

0.1627 g Sbst.: 0.3321 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.2516 g Sbst.: 0.5124 g CO₂, 0.1352 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 739 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.1488 g AgCl.

C₁₆H₂₀O₂N₂Cl₂. Ber. C 55.98, H 5.88, N 8.19, Cl 20.67.
Gef. » 55.76, 55.56, » 5.78, 5.97, » 8.37, » 20.59.

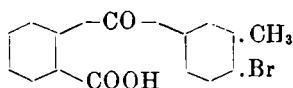
181. Gustav Heller:

Über die Friedel-Craftssche Reaktion. VI.¹⁾

[Mitteilung aus d. Laboratorium für angew. Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. April 1913.)

Wie früher gezeigt wurde²⁾, verläuft die Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Chlor-toluole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in normaler Weise unter Bildung von Chlor-toluyl-benzoesäuren, während bei Anwendung der drei isomeren Brom-toluole ein Gleichgewicht von verschiedenen Säuren sich bildet, aus dem in geringer Menge nur eine und dieselbe *o*-Brom-toluyl-*o*-benzoesäure von der wahrscheinlichen Formel



isoliert werden konnte. Ihre Bildung setzt demnach die Wanderung einer Gruppe voraus. (Diese kann sowohl Methyl als auch Brom sein, da für letzteres inzwischen ebenfalls die Wanderungsfähigkeit nachgewiesen ist³⁾.)

Aus diesem Grunde schien es wünschenswert, zu untersuchen, wie sich Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid einerseits gegen die Chlor-toluole, andererseits gegen Brom-toluole verhält. Hierbei zeigte es sich, daß *o*-Chlor-toluol in guter Ausbeute ein einheitliches Chlor-methyl-benzophenon lieferte, *p*-Chlor-toluol dagegen reagierte nur schwer und lieferte ein Gemisch zweier Verbindungen, von denen eine krystallisierte und die erwartete Zusammensetzung zeigte.

p- und *m*-Brom-toluol verhielten sich dagegen bei der Kondensation mit Benzoylchlorid anomal; in der Aufarbeitung wurde ein Öl

¹⁾ Frühere Mitteilungen: Z. Ang. 19, 669 [1906]; B. 41, 3627 [1908]; 43, 2890 [1910]; 45, 665, 792 [1912].

²⁾ B. 41, 3627 [1908]; 45, 792 [1912].

³⁾ Kohn und N. L. Müller, M. 30, 407 [1909]; Kohn und Bum, M. 33, 923 [1912].

erhalten, welches bei der Fraktionierung ein gleichmäßiges Ansteigen des Thermometers zeigte, sich infolgedessen nicht wirksam zerlegen ließ und dessen einzelne Fraktionen nicht krystallisierten. Man darf hieraus wohl den Schluß ziehen, daß die Reaktionsprodukte Gemische verschiedener Substanzen darstellen, und daß demnach hier eine ähnliche Wanderung der Substituenten eingetreten ist, wie sie bei der Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit den Bromtoluolen stattfindet.

Eine Überraschung bot dann die Kondensation mit *o*-Bromtoluol. Aus sorgfältig von Kresolen befreitem *o*-Bromtoluol entstand hier neben den unentwirrbaren Ölen eine krystallisierte Substanz, die sich als ein Methyl-oxy-benzophenon erwies und durch Austausch von Brom gegen Hydroxyl entstanden war, was bei Aluminiumchlorid-Reaktionen bisher noch nicht beobachtet worden ist. Da in wasserfreien Medien gearbeitet wird, so tritt diese Reaktion wohl erst bei der Behandlung des Zwischenprodukts mit Wasser ein.

Es zeigte sich dann, daß die Substanz auch aus *o*-Kresol und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht, was die Veranlassung gab, das Verhalten von Phenol und den übrigen Kresolen bei dieser Reaktion zu prüfen.

Bekanntlich entstehen durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phenolen ohne Kondensationsmittel die Benzoate, so aus Phenol: $C_6H_5.CO.O.C_6H_5 = \text{Phenylbenzoat}$. Läßt man dann auf diese Substanzen bei Gegenwart von Chlorzink weiter Benzoylchlorid einwirken, so tritt nach den Untersuchungen von O. Doebner¹⁾ noch eine Benzoylgruppe in den Kern ein, z. B. entsteht aus Phenylbenzoat, $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CO.C_6H_5 = \text{Benzoyl-phenolbenzoat}$. Die Reaktion ist nach unseren jetzigen Kenntnissen so zu erklären, daß durch Chlorzink die Umlagerung der Benzoylgruppe in den Kern erfolgt, worauf dann eine zweite Acylgruppe eintreten kann.

