

Kondensationen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff.

Von

H. HOPFF, Ludwigshafen a. Rh.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|---|-------|
| I. Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallen | 470 |
| II. Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallhalogeniden..... | 472 |
| 1. Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen | 475 |
| 2. Synthese von Ketonen | 479 |
| a) Monoketone | 479 |
| b) Diketone | 483 |
| c) Ketosäuren | 485 |
| 3. Synthese von Aldehyden | 487 |
| 4. Synthese von Carbonsäurechloriden und -amiden | 488 |
| 5. Synthese von Sulfonen, Phosphinen, Phosphorsäureestern usw. | 490 |
| III. Halogenwasserstoffabspaltung mit anderen Kondensations- mitteln | 491 |

Kondensationen unter freiwilliger Abspaltung von Halogenwasserstoff sind nur bei einigen hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen möglich. Beispielsweise lassen sich Naphthalin, Diphenyl, Anthracen usw. durch Kochen mit Benzylchlorid unter Rückfluß in die entsprechenden Benzylverbindungen überführen¹. In vielen Fällen ist es notwendig, bei derartigen Kondensationen alkalische Kondensationsmittel, wie Alkalilauge, Alkoholate oder Alkaliamide, zu verwenden (REIMER-TIEMANNsche Synthese u. a.).

In der Mehrzahl der Fälle werden aber für die Kondensationen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Katalysatoren angewandt. Als solche kommen hauptsächlich Metalle, wasserfreie Metallhaloide, in einzelnen Fällen Phosphor-pentoxyd, Phosphorsäure, Fluorwasserstoff, Kieselgur, Kohle, Asbest und andere oberflächenreiche Stoffe in Frage.

I. Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallen.

Metalle sind in vielen Fällen zur Abspaltung von Halogenwasserstoff geeignet. Eine besonders günstige Wirkung zeigen dabei Aluminium, Eisen und vor allem Zink in Form von Zinkstaub. Letzterer läßt sich häufig mit Vorteil durch amalgamiertes Aluminium ersetzen. Kupfer spielt besonders in der Anthrachinonreihe als halogenwasserstoffabspaltender Katalysator eine große Rolle und findet weitgehende technische Anwendung zur Herstellung von Amino- und Arylamino-anthrachinonen, einschließlich der Anthrimide. Auch die Umsetzung von aroma-

¹ NENITZESCU, ISACESCU, IONESCU: Liebigs Ann. Chem. 491, 217 (1931).

tischen Halogenverbindungen mit Ammoniak, Aminen, Phenolen usw. wird durch geringe Mengen Kupfer sehr erleichtert¹. Silber wird seltener benutzt. Die Metalle sind in den meisten Fällen schon in sehr geringer Menge, oft schon in Spuren wirksam. Aliphatisch gebundenes Halogen läßt sich unter der katalytischen Wirkung von Metallen im allgemeinen nur dann umsetzen, wenn infolge benachbarter negativer Gruppen seine Reaktionsfähigkeit stark erhöht ist, wie in den Aralkylhalogeniden.

Die Wirkung der Metalle ist auf die intermediäre Bildung von Metallhalogeniden zurückzuführen.

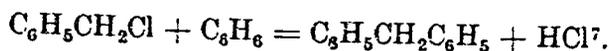
Erhitzt man Benzylchlorid mit Kupfer, Silber, Aluminium oder Zink zum Sieden, so tritt eine stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein, und der Kolbeninhalt verwandelt sich in ein hellgelbes Harz, dem im wesentlichen folgende Formel zukommen dürfte²:



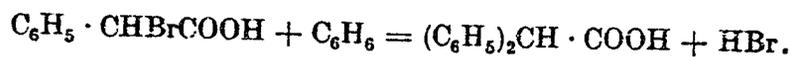
Daneben tritt die Verknüpfung der Benzylreste in Orthostellung ein³. Die gleiche Reaktion kann durch Nickel⁴ oder Magnesium⁵ bewirkt werden.

In ähnlicher Weise lassen sich Chlormethylnaphthaline beim Erhitzen mit Metallen oder Metalloxyden auf höhere Temperatur unter Chlorwasserstoffabspaltung in Harze verwandeln⁶.

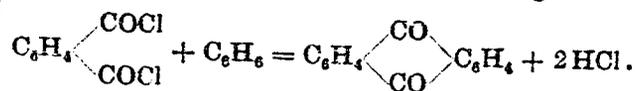
Benzol und Benzylchlorid geben beim Erhitzen mit geringen Mengen Zinkstaub unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoff Diphenylmethan (ZINCKESche Synthese):



Ähnlich wie Zink wirken geringe Mengen Eisenpulver, zuweilen auch Kupfer⁸, Silber und Aluminiumamalgam⁹. Dieselbe Methode kann auch zur Herstellung von Diphenylessigsäure¹⁰ dienen: .



Carbonsäurechloride lassen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen mit Zinkstaub ebenfalls unter Halogenwasserstoffabspaltung kondensieren. Aus Phthalylchlorid und Benzol erhält man gemäß folgender Formel Anthrachinon¹¹:



Ganz analog ergibt Benzoylchlorid beim Erhitzen mit Naphthalin und geringen Mengen Zink Phenyl-naphthylketon¹².

¹ ULLMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2382 (1903); 37, 853 (1904). — MAUTHNER: Ebenda 39, 3593 (1906). — GOLDBERG: Ebenda 37, 4526 (1904). — ULLMANN, LEHNER: Ebenda 38, 732 (1905). ² ZINCKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 2, 737 (1869).

³ WERTYPOROCH, FARNIK: Liebigs Ann. Chem. 491, 265 (1931).

⁴ KOCZYŃSKI: Chemist 9, 731 (1929); Chem. Abstr. 24, 1858 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 2075. ⁵ SCHOEYGIN: Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1426 (1933).

⁶ FREUND, JORDAN: DRP. 466262, Friedlaender 16, 2096 (1928).

⁷ ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. 161, 93 (1872).

⁸ ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. 159, 367 (1871).

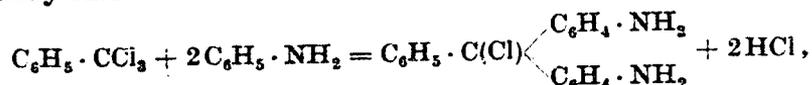
⁹ HIRST: J. Amer. chem. Soc. 67, 826 (1895); Ber. dtsh. chem. Ges. 28, Ref. 921 (1895).

¹⁰ SYMONS, ZINCKE: Liebigs Ann. Chem. 171, 123 (1874).

¹¹ PICCARD: Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1785 (1874).

¹² KEGEL: Liebigs Ann. Chem. 247, 180 (1888). — ELBS, STEINKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1965 (1886).

Anilin läßt sich mit Benzotrichlorid bei Gegenwart von Eisenpulver zu Diaminotriphenylchloromethan unter Chlorwasserstoffabspaltung kondensieren¹:



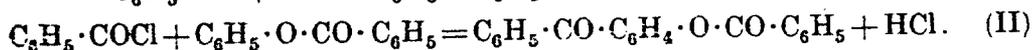
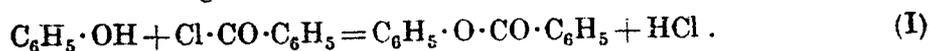
welches unter den Reaktionsbedingungen in das entsprechende Carbinol übergeht.

Darstellung von Diaminotriphenylmethan.

40 Teile salzsaures Anilin werden mit 45 Teilen Nitrobenzol und 40 Teilen Benzotrichlorid nach Zusatz von 5 Teilen Eisenpulver 3÷4 Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mehrmals ausgekocht. Beim Einengen der wässerigen Auszüge scheidet sich die Base ab.

