenige Wochen nach Eingang seines Beitrags am 14. April 1952 gestorben ist.

Die Redaktion.

¹⁾ K. H. Meyer, M. Studer u. A. J. A. van der Wyk, Monatsh. Chem. 81, 151 [1950]. ²⁾ K. H. Meyer, Naturwiss. 28, 397 [1940].