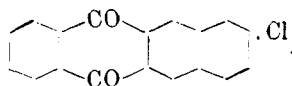
Gibt man zu dem Gemisch von Phenol und Benzoylchlorid von vornherein Aluminiumchlorid, so verläuft die Reaktion derart, daß neben den einfachen Benzoaten Oxy-diphenylketone entstehen. Aus Phenol bildet sich Phenylbenzoat und 4-Oxy-diphenylketon zu ungefähr gleichen Teilen; aus *o*-Kresol entsteht, wie schon erwähnt, fast ausschließlich dasselbe Oxy-methyl-benzophenon, welches auch aus *o*-Bromtoluol erhalten wurde. *m*-Kresol bildet neben dem Benzoat zwei krystallisierte Oxy-methyl-benzophenone, von denen nur eins bisher bekannt war; aus *p*-Kresol entstand das Benzoat. Das Aluminiumchlorid wirkt hier also zweifellos umlagernd.

¹⁾ A. 210, 249 [1881].

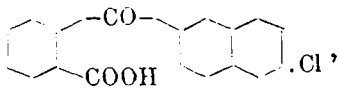
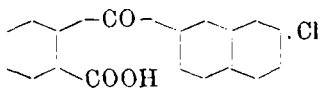
Über die β -Chlor-naphthoyl-*o*-benzoesäure.

Wie G. Heller und E. Grünthal gezeigt hatten¹⁾, kondensiert sich Phthalsäure-anhydrid mit β -Chlor-naphthalin mittels Aluminiumchlorid zu einer Säure, die durch Wasserabspaltung in ein Keton übergeht, für welches die Formel eines 2-Chlor-3.4-naphth-anthrachinons angenommen wurde. Auf Grund der Substitutionsregeln in der Naphthalinreihe kommt R. Scholl²⁾ zu der Annahme, daß die erwähnte Säure 7-Chlor-1-naphthoyl-*o*-benzoesäure sei, und daß sie eine in diesen Berichten nicht ausführlich erwähnte, durch Oxydation erhaltene Säure, eine Chlor-diphthalylsäure sein könnte.

Zur endgültigen Aufklärung wurde Chlor-naphthanthrachinon nochmals dargestellt und mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure oxydiert, eine Methode, die Scholl und Schwinger³⁾ auch auf das Naphthanthrachinon selbst angewandt haben; dabei wurde lediglich 2.3-Anthrachinon-dicarbonsäure erhalten, woraus sich für die oxydierte Substanz nur eine Konstitutionsmöglichkeit ergibt, nämlich die eines β -Chlor- β . β -naphthanthrachinons:



Für die zugrunde liegende Säure sind dann folgende beiden Formeln in Betracht zu ziehen,



zwischen denen nicht entschieden werden kann.

Die frühere Angabe ist somit zu korrigieren, aber auch die Annahme von Scholl zu verwerfen, und zugleich ist darauf hinzuweisen, daß man bei der Konstitutionsbestimmung der mit Aluminiumchlorid dargestellten Ketonsäuren, mit den sonst gültigen Substitutionsregeln nicht auskommt, da anomale Reaktionen nicht selten sind. Daß eine solche hier stattfindet, darauf deutet die früher unbeachtet gelassene Tatsache hin, daß neben der beschriebenen β -Chlor-naphthoyl-benzoesäure drei, wenn nicht mehr, andere Säuren gebildet werden.

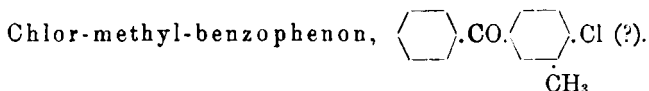
Die Konstitution des Oxydationsproduktes möge dahingestellt bleiben, eine Diphthalylsäure kann es natürlich nicht sein.

¹⁾ B. 45, 671 [1912].

²⁾ M. 33, 187 Anm. [1912].

³⁾ B. 44, 2994 [1911].

Experimenteller Teil. (Mitarbeit von Leopold Bub.)