II. Halogenwasserstoffabspaltung mit Metallhalogeniden.

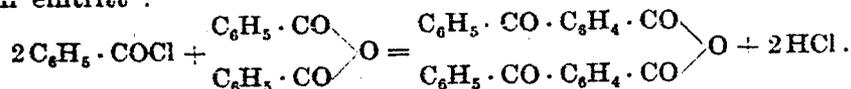
Ähnlich wie die freien Metalle sind auch viele Metallhalogenide, wie wasserfreies Eisenchlorid, Zinkchlorid, Kupferchlorür, Zinnchlorid usw. zur katalytischen Abspaltung von Halogenwasserstoff geeignet. So erhält man beim Kochen von Phenolen mit aromatischen Carbonsäurechloriden in Gegenwart von Chlorzink Ester von Oxyketonen. Die Reaktion verläuft dabei in zwei Stufen gemäß folgenden Gleichungen:



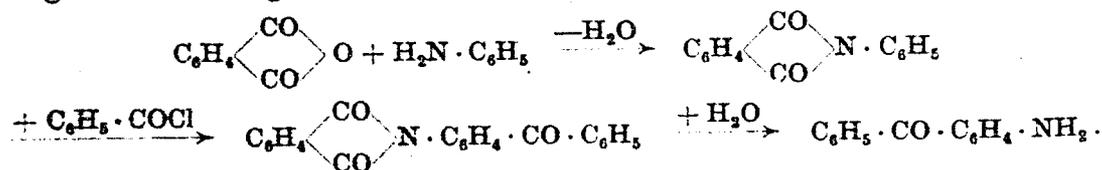
Die Aroylgruppe tritt dabei in Para-Stellung ein².

In mehrwertige Phenole, z. B. Resorcin, Hydrochinon, lassen sich 2 Aroylreste einführen³.

Auch aromatische Säureanhydride kondensieren sich in Gegenwart von Chlorzink mit Carbonsäurechloriden, wobei das Säureradikal in Meta-Stellung in den Kern eintritt⁴:



Ganz analog verläuft die Einwirkung von Säurechloriden auf primäre aromatische Amine. Aus den primär gebildeten Säureaniliden entstehen dabei die parasubstituierten Aminoketone⁵. Die Reaktion verläuft bei Phthalanil gemäß folgender Gleichung:



Von technischer Bedeutung ist die Kondensation von Benzotrichlorid mit tertiären aromatischen Aminen. Es sei hier an die Darstellung von Malachitgrün durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Benzotrichlorid in Gegenwart von

¹ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. 217, 242 (1882).

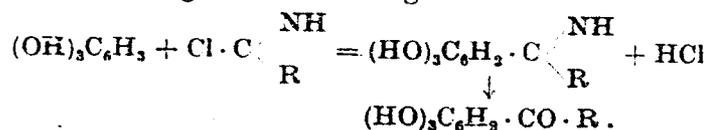
² DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. 210, 249 (1881).

³ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. 210, 278 (1881).

⁴ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. 210, 278 (1881).

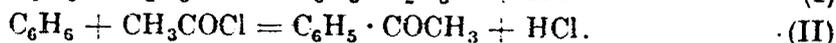
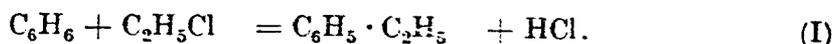
⁵ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. 210, 278 (1881).

Chlorzink erinnert¹. Auch bei der Darstellung von Phenolketonen nach HOESCH² durch Kondensation von Phenolen mit aliphatischen oder aromatischen Nitrilen findet Chlorzink als Halogenwasserstoff-Kondensationsmittel Verwendung. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das primär entstandene Ketimin wird durch Kochen mit Wasser zu dem entsprechenden Keton verseift.

Die Anwendung des Zinkchlorids, Eisenchlorids und anderer Schwermetallchloride ist auf einzelne Fälle beschränkt und tritt gegenüber der Wirkung des wasserfreien Aluminiumchlorids weit zurück, das man als das souveräne Mittel für die meisten Kondensationen, die unter Halogenwasserstoffabspaltung verlaufen, bezeichnen kann. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung sämtlicher Anwendungen des Aluminiumchlorids findet sich in der Monographie von G. KRÄNZLEIN³. Im Jahre 1877 fanden FRIEDEL und CRAFTS⁴, daß das wasserfreie Aluminiumchlorid ganz generell die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und aliphatischen Halogenverbindungen unter Verknüpfung der beiden Moleküle bewirkt, z. B.



Diese Reaktion gehört zu den wichtigsten Synthesen aromatischer Verbindungen; sie läßt sich nicht nur mit Benzolkohlenwasserstoffen, sondern auch mit Thiophen und Naphthalin, mit Phenoläthern und höher kondensierten Ringsystemen wie Anthracen, Phenanthren usw. durchführen. Halogenbenzole reagieren ebenfalls, wenn auch schwieriger, Nitrokohlenwasserstoffe überhaupt nicht, da sie mit dem Aluminiumchlorid beständige Komplexe liefern. Auch auf basische Verbindungen wie Pyridin, Chinolin läßt sich die Reaktion nicht übertragen.

Bis zum Jahre 1927 wurde die FRIEDEL-CRAFTSSche Synthese als ein Monopol der aromatischen Verbindungen betrachtet. Die Untersuchungen von HOPFF⁵ haben aber gezeigt, daß sie ebenso leicht mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden kann.

Über den Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion sind viele Arbeiten erschienen⁶. Die Wirkung des Aluminiumchlorids ist nicht in allen

¹ DOEBNER: Liebigs Ann. Chem. 217, 250 (1883).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1122 (1915). — HOESCH, v. ZARZECKI: Ebenda 50, 462 (1917). — KARRER, REBMANN, ZELLER: Helv. chim. Acta 3, 261 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 342. — FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 612 (1917). — SONN: Ebenda 52, 925 (1919). — STEPHEN: Chem. Zbl. 1921 I, 619. — KROLLPFELFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2360 (1923).

³ Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin 1939.

⁴ Ann. Chimie (6) 1, 449 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. 17, Ref. 376 (1884); Ebenda 15, 1680 (1882).

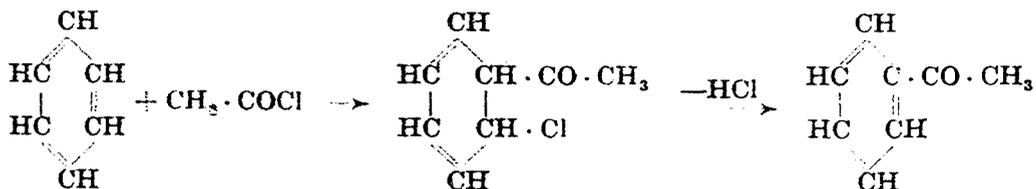
⁵ DRP. 512718, Friedlaender 17, 776 (1930); DRP. 520154, ebenda 17, 289 (1930); DRP. 535254, ebenda 18, 777 (1931); Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2379 (1931); 65, 482 (1932).

⁶ PERRIER: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 815 (1900); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 116, 198 (1893); Ber. dtsh. chem. Ges. 26, Ref. 538 (1893). — BÖSEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 19, 19 (1900); Chem. Zbl. 1900 I, 756; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 20, 102 (1901); Chem. Zbl. 1901 I, 1263. — GUSTAVSON: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 186, 1065 (1903); Chem. Zbl. 1903 I, 1333; J. prakt. Chem. 68, 109 (1903); Chem. Zbl. 1903 II, 1113. — WIELAND, BETTAG: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2246 (1922). — SCHAARSCHMIDT: Z. angew. Chem. 37, 286 (1924). — SCHROETER: Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1990 (1924). — NENTZESCU: Z. angew. Chem. 52, 231 (1939).

