

## Oxalylehlorid, VI. Mitteilung<sup>1)</sup>. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalylehlorid

von

H. Staudinger, E. Schlenker<sup>2)</sup> und H. Goldstein.

(27. III. 21.)

In dem Oxalylehlorid hofften wir ein bequemes Reagens zur Herstellung von ortho-Diketonen in der Hand zu haben. Die ersten Versuche zeigten aber, dass diese Erwartungen nicht ohne weiteres zutrafen. Denn es werden bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion in der Regel nicht die gesuchten Diketone, sondern nur Ketonderivate erhalten, da das Oxalylehlorid durch Aluminiumehlorid unter Kohlenoxydabspaltung in Phosgen zersetzt wird. Nur bei dem reaktionsfähigen Phenoläther verläuft die Kondensation des Oxalylehlorids nach der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion schneller, als seine Zersetzung. So konnte bei Versuchen, die der eine von uns gemeinsam mit *R. Schöller*<sup>3)</sup> machte, aus Anisol das Anisil erhalten werden.

Merkwürdigerweise versagte die Reaktion bei mehrwertigen Phenoläthern. Bei Hydrochinonäther und Resorcin entstehen mit Oxalylehlorid Derivate des Benzophenons und nicht des Benzils, obwohl man gerade im letzteren Falle eine besondere Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms hätte erwarten sollen. Bei Veratrol endlich erhält man neben dem Keton in geringer Menge das entsprechende Benzilderivat.

*Liebermann*<sup>4)</sup> und seine Mitarbeiter konnten weiter in einer Reihe von Arbeiten zeigen, dass man durch Einwirken von Oxalylehlorid auf Anthracen, das auch besonders reaktionsfähige Wasserstoffatome hat, ein ortho-Diketon, das Ace-anthrenchinon, erhalten kann. Eine Reihe anderer kondensierter Kohlenwasserstoffe reagieren ähnlich<sup>5)</sup>; dagegen konnte aus Naphtalin und Oxalylehlorid kein Acenaphtenchinonderivat erhalten werden.

<sup>1)</sup> V. Mitteilung vergl. B. **46**, 1426 (1913).

<sup>2)</sup> Vergl. Diss. *E. Schlenker*, Zürich 1920.

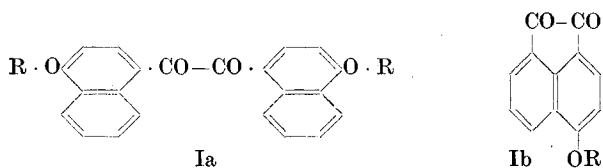
<sup>3)</sup> Vergl. *H. Staudinger*, B. **45**, 1594 (1912).

<sup>4)</sup> Vergl. *Liebermann* und *Zsuffa* B. **44**, 202, 852 (1911).

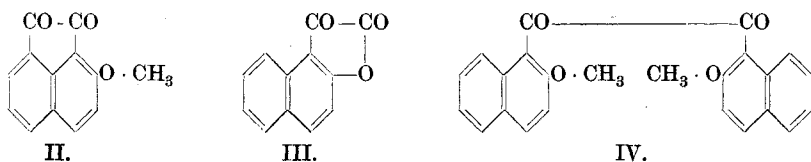
<sup>5)</sup> Vergl. *Liebermann*, B. **44**, 1453 (1911); B. **45**, 1186 (1912).

Es schien uns nun möglich, bei Anwendung solcher Naphtalin-derivate, deren Wasserstoffatome besonders reaktionsfähig sind, zu Acenaphten-chinonderivaten zu gelangen, und wir haben die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Naphtoläther, die schon von *M. Giua*<sup>1)</sup> bearbeitet sind, von neuem aufgegriffen.

Bei  $\alpha$ -Naphtoläther erhielten wir, entsprechend den früheren Beobachtungen, ein Derivat des Naphtils (Formel Ia)<sup>2)</sup> und nicht des Acenaphten-chinons (Formel Ib).