Die Kondensation wurde in der üblichen Weise unter Anwendung von 32 g *o*-Chlor-toluol und 27 g Aluminiumchlorid vorgenommen, wozu 14 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung allmählich zulflossen. Später wurde langsam auf 75° und bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt; nach dem Erkalten wurden zu der dunkelbraunen Masse 100 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben und überschüssiges Chlortoluol mit Wasserdampf entfernt. Der beim Erkalten krystallinisch werdende Rückstand betrug 19 g = 83 % der Theorie.

Das entstandene Chlor-methyl-benzophenon ist in organischen Lösungsmitteln, auch in heißem Ligroin leicht löslich und wird am besten wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 82–83° erhalten werden.

0.1534 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.1093 g Ag Cl.

C₁₄H₁₁O Cl. Ber. C 72.88, H 4.78, Cl 15.38.

Gef. » 72.80, » 4.98, » 15.14.

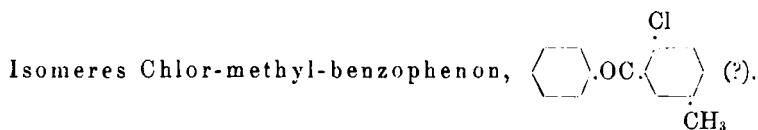
Die Substanz läßt sich nur schwer oxydieren, am besten mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung. Die mit Alkali herausgelöste Chlorbenzophenon-carbonsäure krystallisiert aus Benzol in Blättchen vom unscharfen Schmp. 187°.

0.1616 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₄H₉O₃ Cl. Ber. C 64.50, H 3.46.

Gef. » 64.70, » 3.83.

Wegen geringer Ausbeute konnte die behufs Konstitutionsermittlung beabsichtigte Kohlensäureabspaltung nicht durchgeführt werden.



Bei Anwendung von *p*-Chlor-toluol und gleichen Mengen der Agenzien wie bei der *ortho*-Verbindung gestaltete sich der Verlauf der Reaktion ganz ähnlich, dagegen war die Reaktion sehr unvollständig, es konnten 20 g *p*-Chlor-toluol durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnen werden. Das Kondensationsprodukt (9.4 g) wurde durch Ätherextraktion gewonnen, siedet innerhalb 4 Graden und wurde in 3 Fraktionen zerlegt, von denen nur die beiden ersten beim Stehen größtenteils fest wurden. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde

dann das Rohprodukt nach dem Impfen beim Stehen und Kühlen allmählich krystallinisch und lieferte 2.7 g krystallisierte Substanz. (Der flüssig bleibende Anteil wurde nicht weiter untersucht, er scheint ein Isomeres zu enthalten.) Sie ist sehr leicht löslich und konnte nur durch Lösen in Eisessig, Zusatz von Wasser bis zur Trübung und Abkühlen gereinigt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 35–36°.

0.1619 g Sbst.: 0.431 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.0973 g AgCl.

C₁₄H₁₁OCl. Ber. C 72.88, H 4.78, Cl 15.38.

Gef. » 72.61, » 5.21, » 14.9.

Bei der Oxydation, die auch schlecht verlief, wurde keine einheitliche Säure erhalten.

Kondensation von Benzoylchlorid mit *p*-, *m*- und *o*-Bromtoluol.

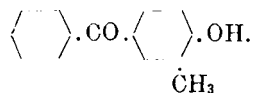
Angewandt wurden 46 g *p*-Bromtoluol, 27 g Aluminiumchlorid und 14 g Benzoylchlorid. Nach beendiger Reaktion wurde mit Wasser zersetzt, das Öl mit Äther isoliert und nach dem Trocknen fraktioniert. Bei ganz gleichmäßigem Ansteigen des Thermometers gingen von 188–218° 7.5 g Öl über, bei 218–260° 6 g, bei 260–300° 4 g, dann noch im Vakuum bei 150–200° und 23 mm Druck 5.5 g. Alle Fraktionen bildeten gelb bis braun gefärbte, halogenhaltige Öle, die nicht krystallisierten.

Bei Anwendung von *m*-Bromtoluol war der Siedepunkt des erhaltenen Öles etwas höher und es wurde von 210–320° in drei Fraktionen aufgefangen (210–230° 5 g, 230–280° 4.5 g, 280–320° 9 g) und ein Rückstand von 4 g erhalten. Auch hier stieg der Siedepunkt gleichmäßig an und kein Anteil wurde fest.