Fällen rein katalytisch, da es vielfach in molekularen Mengen verwendet werden muß. Als Zwischenprodukte treten Molekülverbindungen mit einem oder beiden Reaktionsteilnehmern auf. So liefern die Säurechloride mit Aluminiumchlorid kristallisierte Molekülverbindungen vom Typus $[\text{RCO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$. Andererseits vermag das Aluminiumchlorid mit den entstehenden Reaktionsprodukten, z. B. Ketonen, ebenfalls wohl definierte, meist flüssige Molekülverbindungen zu bilden und dadurch aus dem Reaktionsgleichgewicht abzufangen, so daß sich neue Mengen nachbilden können. Daneben spielt aber vor allem die auflockernde Wirkung des Aluminiumchlorids auf die H-Atome des Kohlenwasserstoffs eine Rolle, die besonders bei der SCHOLL'schen Synthese¹ in Erscheinung tritt.

Auch von der elektrochemischen Seite hat man versucht, dem Wesen der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion näher zu kommen².

Nach den Untersuchungen von WIELAND und BETTAG³ besteht die erste Phase der Friedel-Craftsschen Reaktion in der Anlagerung des Alkyl- oder Acylhaloids an eine Doppelbindung des Benzols unter Bildung von β -Chlorketonen, die unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids bei Erhöhung der Temperatur Chlorwasserstoff abspalten:



Bei den FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthesen der aliphatischen Reihe ist ein analoger Reaktionsverlauf neuerdings bewiesen worden⁴. Die Anlagerung von Acetylchlorid an Äthylen unter Bildung von Methyl- β -chloräthylketon ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung⁵.

Die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids ist für den Reaktionsverlauf von ausschlaggebender Bedeutung. In manchen Fällen ist frisches Aluminiumchlorid vorzuziehen. Zuweilen liefern ältere Präparate, die teilweise in Aluminiumoxychlorid übergegangen sind, bessere Ergebnisse. Dabei kann die Reaktion je nach dem Alter des Aluminiumchlorids in einzelnen Fällen in abweichender Richtung verlaufen. So hat BILTZ⁶ beobachtet, daß aus Benzol und Trichloracetylchlorid Triphenylvinylalkohol bzw. Triphenyläthanon entsteht:



Ähnliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit von frischem und gealtertem Aluminiumchlorid in bezug auf die Natur der Endprodukte haben NENTZESCU und CANTUNIARI⁷ sowie UNGER⁸ beobachtet. Demnach liefert Acetylchlorid mit Cyclohexan und frischem Aluminiumchlorid 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan, während wasserhaltiges Aluminiumchlorid auch die Bildung von 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten begünstigt. Die Entstehung der letzteren Verbindung

¹ SCHOLL: Liebigs Ann. Chem. 394, 111 (1912); Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 109 (1922); 43, 2204 (1910).

² WOHL, WERTYPOBOCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1357 (1931).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2276 (1922).

⁴ H. HOPFF, C. D. NENTZESCU, D. A. ISACESCU, I. P. CANTUNIARI: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 224 (1936).

⁵ Schering-Kahlbaum AG.: Amer. P. 1737203, Chem. Zbl. 1930 II, 1133.

⁶ J. prakt. Chem. 142, 196 (1935); Chem. Zbl. 1935 II, 517.

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1449 (1932).

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 467 (1932).

ist ein weiterer Beweis dafür, daß die FRIEDEL-CRAFTSSche Synthese bei gesättigten Kohlenwasserstoffen über eine primäre Dehydrierung verläuft.

Die Selbsterstellung von Aluminiumchlorid im Laboratorium ist heute nicht mehr lohnend, da ausgezeichnet wirksame Präparate großtechnisch hergestellt werden. Das handelsübliche Produkt enthält meist erhebliche Mengen von Eisenchlorid, von dem es durch Sublimation über Aluminiumpulver getrennt werden kann.

Auf die Verwendung von Verdünnungsmitteln kann bei flüssigen Reaktionskomponenten meist verzichtet werden. Wenn Verdünnungsmittel notwendig sind, so kommen hauptsächlich Schwefelkohlenstoff, Tetrachloräthan oder Benzin in Frage. Bei sehr reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen, wie Naphthalin, Acenaphthen, ist aber auch Benzol geeignet. Ferner kommt auch Nitrobenzol in Frage, z. B. bei der Herstellung von Phenolketonen¹.

Die Natur des Lösungsmittels ist auf die Geschwindigkeit der Reaktion von großem Einfluß. Auch die Reaktionsrichtung kann durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt werden. So entsteht beispielsweise aus Naphthalin und Acetylchlorid in Ligroin 1-Acetylnaphthalin und 2-Acetylnaphthalin in ungefähr gleicher Menge, in Nitrobenzol hauptsächlich die 2-Acetylverbindung, in Chlorbenzol und Schwefelkohlenstoff ausschließlich die 1-Acetylverbindung, in Brombenzol hauptsächlich das α -Derivat neben geringen Mengen der β -Verbindung².

Die bei der Reaktion entweichende Salzsäure wird in einer mit Wasser beschickten Vorlage aufgefangen und die Reaktion abgebrochen, sobald die theoretische Menge Salzsäure abgespalten ist. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser unter Zugabe von Salzsäure zersetzt. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach der Natur des Endproduktes. Durch gleichzeitiges Einleiten von gasförmiger Salzsäure werden die meisten FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen stark beschleunigt. Diese Wirkung ist auf eine Erhöhung der Löslichkeit des Aluminiumchlorids zurückzuführen.

Die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion ist zur Synthese von folgenden Verbindungen geeignet:

- a) von Kohlenwasserstoffen,
- b) von Ketonen,
- c) von Aldehyden,
- d) von Carbonsäurechloriden und Carbonsäureamiden,
- e) von Sulfonen, Phosphinen, Phosphorsäureestern usw.

1. Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen.

Halogenalkyle lassen sich bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid an aliphatische Kohlenwasserstoffe anlagern. So erhält man durch Erhitzen von Chlormethyl mit Pentan und Aluminiumchlorid im Autoklaven ein Gemisch von höheren Kohlenwasserstoffen, aus dem man Isohexan in kleineren Mengen isolieren kann. Umgekehrt ist auch die Spaltung von n-Pentan in ein Gemisch von n-Butan und i-Butan durch Aluminiumchlorid beobachtet worden³.

Bei der erwähnten Synthese von Paraffinen bilden sich meist Gemische von Kohlenwasserstoffen, so daß sie für präparative Zwecke nur eine geringe Rolle spielt.

¹ DRP. 95901. — BEHN: Friedlaender 5, 143 (1897).

² CHOPIN: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 610 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 625.

³ GLASEBROOK, PHILLIPS, LOVELL: J. Amer. chem. Soc. 58, 1944 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 330.

Daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese zuweilen erhältlich sind, zeigt die Bildung von Pentachlorbutadien aus Trichloräthylen¹.

Mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Halogenalkylen lassen sich die verschiedensten Alkylgruppen, sogar noch die Cetylgruppe in den Benzolkern einführen. Die Reaktion bleibt aber selbst bei Verwendung von molekularen Mengen des Halogenalkyls nicht bei der Stufe der Monoalkylverbindungen stehen, sondern geht sehr leicht weiter zu höheren Alkylderivaten. Durch geeignete Führung der Reaktion gelingt es, z. B. sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Äthylgruppen zu ersetzen². Auch hierbei ist zu beachten, daß wasserfreies Aluminiumchlorid nicht nur kondensierende Wirkung ausübt, sondern umgekehrt auch alkylabspaltend wirkt, so daß aus schon gebildeten höheren Homologen niedrigere entstehen³. Dabei werden häufig auch Wanderungen von Alkylresten in andere Stellen des aromatischen Kerns beobachtet. Zum Beispiel geht Pseudocumol beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in *m*-Xylol über⁴.

a) Methylierung von Benzol.

100 g Benzol werden mit 30 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und unter Rühren bei 50÷60° die berechnete Menge Chlormethyl eingeleitet. Nach dem Zersetzen des Aluminiumchlorids mit Eis hebt man die Kohlenwasserstoffschicht ab, trocknet mit Chlorcalcium und gewinnt durch fraktionierte Destillation Toluol, Xylol und höhersiedende Homologen.

In ähnlicher Weise läßt sich Äthylchlorid oder Äthylbromid mit Benzol umsetzen⁵. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die Reaktionskomponenten in molekularen Gewichtsverhältnissen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Druck aufeinander einwirken läßt. Auch Phenole lassen sich in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Halogenalkylen in Alkylphenole überführen. Praktische Bedeutung hat die Kondensation von *m*-Kresol mit Isopropylchlorid, die bei -10° in guter Ausbeute Thymol liefert⁶. Bei höherer Temperatur entsteht fast ausschließlich das isomere 3-Methyl-5-isopropylphenol. Offenbar wird hierbei das primär entstandene Thymol durch die höhere Reaktionstemperatur umgelagert.

An Stelle der Halogenalkyle sind auch die entsprechenden Dialkylsulfate brauchbar⁷.

Mehrfach halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe lassen sich ebenfalls mit mehreren Molekülen von aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Halogenwasserstoffabspaltung kondensieren. So erhält man beispielsweise aus Benzol und Äthylenbromid Diphenyläthan⁸, aus Benzol und Acetylentetrbromid symmetrisches Tetraphenyläthan, aus Chloroform und Benzol Triphenylmethan⁹,

¹ KAUFLEB: Liebigs Ann. Chem. 433, 48 (1923). — NICODEMUS: J. prakt. Chem. (2) 83, 319 (1911), Chem. Zbl. 1911 I, 1682.

² JACOBSEN: Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 2624 (1881). — GALLE: Ebenda 16, 1744 (1883).

³ REINDEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1551 (1923). — MILLIGAN: J. Amer. chem. Soc. 44, 206 (1922); Chem. Zbl. 1922 III, 503.

⁴ ANSCHÜTZ, IMMENDORF: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2816 (1884); 18, 657 (1885); Liebigs Ann. Chem. 235, 177 (1886).

⁵ GALLE: Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1745 (1883).

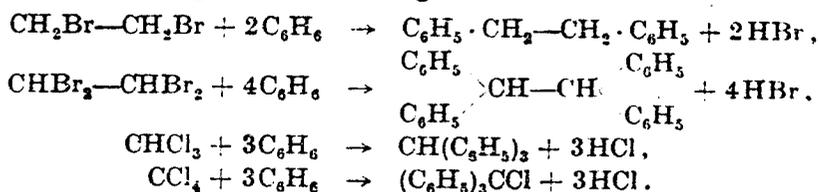
⁶ Givaudan-Delawanna Inc.: Amer. P. 2064885, Chem. Zbl. 1937 I, 4558.

⁷ KANE, LOWY: J. Amer. chem. Soc. 58, 2605 (1936); Chem. Zbl. 1937 I, 2359.

⁸ SILVA: C. R. heb. Séances Acad. Sci. 89, 606 (1879).

⁹ FRIEDEL-CRAFTS: Bull. Soc. chim. France 37, 6 (1882); Ann. Chimie (6) 41, 497; Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 361 (1882).

aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol Triphenylchlormethan¹. Die Reaktion verläuft dabei nach folgenden Gleichungen:



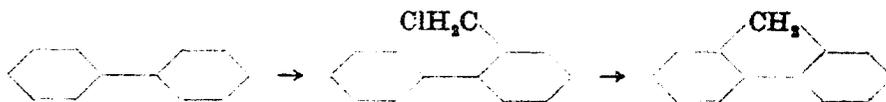
Bei der Einwirkung von Äthylenchlorid bleibt die Reaktion meist nicht bei Diphenyläthan stehen, sondern geht leicht weiter unter Bildung von harzartigen Produkten².

b) Darstellung von Triphenylmethan.

In ein Gemisch von 500 g Benzol und 100 g Chloroform werden bei 50° 150 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid langsam unter Rühren eingetragen und nach weiterem zweistündigen Erhitzen unter Rückfluß das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure werden die ausgeschiedenen Aluminiumverbindungen gelöst, die Benzolschicht abgetrennt und nach dem Verjagen des Benzols der Rückstand fraktioniert destilliert.

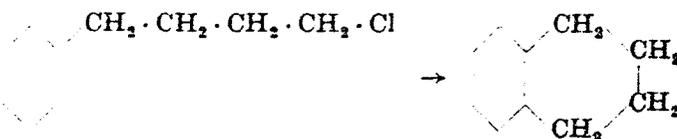
Noch leichter als Halogenalkyle reagieren die Aralkylchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. So gibt Benzylchlorid mit Benzol glatt Diphenylmethan³. Ähnlich lassen sich *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid⁴ mit Benzol zu den entsprechenden Nitrodiphenylmethanen kondensieren. Benzylchlorid selbst sowie seine Alkyl- und Halogensubstitutionsprodukte gehen beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter stürmischer Chlorwasserstoffentwicklung in hochmolekulare Harze über (siehe S. 471). Hier ist auch die Bildung von Anthracenderivaten aus Benzylchloriden vom-Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{R}$ zu erwähnen⁵.

Die Halogenwasserstoffabspaltung aus aromatischen Kernen und aliphatischen Halogenverbindungen kann in einigen Fällen zu Ringschlußreaktionen verwendet werden. So erhält man aus Diphenyl und Methylchlorid Fluoren⁶, dessen Bildung vermutlich über *o*-Diphenylbenzylchlorid verläuft.



Spätere Arbeiten⁷ konnten diesen Befund allerdings nicht bestätigen.

In ähnlicher Weise lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer endständig halogenierten Seitenkette intramolekular ringschließen. Aus δ -Phenylbutylchlorid entsteht z. B. Tetralin⁸



¹ GOMBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 3144 (1900).

² SCHINKLE: E. P. 407948, Brit. chem. Abstr., B 1934, 512 = F. P. 743753; Chem. Zbl. 1933 II, 1438. — E. P. 415953, Chem. Abstr. 29, 854 (1935), Chem. Zbl. 1935 II, 2747.

³ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 1, 478 (1884).

⁴ BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 23, 98 (1904); Chem. Zbl. 1904 I, 1135. — GABRIEL: Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 1303 (1896).

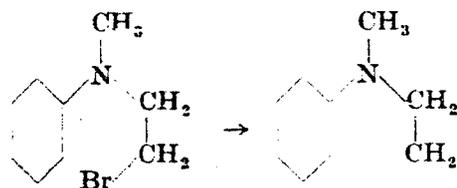
⁵ ANSCHÜTZ: Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 165, 2816 (1884); Liebigs Ann. Chem. 285, 153, 299 (1886). — SCHRAMM: Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1706 (1893).

⁶ ADAM: Ann. Chimie (6) 15, 233 (1888); Ber. dtsh. chem. Ges. 22, Ref. 495 (1889).