$\beta$ -Naphtoläther liefern mit Oxalylchlorid einmal ein Benzocumarandionderivat der Formel III, das auch leicht aus  $\beta$ -Naphtol und Oxalylchlorid erhalten werden kann; ferner nach den Untersuchungen von *M. Giua* ein Ketonderivat; ein Benzilderivat (von Formel IV) wurde nicht beobachtet; und schliesslich in geringer Ausbeute ein Acenaphten-chinonderivat (Formel II); dieses wird in der folgenden Arbeit beschrieben und ist auf anderem Weg leicht zugänglich.



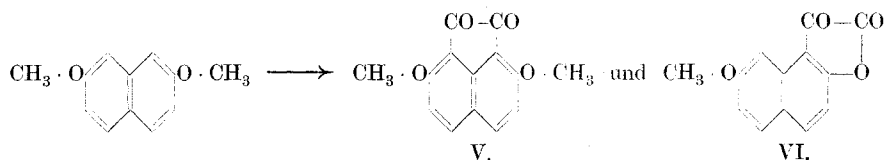
$\beta$ -Naphtol-phenyläther und -benzyläther liefern bei der Kondensation mit Oxalylchlorid keine einheitlichen Produkte; die Reaktion wurde hier nicht weiter verfolgt.

Man sollte erwarten, dass der 2,7-Dioxynaphtalin-dimethyläther zur Herstellung von Acenaphten-chinonderivaten besonders geeignet sei, da hier die beiden Wasserstoffatome in 1,8-Stellung infolge der Nachbarschaft der Methoxygruppe sehr reaktionsfähig sein müssen.

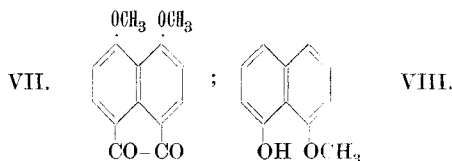
<sup>1)</sup> Vergl. *M. Giua*, G. **47**, I. 51; C **1918**, I. 1158.

<sup>2)</sup> Der Körper ist voraussichtlich in 1,4-Stellung substituiert. *Gattermann* hat bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion mit  $\alpha$ -Naphtoläthern eine Substitution des p-Wasserstoffs beobachtet. Vergl. B. **23**, 1208 (1890); A. **357**, 315 (1907).

Aber auch hier bildete sich hauptsächlich ein Cumarandionderivat der Formel VI und nur wenig Acenaphten-chinonderivat der Formel V.



Wir hofften schliesslich noch, dass der 1,8-Dioxynaphtalin-dimethyläther mit Oxalylchlorid ein Acenaphten-chinonderivat (VII) liefern könne und nicht ein Naphtilderivat. Hier müssten die zwei Wasserstoffatome in 4,5-Stellung sehr reaktionsfähig sein. Aber bei der Methylierung des 1,8-Dioxynaphtalins wurde bisher nicht der Dimethyläther erhalten, sondern nur der Monomethyläther VIII, der zu einer Kondensation nicht brauchbar ist.



Wir hatten schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass merkwürdigerweise das gegen Aluminiumchlorid viel empfindlichere Oxalylbromid bei der *Friedel-Crafts'schen* Reaktion leichter Diketone liefert, als das Oxalylchlorid. Hier muss eben, wie schon früher ausgeführt, die Kondensation infolge der grösseren Reaktionsfähigkeit schneller verlaufen, als der Zerfall unter Kohlenoxydabspaltung. Dieser Gedankengang wurde mittlerweile auch von *Karl Fleischer* und *Paul Wolffer*<sup>1)</sup> aufgegriffen und zur Darstellung eines Acenaphten-chinonderivates verwertet. Wir hatten beim Naphtalin keine günstigen Erfahrungen gemacht und konnten mit Oxalylbromid Acenaphten-chinon nicht erhalten; es entsteht vielmehr, wie mit Oxalylchlorid, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtoësäure. Mit Anthracen bildet sich das Ace-anthrenchinon nur in geringer Menge; und zur Darstellung dieses interessanten Körpers ist Oxalylbromid nicht geeigneter als Oxalylchlorid. Dagegen scheint Oxalylbromid mit Phenoläthern leicht unter Bildung von ortho-Diketonderivaten zu reagieren, doch haben wir die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt; sie sollen wieder aufgegriffen werden.