Bei der Kondensation von *o*-Bromtoluol in den gleichen Mengenverhältnissen wurde ein Präparat angewandt, welches auf Freisein von Kresol geprüft war und der Versuch wurde zweimal ausgeführt. Die Reaktion begann schon beim Zusammengeben der Agenzien unter Eiskühlung und wurde durch allmähliches Erhitzen auf 75° innerhalb 5 Stunden zu Ende geführt. Die mit Wasser und Salzsäure isolierte Masse schied beim Stehen 8 g Krystalle (Substanz A) aus. 38% der theoretisch möglichen Menge. Der nicht krystallisierende Anteil wurde mit Alkali ausgeschüttelt, wobei nur wenig in Lösung ging und dann, wie vorhin fraktioniert, wobei nach Abdestillieren des unverbrauchten *o*-Bromtoluols wieder regelmäßiges Ansteigen des Siedepunktes beobachtet wurde; auch konnte keine Krystallisation erzielt werden.

Die Substanz A erwies sich als halogenfrei und alkalilöslich und wurde sehr leicht von Aceton, Äther, Alkohol, leicht von heißem Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer von Ligroin und Wasser aufgenommen. Sie wurde nach einander aus Benzol, Eisessig und Chloroform umkrystallisiert, wobei aus Eisessig nahezu farblose, aus den beiden anderen Lösungsmitteln gelbe Krystalle resultierten. Be-

merkwürdig ist das Verhalten der Verbindung gegen Sodalösung, sie ist darin in der Hitze leicht mit schwach gelber Farbe, in der Kälte schwer löslich. Auch aus konzentrierten Natriumcarbonatlösungen scheidet sich die freie Verbindung beim Erkalten größtenteils farblos aus. Sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei 173° und hat wahrscheinlich folgende Formel eines *o*-Oxy-methyl-benzophenons.



Eisenchlorid gibt keine charakteristische Färbung.

0.1401 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.0736 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.24, H 5.67.

Gef. » 78.87, » 5.84.

Kondensation von Benzoylchlorid mit Phenol und Kresolen.

Die Reaktion wurde mit 27 g Aluminiumchlorid, 25 g Phenol und 14 g Benzoylchlorid durch sechsstündiges, allmähliches Erhitzen bis 75° durchgeführt, wobei eine hellrote, voluminöse Masse resultierte. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abtreiben des unverbrauchten Phenols erstarrte der Rückstand in der Kälte. Das Rohprodukt (20 g) wurde durch verdünntes Alkali in zwei Substanzen zerlegt, die in nahezu gleichen Mengen vorhanden waren und sich als 4-Oxy-diphenyl-keton und Phenyl-benzoat erwiesen.

Bei der Kondensation des *o*-Kresols wurden auf 40 g des Phenols 35 g Aluminiumchlorid und 19 g Benzoylchlorid genommen. Nach der Aufarbeitung blieb ein Rückstand, der größtenteils fest wurde und nach dem Abpressen auf Ton 25 g wog. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol wurde dasselbe Oxy-methyl-benzophenon erhalten, welches auch aus *o*-Brom-toluol entstanden war. Die gleiche Substanz ist nach der Döbnerschen Methode schon von Bartolotti¹⁾ gewonnen worden.

Ihre Acetylverbindung, erhalten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus Ligroin in glänzenden Nadelbüscheln vom Schmp. 68—69°.

0.1406 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.57, » 5.67.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung verliefen resultatlos.

Die Kondensation von 29 g *m*-Kresol, 27 g Aluminiumchlorid und 14 g Benzoylchlorid ergab ein gelbliches Öl. Beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit wenig 7-prozentiger Natronlauge

¹⁾ C. 1900, II, 972.

entstand eine krystallinische Abscheidung, die aber in dieser Weise nicht sicher wiederholt werden kann. Man gibt zweckmäßig zunächst einen Überschuß von Natronlauge hinzu, schüttelt gut durch und hat dann im Äther nur mehr eine alkaliumlösliche Substanz C. In der Natronlauge ist ein Gemisch zweier Phenole enthalten, die nunmehr auf Grund ihrer verschiedenen Acidität getrennt werden. Man säuert die alkalische Lösung an, nimmt wieder mit Äther auf und schüttelt mit kleinen Mengen Natronlauge solange durch, bis die Ätherschicht nur noch gerade gelb gefärbt ist. In die wäßrige Lösung geht die Substanz B. Die ätherische Lösung wird verdampft. Der Rückstand A erstarrt bald und ist leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig und heißem Ligroin. Aus Alkohol werden gelbe Krystalle vom Schmp. 63° erhalten, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv braunrote Färbung geben.