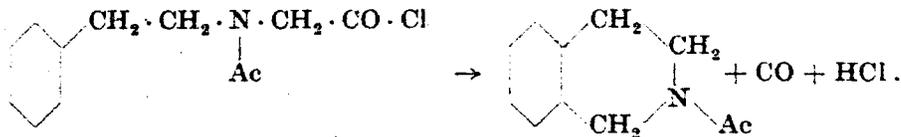
⁷ MEYER, WESCHE: Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 442 (1917).

⁸ v. BRAUN, DEUTSCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1267 (1912).

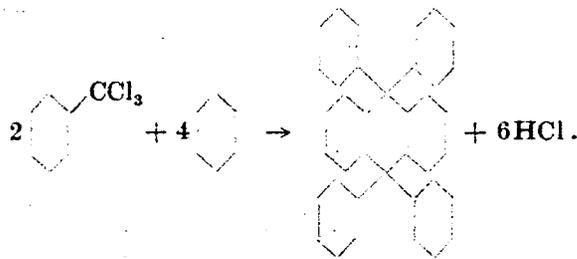
und aus Methyl- β -bromäthylanilin Dihydro-N-indol¹:



Auf gleiche Weise sind Tetrahydroisochinoline aus den entsprechenden Glycinen erhalten worden²:

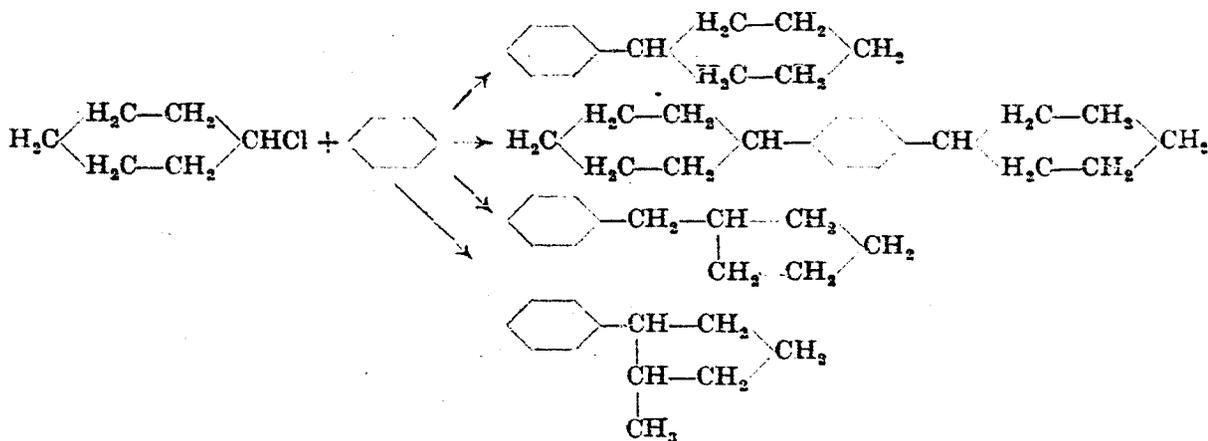


Analog lassen sich auch höhere Ringsysteme aufbauen, wie aus der Bildung von Anthracen aus Tetrabromäthan und Benzol³ und 9,9-10,10-Tetraphenyl-9,10-Dihydroanthracen aus Benzotrichlorid und Benzol⁴ hervorgeht:



Cyclohexylbromid und Benzol liefern unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid Monocyclohexylbenzol und 1,4-Dicyclohexylbenzol⁵.

Bei der Verwendung von Cyclohexylchlorid entsteht als Hauptprodukt Monocyclohexylbenzol⁶ neben *p*-Dicyclohexylbenzol, Phenylcyclopentylmethan und *o*-Phenylmethylcyclopentan:



¹ v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER: Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 1637 (1927).

² v. BRAUN und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 908 (1924); 60, 102, 1257 (1927).

³ ANSCHÜTZ, ELTZBACHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 623 (1883).

⁴ WOHL, WERTYPOROCH: Liebigs Ann. Chem. 481, 30 (1930).

⁵ v. BRAUN: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1180 (1927).

⁶ NEUNHOEFFER: J. prakt. Chem. 133, 95 (1932); Chem. Zbl. 1932 I, 2583.

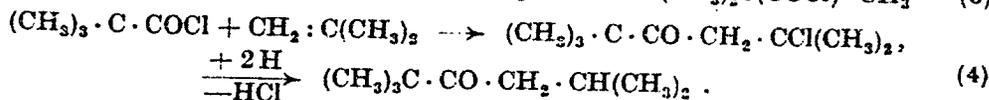
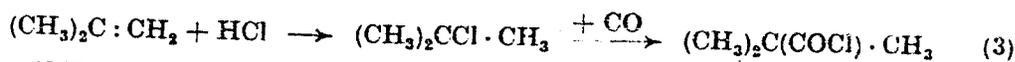
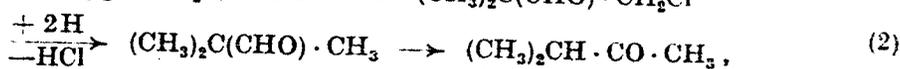
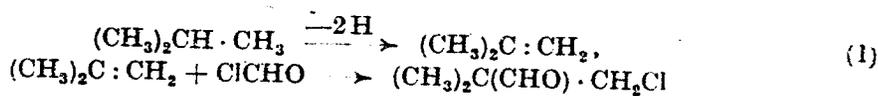
In den meisten Fällen lassen sich bei der Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Halogenalkylen an Stelle des letzteren die entsprechenden *Olefine* (siehe Abschnitt ADIOKES, S. 350) benutzen, wobei meist katalytische Mengen Aluminiumchlorid für die Durchführung der Reaktion genügen. So entsteht aus Benzol und Äthylen Äthylbenzol neben geringen Mengen höher äthylierter Benzole¹. Obwohl diese Reaktion als eine glatte Addition des aromatischen Kerns an das Äthylen erscheint, ist es doch wahrscheinlich, daß sich primär kleine Mengen Halogenalkyle bilden, die unter Chlorwasserstoffabspaltung mit dem Kohlenwasserstoff reagieren.

2. Synthese von Ketonen.

a) Monoketone.

Die einfachste Synthese von Monoketonen, die allerdings nur in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe durchführbar ist, ist die direkte Anlagerung von *Kohlenoxyd* an die betreffenden Kohlenwasserstoffe. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erhält man unter den gleichen Bedingungen Aldehyde.

Die Anlagerung des Kohlenoxyds an Paraffine und Cycloparaffine muß unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Sie führt in allen Fällen zu Ketonen mit verzweigten Kohlenstoffketten. Beispielsweise entsteht aus *n*- und *i*-Butan Methylisopropylketon, aus *n*-Pentan Äthylisopropylketon und aus Cyclohexan das 1-Methyl-cyclohexanon-(2)². Daneben bilden sich aus Alkanen in wechselnden Mengen Dialkylketone, aus *i*-Butan tertiär-Butyl-isobutylketon, aus *n*-Butan *n*-Butyl-(2)-isobutylketon. Außerdem entstehen bei dieser Reaktion noch geringe Mengen der entsprechenden Carbonsäuren, deren Bildung Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zuläßt. Das Kohlenoxyd reagiert in diesem Fall in Form von Formylchlorid mit dem Kohlenwasserstoff unter Chlorwasserstoffabspaltung. Primär findet eine Dehydrierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs zum Olefin statt, wobei geradkettige Paraffine gleichzeitig teilweise in verzweigte Kohlenwasserstoffe umgelagert werden. Der Reaktionsverlauf kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden³:



Verwendet man an Stelle des Kohlenoxyds Phosgen, so bilden sich gleichfalls Dialkylketone in geringer Ausbeute, dagegen reagiert Phosgen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ziemlich glatt z. B. mit Benzol, unter Bildung von Benzophenon⁴. Dabei entsteht als Zwischenprodukt Benzoylchlorid. Benzo-

¹ GATTERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1122 (1899).