<sup>1)</sup> Vergl. *Karl Fleischer* und *Paul Wolffer*, B. 53, 925 (1920).

## Experimenteller Teil.

### *Versuchsbedingungen.*

Die *Friedel-Crafts'sche* Reaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde in der Regel wie folgt vorgenommen:  $\frac{1}{25}$  Mol. des Naphtalinderivates und etwas mehr als  $\frac{1}{25}$  Mol. Oxalylchlorid wurden in 150 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff gelöst, dann wurden portionsweise, je nach der Heftigkeit der Reaktion,  $\frac{2}{25}$  Mol. feingepulvertes Aluminiumchlorid evtl. unter Kühlung eingetragen. Nach zwölfstündigem Stehen und evtl. kurzem Erhitzen wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, weiter die Säuren aus dem Rückstand mit verdünnter Sodalösung extrahiert und dann mit 40-proz. Bisulfitlösung behandelt, wobei die Acenaphten-chinonderivate in Form der Bisulfitverbindungen zum Unterschied von Ketonen und Diketonen in Lösung gehen. Schliesslich wurde mit Natronlauge ausgezogen, um Naphtolderivate zu entfernen und die verbleibenden neutralen Rückstände untersucht.

### *Versuche mit $\alpha$ -Naphtoläthern.*

Beim Zusatz von Aluminiumchlorid zu der Schwefelkohlenstofflösung von Oxalylchlorid und  $\alpha$ -Naphtolmethylläther färbt sich der Kolbeninhalt unter starker Salzsäureentwicklung tiefrot. Beim Aufarbeiten erhält man neben Spuren einer nicht untersuchten Säure und geringen Mengen von Naphtolderivaten das schon von *Giua* beschriebene Naphtilderivat (vergl. Formel Ia) in einer Ausbeute von ca. 60 %; dagegen wurde ein Acenaphten-chinonderivat nicht beobachtet.

Das 1,1'-Dimethoxy-4,4'-dinaphtil erhält man aus Eisessig in schwefelgelben Krystallen vom Smp. 228—229°; es ist im Vergleich zu dem Acenaphten-chinonderivat sehr reaktionsträg und zeigt nicht dessen Kondensationsreaktionen; mit Indoxyl und Thio-indoxyl tritt hier wie beim Benzil keine Reaktion ein.

Mit  $\alpha$ -Naphtoläthyläther wurde das 1,1'-Diäthoxy-4,4'-naphtil hergestellt, das aus Eisessig in gelbgrünen Blättchen vom Smp. 220—221° erhalten wird.

### *Versuche mit $\beta$ -Naphtoläthern.*

Das Reaktionsgemisch von 1 Mol. Nerolin, 1 Mol. Oxalylchlorid und 2 Mol. Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff wurde nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte aufgearbeitet. Durch Extrahieren

mit Soda erhält man das  $\beta$ -Benzo-cumarandion (vergl. Formel III) in einer Ausbeute von ca. 50 %. Mit Bisulfit konnte 1,2 gr des Methoxy-acenaphten-chinons (Formel II) gewonnen werden, Ausbeute 3—4 %; dieses bildet sich in besserer Ausbeute aus Oxalsäure-phenylimidechlorid und  $\beta$ -Naphtholäther, und ist in der folgenden Arbeit beschrieben. Der Rückstand löst sich zum grössten Teil in Natronlauge. Diese Naphtolderivate, die wohl unter der verseifenden Wirkung des Aluminiumchlorids entstanden sind, wurden nicht genau untersucht, ebensowenig der neutrale Rückstand, der nach den Untersuchungen von *Giua* ein Ketonderivat darstellt.

Mit einem Überschuss von Oxalylchlorid (2 Mol.) verläuft der Versuch ungefähr in der gleichen Weise, nur sind die Ausbeuten an Lacton etwas grösser, dagegen die an Acenaphten-chinonderivat merkwürdigerweise sehr gering.