0.1736 g Sbst.: 0.5032 g CO_2 , 0.0882 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 79.24, H 5.67.

Gef. » 79.06, » 5.69.

0.1372 g Sbst. gaben in 21.9 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.177° , 0.2494 g von 0.312° , 0.3788 g von 0.450° .

Mol.-Gew. Ber. 212. Gef. 181, 187, 197.

Die Substanz ist also ein Oxy-methyl-benzophenon.

Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern neben *m*-Kresol erhaltene Substanz B wird durch Destillieren bis 210° vom Phenol befreit, worauf der Rückstand beim Erwärmen mit Ligroin krystallisiert. 6 g. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol, sehr schwer in Ligroin und wird aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 129° erhalten. Keine Eisenchloridreaktion.

0.1156 g Sbst.: 0.3381 g CO_2 , 0.0587 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 79.24, H 5.67.

Gef. » 79.75, » 5.68.

Die Substanz ist identisch mit dem von Bartolotti¹⁾ dargestellten Benzoyl-3-oxy-1-methyl-benzol.

Die im Äther enthaltene Verbindung C wird nach dem Verdampfen in der Kälte allmählich fest und krystallisiert aus Alkohol. Schmp. 54° , Ausbeute 15 g; es ist *m*-Kresyl-benzoat²⁾, was auch durch Analyse und Verseifung bestätigt wurde.

Das Einwirkungsprodukt von 38 g Aluminiumchlorid auf 19 g Benzoylchlorid und 40 g *p*-Kresol wurde nach dem Abtreiben des

¹⁾ C. 1900, II, 971.

²⁾ Béhal und Choay, Bl. [3] 11, 603 [1894].

p-Kresols fest (25 g), bestand ausschließlich aus *p*-Kresyl-benzoat vom Schmp. 72⁰¹⁾ und gab bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge Benzoesäure neben *p*-Kresol.

β -Chlor-naphthoyl-*o*-benzoesäure.

Bei Wiederholung der von E. Grünthal ausgeführten Kondensation unter Anwendung von 36 g Phthalsäureanhydrid, 60 g β -Chlor-naphthalin, 84 g Benzol und 73 g Aluminiumchlorid wurden 70 g Rohsäure erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schieden sich 12 g der früher beschriebenen β -Chlor-naphthoyl-*o* benzoesäure ab, die nach wiederholter Reinigung aus Benzol und durch Salze den Schmp. 225—227⁰ zeigte, aber bei 215⁰ schwach sinterte. Die Hauptmenge der Säure blieb im Eisessig und krystallisierte daraus nicht; sie wurde deshalb mit Wasser ausgefällt und in das gut krystallisierende Ammoniumsalz übergeführt, von welchem 60 g erhalten wurden. Zur weiteren Reinigung und Zerlegung wurde das Salz in wenig Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Ammoniaks gelöst und mit Äther in vier Fraktionen gefällt. Aus den Salzen wurden dann die Säuren in Freiheit gesetzt und aus Benzol krystallisieren gelassen. Die vierte Fraktion zeigte dreierlei Krystallformen, Spieße, sechsseitige Blättchen und Körner, während die anderen Anteile keine oder geringe Krystallisationen lieferten. Ferner gaben die einzelnen Fraktionen bei der Kondensation mit Schwefelsäure keine einheitlichen Chinone, die zum Teil dunkel gefärbt waren.

2.3-Anthrachinon-dicarbonsäure aus β -Chlor-naphth-anthrachinon.

Die Oxydation erfolgte nach den Angaben von Scholl und Schwinger; die erhaltene Säure wurde aus sehr viel Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert und in langen, gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Die Substanz war chlorfrei, schmolz noch nicht bei 300⁰ und zeigte dieselben Lösungsverhältnisse, wie die aus 2.3-Dimethyl-anthrachinon erhaltene Substanz²⁾. Eine geringe Abweichung in der Form der Nadeln wies nur die Krystallisation aus Wasser auf, was wohl durch kleine Beimischungen infolge der Darstellung mit Salpetersäure im Rohr verursacht wird.

0.1176 g Sbst.: 0.2771 g CO₂, 0.0322 g H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber. C 64.85, H 2.70.

Gef. » 64.26, » 3.04.

¹⁾ Guareschi, A. **171**, 142 [1874]; Béhal und Choay, C. r. **118**, 1211 [1894].

²⁾ G. Heller, B. **43**, 2890 [1910].