² HOPFF: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2739 (1931); 65, 482 (1932).

³ HOPFF, NENITZESCU, ISACESOU, CANTUNARI: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2245 (1936).

⁴ FRIEDEL, CRAFTS, ADOR: Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1855 (1877).

phenon entsteht auch aus Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff¹ oder Kohlendioxyd².

Für höhere Monoketone findet die von FRIEDEL und CRAFTS³ gefundene Umsetzung von Säurechloriden mit Kohlenwasserstoffen ausgedehnte präparative Anwendung. Die Reaktion ist mit geringeren Ausbeuten auch mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchführbar⁴. Beispielsweise entsteht sowohl aus *n*- wie aus *i*-Butan und Acetylchlorid Methyl-*i*-butyl-keton. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan geben unter Ringverengung 1-Methyl-2-acetylcyclopentan. Cyclopentan selbst gibt Acetylcyclopentan. Benzol und Acetylchlorid geben in guter Ausbeute Acetophenon. Ähnlich reagieren die Benzolhomologen, wobei die Acetylgruppe in Para-Stellung zur Alkylgruppe eintritt. Ist die Para-Stellung besetzt, so erfolgt die Substitution in Ortho-Stellung. Halogenierte Kohlenwasserstoffe reagieren analog, jedoch träger. Nitrokörper gar nicht. Dagegen liefern *o*-Nitroanisol und *o*-Nitrophenetol allerdings in schlechter Ausbeute, Ketone⁵.

Aromatische Säurechloride reagieren wie aliphatische⁶.

An Stelle von Säurechloriden können auch Säureanhydride angewandt werden und sogar die freien Carbonsäuren⁷. Diese Reaktion ist in neuester Zeit eingehend untersucht worden⁸. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es nötig, bei Säureanhydriden auf 1 Mol Anhydrid 3,3 Mol AlCl₃ und bei freien Carbonsäuren auf 1 Mol 2,5 Mol Aluminiumchlorid zu verwenden⁹. Auch die gleichzeitige Einführung von Acyl- und Alkylresten ist dabei möglich¹⁰. Aliphatische und aromatische Säureanhydride sowie Carbonsäuren sind in gleicher Weise für die Reaktion geeignet¹¹.

Auch auf mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe wie Diphenyl, Naphthalin, Anthracen usw. ist die FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion übertragbar, wobei die Acylgruppe auch zweimal in den Kohlenwasserstoff eingeführt werden kann, so daß Diketone entstehen. Beispielsweise liefert Perylen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Dibenzoylperylene¹². Bei den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen kommt es häufig zur Bildung von isomeren Ketonen. So gibt Naphthalin sowohl das α - wie das β -Keton¹³. Bei tiefer Temperatur überwiegt die Bildung des α -Isomeren. Vermutlich entsteht primär nur das α -Keton.

¹ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 1, 504 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. 17. Ref. 376 (1884). — MARVEL, SPERRY: Chem. Zbl. 1931 I, 2339; Org. Syntheses 8, 26 (1928).

² MORGAN: J. Soc. chem. Ind. 50, 108 (1931). — MORGAN, PRATT: E. P. 353464. — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 524186, Friedländer 18. 519 (1931).

³ Ann. Chimie (6) 1, 449 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. 17, Ref. 376 (1884).

⁴ HOPFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2739 (1931); 65, 482 (1932).

⁵ STOCKHAUSEN, GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3521 (1892).

⁶ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 1, 510 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. 17. Ref. 376 (1884).

⁷ NOLLER, ADAMS: J. Amer. chem. Soc. 46, 1889 (1924); Chem. Zbl. 1924 II. 1693. — RUBIDGE, QUA: J. Amer. chem. Soc. 36, 732 (1914); Chem. Zbl. 1914 I. 1949. — CRYER: Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III (3) 18, 119 (1924); Chem. Zbl. 1925 I, 1492.

⁸ GROGGINS, NAGEL: Ind. Engng. Chem. 26, 1313 (1934); Chem. Zbl. 1935 II, 1159.

⁹ GROGGINS und Mitarbeiter: Ind. Engng. Chem. 26, 1317 (1934); Chem. Zbl. 1935 II, 1160. — Amer. P. 1966797, Chem. Zbl. 1935 II, 1257.

¹⁰ Röhm & Haas: Amer. P. 2004069, Chem. Zbl. 1936 II, 1311.

¹¹ ZEAVIN, FISCHER: J. Amer. chem. Soc. 54, 3740 (1932); Chem. Zbl. 1932 II. 2957. — NEWTON, GROGGINS: Ind. Engng. Chem. 26, 1318 (1934); Chem. Zbl. 1935 II. 1160; Ind. Engng. Chem. 27, 1399 (1935); Chem. Zbl. 1936 I, 4004.

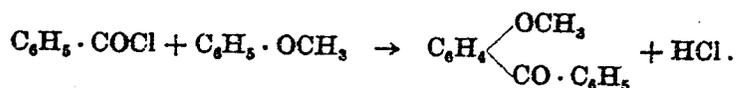
¹² SCHOLL, SERB, WEITZENBÖCK: Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2208 (1910).

¹³ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3) 15, 71 (1896); Ber. dtsh. chem. Ges. 29, Ref. 992 (1896).

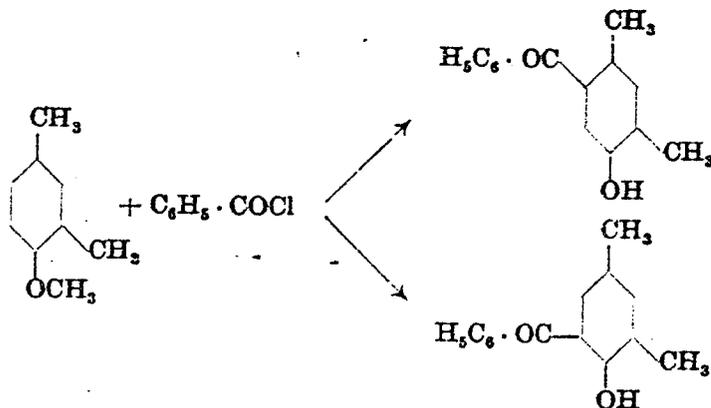
das unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids bei höherer Temperatur teilweise in das β -Keton umgelagert wird. Anthracen liefert je nach den Versuchsbedingungen drei isomere Ketone unter Eintritt des Acyls in 1-, 2- oder 9-Stellung¹.

Auch freie Phenole lassen sich mit Säurechloriden unter Ketonbildung kondensieren, wobei vorteilhaft Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel benutzt werden².