Um die Verseifung des Naphtoläthers zu begünstigen, die zur Bildung des Lactons notwendig ist, verwendeten wir grössere Mengen von Aluminiumchlorid (3 Mol.). Die Ausbeuten an Lacton sind etwas grösser (53 %), Acenaphten-chinonderivat hat sich dabei nicht gebildet.

Um das evtl. primäre Reaktionsprodukt, die 2-Methoxy-naphtoylameisensäure zu erhalten, wurden 1 Mol. Nerolin und 1 Mol. Oxalylchlorid mit nur 1 Mol. Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, in der Hoffnung, die Verseifung der Methoxy-gruppe zu vermeiden. Aber auch hier wurde nur das Lacton erhalten; allerdings in geringerer Ausbeute (ca. 25 %); die gesuchte Säure wurde nicht beobachtet. Das Acenaphten-chinonderivat bildete sich nur in Spuren.

Schliesslich wurde noch 1 Mol. Oxalylchlorid auf 2 Mol. Nerolin mittels 2 Mol. Aluminiumchlorid einwirken gelassen, in der Hoffnung, dass hier das Naphtilderivat (IV) als Hauptprodukt entstehen würde; es bilden sich hier nur geringe Mengen Lacton, sehr viele neutrale Teile, ca. 70 %, die evtl. das gesuchte Naphtilderivat oder das Keton enthalten, bisher aber nicht untersucht wurden.

Lacton der 2-Oxy-naphtoylameisensäure-(1);  
4,5-Benzo-cumarandion-2,3<sup>1)</sup> (vergl. Formel III).

Das Lacton lässt sich aus heissem Eisessig oder Aceton umkrystallisieren und wird in orangegelben Nadelchen erhalten, die bei 183° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen. In Soda

<sup>1)</sup> Anm. bei der Korrektur: Vergl. die Arbeit von *Fries* und *Frellstedt* über Benzo-cumaranone. B. 54, 715 (1921).

und Natronlauge ist es löslich und wird bei Zusatz von Säure wieder ausgefällt; in Alkohol löst es sich beim Erwärmen auf, wird aber dabei verändert, möglicherweise durch partielle Veresterung.

0,1209 gr Subst. gaben 0,3205 gr CO<sub>2</sub> und 0,0334 gr H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 72,70 H 3,0%

Gef. „ 72,39 „ 3,23%

Durch Methylierung in alkalischer Lösung sollte die Oxynaphtoyl-ameisensäure in das bekannte Methoxyderivat<sup>1)</sup> überzuführen sein; doch konnte diese Methylierung weder mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in der Kälte oder in der Wärme nach dem von Graebe<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Verfahren erreicht werden, noch durch Behandeln mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung; in allen Fällen wurde das Lacton zurückerhalten.

Dagegen reagiert das Lacton wie die einfachen Cumarandionderivate mit Phenylhydrazin und o-Phenylendiamin<sup>3)</sup>.

#### *Weitere β-Naphtoläther und Oxalylechlorid.*

Der β-Naphtol-äthyläther reagiert mit Oxalylechlorid bei Gegenwart von 2 Mol. Aluminiumchlorid wie der Methyläther. Aus 6,9 gr Äther (1 Mol.), 6 gr Oxalylechlorid (1 Mol.) und 10,6 gr Aluminiumchlorid wurden 5,5 gr des obigen Lactons = 69% erhalten; ferner eine geringe Menge β-Äthoxy-acenaphten-chinon.

Aus β-Naphtol-benzyläther und Oxalylechlorid entsteht nicht das obige Lacton, sondern eine neue gelbe Säure, die nicht weiter untersucht wurde; ein Acenaphten-chinonderivat wurde dagegen nicht gewonnen. Hier ist möglicherweise der Reaktionsverlauf komplizierter, weil auch die Benzyl-Gruppe mit reagieren kann.

Aus β-Naphtol-phenyläther und Oxalylechlorid endlich entstehen nur sehr geringe Mengen einer Säure, die nicht untersucht wurde; durch Ausziehen mit Bisulfit wurden nur Spuren von einem Acenaphten-chinonderivat erhalten. Hier resultiert hauptsächlich ein neutraler, nicht weiter untersuchter Körper.

#### *2,7-Dioxynaphtalin-dimethyläther und Oxalylechlorid.*

Aus 7,5 gr des Äthers<sup>4)</sup> (1 Mol.), 6 gr Oxalylechlorid (1 Mol.) und 10,6 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) wurden 4,1 gr = 45% des Lactons

<sup>1)</sup> Vergl. L. Roussel, Bl. [3] 17, 310 (1897); C. 1897, I, 764.

<sup>2)</sup> Vergl. Graebe, A. 340, 210 (1905).

<sup>3)</sup> Vergl. K. Fries und W. Pfaffendorf, B. 45, 154 (1912).

<sup>4)</sup> Dargestellt nach Ullmann, A. 327, 117 (1903).

(Formel VI) erhalten, das wieder durch Kochen mit Sodalösung extrahiert wurde. Ferner entstand 0,3 gr des 2,7-Dimethoxy-acenaphten-chinons (Formel V), das identisch mit dem mittels Oxalsäure-phenylimidchlorid erhaltenen Produkt war und in der nächsten Arbeit beschrieben wird.

Wenn man mit einem grossen Überschuss von Oxalylehlorid nach den Angaben von *Liebermann* arbeitet, so wird die Ausbeute an dem Lacton nicht günstiger und das Acenaphten-chinonderivat nur in Spuren gebildet.

Lacton der 2-Oxy-7-Methoxy-naphtoylameisensäure-(1)  
(Methoxybenzo-cumarandion) (vergl. Formel VI).

Nach dem Ausfällen aus der Sodalösung mit Säure stellt das Lacton ein leuchtend rotes Pulver dar, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Toluol schlägt die Farbe in braungelb um<sup>1)</sup>. Das umkrystallisierte Lacton schmilzt bei 184° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung; in Äther ist es unlöslich, in Alkohol löst es sich beim Kochen, doch ist es nicht unverändert wieder daraus zurückzugewinnen.

0,1320 gr Subst. gaben 0,3320 gr CO<sub>2</sub> und 0,0446 gr H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 68,42	H 3,51 %
Gef. „	68,62	„ 3,78 %

1,8-Dioxynaphtalin-monomethyläther. (Formel VIII.)

Das 1,8-Dioxynaphtalin lässt sich nicht analog den einfachen Naphtolen mit Alkohol in Schwefelsäure veräthern; beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat in der Kälte wird der obige Äther in ungenügender Ausbeute erhalten. Dagegen gewinnt man ihn fast quantitativ, wenn man das von *Ullmann* zur Darstellung des 2,7-Dioxynaphtalinäthers angegebene Verfahren anwendet<sup>2)</sup>; zur Reinigung wird in Äther gelöst und nach dem Abtreiben des Lösungsmittels destilliert. Das Destillat erstarrt in der Vorlage und durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man das obige Produkt in weissen Krystallen vom Smp. 55—56°. In allen organischen Lösungsmitteln ist der Körper sehr leicht löslich; in verdünnter Natronlauge löst er sich auch in der Hitze nur schwer, und deshalb glaubten wir zuerst, den

<sup>1)</sup> Event. findet erst beim Umkrystallisieren die Lactonbildung statt.

<sup>2)</sup> Vergl. *Ullmann*, A. **327**, 117 (1903).

Dimethyläther in den Händen zu haben; die alkoholische Lösung färbt sich aber mit Eisenchlorid tiefrot, was das Vorhandensein der freien Hydroxyl-Gruppe beweist. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich der Äther allmählich.

0,1763 gr Subst. gaben 0,4886 gr  $\text{CO}_2$  und 0,0948 gr  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Ber. C	76,6	H	6,4%
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Ber. „	75,86	„	5,75%
	Gef. „	75,61	„	6,02%

Wir versuchten, den Äther im Bombenrohr mit Methyljodid weiter zu methylieren, ohne Erfolg; der Äther wurde unverändert zurückgewonnen. Die Verseifung des Methyljodids geht wohl rascher vor sich als die Methylierung<sup>1)</sup>.

Da der Dimethyläther bisher nicht zu erhalten war, wurden mit dem 1,8-Dioxynaphtalin keine Versuche unternommen.