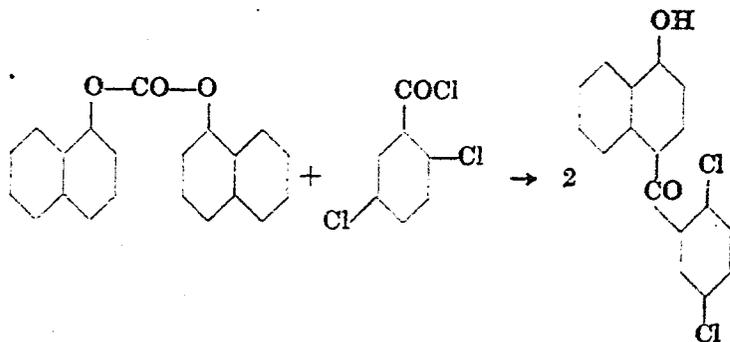
Besonders glatt reagieren Phenoläther mit Säurechloriden, wobei ebenfalls *p*- bzw. *o*-Derivate entstehen³. Anisol z. B. gibt mit guter Ausbeute *p*-Anisylphenylketon:



Bei den Äthern des *as-m*-Xylenols findet unter dem nach *o*- und *p*-dirigierenden Einfluß der beiden Methylgruppen eine anormale Substitution statt⁴:



An Stelle der Phenoläther können auch Diarylcarbonate mit Säurechloriden kondensiert werden. Dabei findet unter gleichzeitiger Verseifung des Esters der Eintritt des Acylrestes in Para-Stellung zur Hydroxylgruppe statt⁵:



¹ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 492247, Friedlaender 16, 1195 (1929).

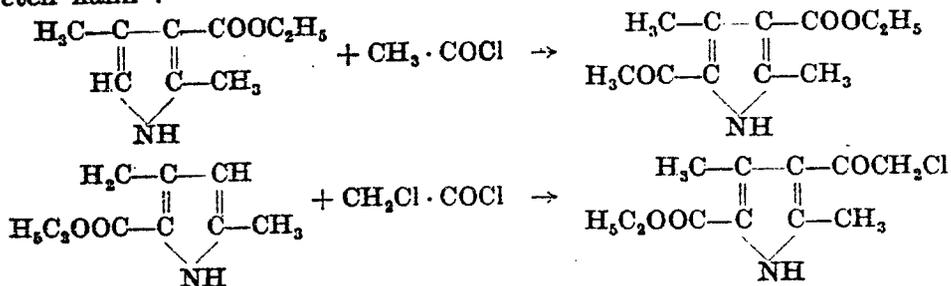
² BEHN: DRP. 95901, Friedlaender 5, 143 (1897). — SANDULESCO, GIRAED: Bull. Soc. chim. France (4) 47, 1300 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 961. — MPETSE: Praktika Akad. Athenon 6, 148 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 1691.

³ GÄTTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1129 (1889); 23, 1199 (1890).

⁴ MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ: J. prakt. Chem. 119, 315 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 1435. — v. AUWERS, MAUS: Liebigs Ann. Chem. 460, 245 (1928); Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1495 (1928).

⁵ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 520860, Friedlaender 17, 690 (1930).

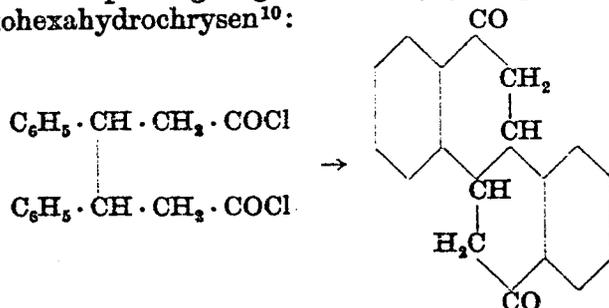
Auch heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Pyrrolderivate, sind der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion zugänglich, wobei die Acylgruppe in die α - oder β -Stellung eintreten kann¹:



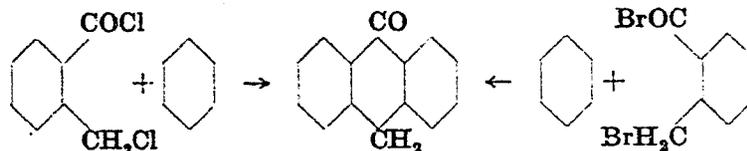
Negativ substituierte Säurechloride sowie *o*-Oxycarbonsäurechloride lassen sich ebenfalls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Ketonen umsetzen². Ebenso reagiert Chinaldinsäurechlorid mit Benzol glatt unter Bildung von α -Chinolyl-phenylketon³:

Für die Herstellung von Ringketonen wird Aluminiumchlorid ebenfalls häufig verwendet. Aus Arylthioglykolsäurechloriden entstehen Oxythionaphthene⁴, aus β -Chlorpropionylarylidene Hydrocarbostyryle⁵, aus β -Chlorpropionsäure und Kohlenwasserstoffen Indanone⁶, aus α -Naphthylessigsäurechlorid Acenaphthenon⁷ und aus Diphenyl-*o,o'*-di-essigsäurechlorid 1,6-Dioxyppyren⁸.

Ähnlich lassen sich phenylierte Dicarbonsäurechloride mit Aluminiumchlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung ringschließen⁹. β,β' -Diphenyladipinsäurechlorid liefert dabei Dioxohexahydrochrysen¹⁰:



Auch die Substitution an zwei orthoständigen Stellen des Benzolkernes ist beobachtet worden. Durch Kondensation von Benzol mit ω -Halogen-*o*-Toluylsäurehalogenid entsteht Anthron¹¹:



¹ FISCHER und Mitarbeiter: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 155, 99 (1926); Chem. Zbl. 1926 II, 578; Liebigs Ann. Chem. 462, 210 (1928); 481, 193 (1930); 489, 62 (1931).

² DILTHEY und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. 129, 189 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2471. — I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 483 148, Friedlaender 16, 495 (1929).

³ BESTHORN: Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2001 (1908).

⁴ BASF: DRP. 197 162, Friedlaender 9, 562 (1908).

⁵ MAYER, VAN ZÜTYPHEN, PHILIPPS: Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 858 (1927).

⁶ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 485 309, Friedlaender 16, 687 (1926).

⁷ BASF: DRP. 230 237, Friedlaender 10, 199 (1910).

⁸ WEITZENBÖCK: Mh. Chem. 34, 193 (1913); Chem. Zbl. 1913 I, 1512.

⁹ MANSKE: J. Amer. chem. Soc. 53, 1104 (1931); Chem. Zbl. 1931 I, 2754.

¹⁰ V. BRAUN, IRMISCH: Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2461 (1931).

¹¹ SCHULTZE: Dissertation, Bonn 1898. — MAYER, FISCHBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1251 (1925).

b) Diketone.

Obwohl Oxalylchlorid in vielen Fällen ähnlich wie Phosgen wirkt, da es sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd zersetzt¹, läßt es sich mit Phenoläthern unter Bildung von Diketonen kondensieren. α -Naphtholmethyläther liefert so 4,4'-Dimethoxydinaphthoyl².

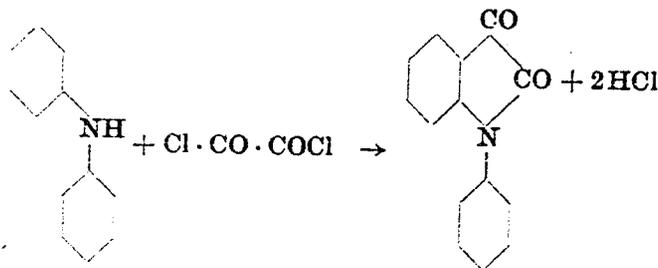
Auf die Bildung anderer Diketone durch Einwirkung von mehreren Acylresten auf mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe wurde schon oben hingewiesen. Interessant ist, daß bei Anwesenheit mehrerer Methylgruppen im Benzolkern z. B. beim Durol und Mesitylen ebenfalls zwei Acylreste in den Benzolkern eingeführt werden können³. Eine ähnliche Diacylierung ist auch beim Acenaphthen beschrieben⁴. Auch das Dibenzoat des Hydrochinons liefert mit Benzoylchlorid den 2,5-Dibenzoylhydrochinon-dibenzoessäureester⁵. In gleicher Weise kann *m*-Xylol durch energische Benzoylierung in 2,4-Dibenzoyl-*m*-xylol übergeführt werden⁶.