#### *Kondensation von Oxalylchlorid mit Phenoläthern.*

Mit Anisol entsteht in Schwefelkohlenstofflösung das Anisil in einer fast 80-proz. Ausbeute, das aus Alkohol in citronengelben Krystallen vom Smp.  $133^\circ$  erhalten wurde<sup>2)</sup>.

Mit Resorcin-dimethyläther konnte in Schwefelkohlenstofflösung unter den gleichen Bedingungen nur das 2,4,2',4'-Tetra-methoxy-benzophenon erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in schwach gelben Krystallen vom Smp.  $129\text{--}130^\circ$  gewonnen wurde<sup>3)</sup>.

Mit Hydrochinon-dimethyläther erhält man endlich das 2,5,2',5'-Tetra-methoxy-benzophenon, das bei  $109^\circ$  nach dem Umkrystallisieren schmolz<sup>4)</sup>.

Mit Brenzkatechin-dimethyläther (Veratrol) entsteht neben dem 2,3,2',3'-Tetra-methoxy-benzophenon, das bei  $145^\circ$  schmolz, eine kleine Menge des Diketonderivates, das Veratril vom Smp.  $214^\circ$ .

<sup>1)</sup> Herr Prof. Fierz macht uns in lebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, dass die Methylierung häufig leichter mit Methylchlorid als mit Methyljodid erfolgt; wohl deshalb, weil die Verseifung des Halogenalkyls durch die Natronlauge dort langsamer von statten geht.

<sup>2)</sup> In der früheren Arbeit, B. **45**, 1594 (1912), ist aus Versehen ein falscher Smp. ( $95^\circ$ ) angegeben.

<sup>3)</sup> Vergl. J. Tambor, B. **43**, 1889 (1910), der einen Smp. von  $130^\circ$  angibt.

<sup>4)</sup> Nach Hugo Kaufmann und J. Fritz, B. **41**, 4425 (1908), Smp.  $109^\circ$ .



*Versuche mit Oxalylbromid.*

Mit Benzol und Aluminiumbromid entsteht, wie früher beschrieben, Benzil und Benzophenon; mit Naphtalin wurde nur  $\alpha$ -Naphtoësäure und ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure, dagegen keine Spur von Acenaphten-chinon erhalten, mit Anthracen nur geringe Mengen Aceanthrenchinon, das mit Bisulfit nach den *Liebermann'schen* Angaben extrahiert wurde.

Zürich, Chemisches Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

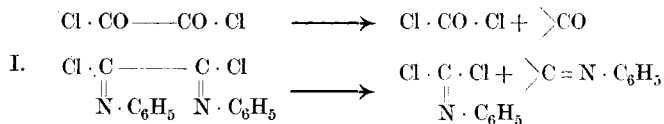
## Oxalylehlorid, VII. Mitteilung<sup>1)</sup>. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalsäure- imidehlorid-derivaten

von

H. Staudinger, H. Goldstein und E. Schlenker<sup>2)</sup>.

(27. III. 21.)

Oxalylehlorid wird durch Aluminiumehlorid in Kohlenoxyd und Phosgen zerlegt; deshalb gelingt es nur schwer, damit ortho-Diketon-derivate nach der *Friedel-Crafts'schen* Reaktion zu erhalten. Wir versuchten statt dessen Oxalsäure-phenyl-imidehlorid zu verwenden, in der Hoffnung, dass hier eine analoge Spaltung nur schwer stattfände; denn hier müssten Phenyl-isonitril und Phenyl-isonitrilehlorid entstehen, eine Spaltung, die voraussichtlich infolge der stark ungesättigten Natur des Phenyl-isonitrils viel weniger leicht vor sich geht<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> V. Mitteilung, vergl. B. **46**, 1426 (1913). VI. Mitteilung vorstehend.

<sup>2)</sup> Der grössere Teil der Arbeit wird von Herrn *E. Schlenker* in seiner Diss. veröffentlicht, Zürich 1920.

<sup>3)</sup> Bei starkem Erhitzen tritt ein derartiger Zerfall in geringem Masse ein.