Auch Anthracen geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in 9,10-Dibenzoylanthracen über⁷.

Weitere Diacylierungen sind beim Fluoren⁸ und Perylen⁹ beschrieben worden.

Umgekehrt können Diketone auch aus Dicarbonsäurechloriden und zwei Molekülen aromatischer Kohlenwasserstoffe hergestellt werden; z. B. entstehen aus Naphthalin-1,4-dicarbonsäurechlorid und 2 Mol Benzol 1,4-Dibenzoylnaphthalin¹⁰ und aus Perylen-3,9-dicarbonsäurechlorid und 2 Mol Benzol 3,9-Dibenzoylperylen¹¹.

Auch Diketone, die die Ketogruppe im Ringsystem enthalten, sind durch Halogenwasserstoff abspaltende Kondensationen zugänglich. So erhielt STOLLÉ aus Diphenylamin und Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid N-Phenylisatin¹²:



¹ STAUDINGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3561 (1908).

² STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN: Helv. chim. Acta 4, 334 (1921); Chem. Zbl. 1921 III, 409.

³ V. MEYER: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 3212 (1895); 29, 1413 (1896). — LOUISE: Ann. Chimie (6) 6, 234 (1885); Ber. dtsh. chem. Ges. 18, Ref. 620 (1885). — MILLS, EASTERFIELD: J. chem. Soc. [London] 81, 1315 (1902); Chem. Zbl. 1902 II, 1181. — FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 1, 512 (1884); Ber. dtsh. chem. Ges. 17, Ref. 376 (1884).

⁴ FLEISCHER, WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 926 (1920).

⁵ DOEBNER, WOLFF: Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 661 (1879).

⁶ CLAR, JOHN: Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 3021 (1929). — I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 515540, Friedlaender 17, 429 (1930).

⁷ COOK: J. chem. Soc. [London] 1926, 1282; Chem. Zbl. 1926 II, 1145.

⁸ DZIEWONSKI, SCHNAYDER: Chem. Zbl. 1921 I, 3465.

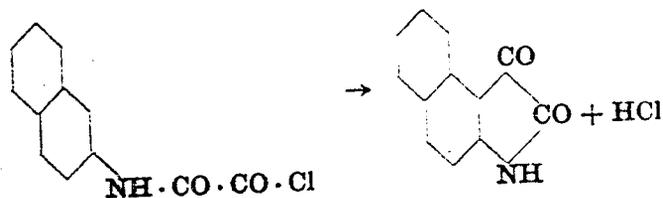
⁹ PONGRATZ: Mh. Chem. 48, 586 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1672.

¹⁰ SCHOLL, NEUMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 118 (1922).

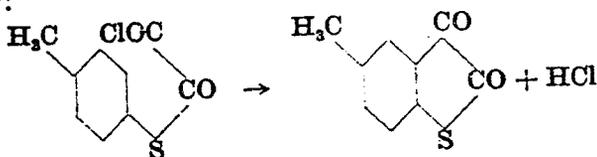
¹¹ PONGRATZ: Mh. Chem. 52, 7 (1929); Chem. Zbl. 1919 II, 740.

¹² DRP. 281046, Friedlaender 12, 254 (1914).

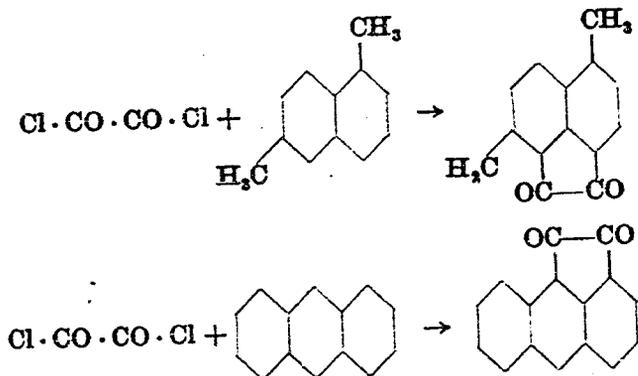
Die gleiche Verbindung konnte er aus Trichloracetylderivaten sekundärer Amine darstellen¹. Desgleichen können Isatine aus Aryloxaminsäurechloriden durch Ringschluß mit Aluminiumchlorid erhalten werden²:



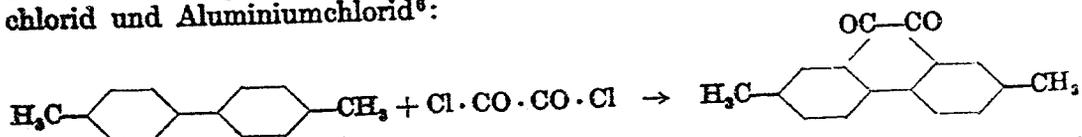
Analog liefern Thioaryloxalsäurechloride unter den gleichen Bedingungen Thio-naphthenchinone³:



Weitere Beispiele dieser Art sind die Bildung von Dimethylacenaphthenchinon aus Oxalylchlorid und 1,6-Dimethylnaphthalin⁴ und die Darstellung von Ace-anthrenchinon aus Anthracen, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid⁵:

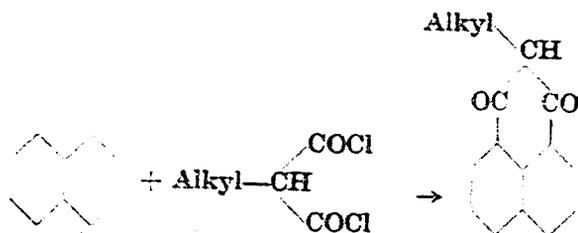


sowie die Bildung von 2,7-Dimethylphenanthrenchinon aus *p,p'*-Ditolyl, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid⁶:



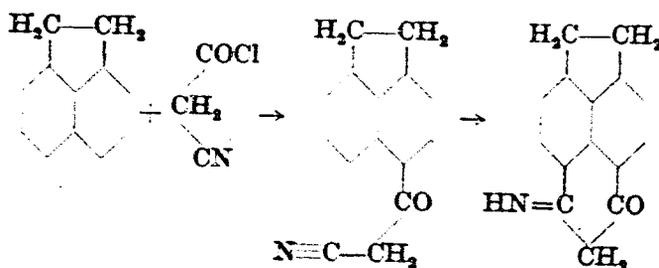
Indandione sind aus Naphthalin bzw. Acenaphthen mit Malonylchlorid und dessen Alkylsubstitutionsprodukten erhältlich⁷:

- ¹ DRP. 341112, Friedlaender 18, 446 (1921).
- ² I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 448946, Friedlaender 15, 615 (1927); E. P. 308740. Chem. Zbl. 1930 II, 2185.
- ³ STOLLÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1130 (1914). — DRP. 291759, Friedlaender 12, 25 A (1916).
- ⁴ LESSER, GAD: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 242 (1927).
- ⁵ I. G. FARBENINDUSTRIE AG.: DRP. 448946, Friedlaender 15, 615 (1927); E. P. 308740. Chem. Zbl. 1930 II, 2185.
- ⁶ STOLLÉ: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1130 (1914). — DRP. 291759, Friedlaender 12, 25 A (1916).
- ⁷ LESSER, GAD: Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 242 (1927).
- ⁸ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 209 (1911).
- ⁹ LIEBERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1453 (1911).
- ¹⁰ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. Chem. 378, 291 (1910); 399, 182 (1913); 402, 51 (1914). — FLEISCHER: Ebenda 422, 231 (1921). — BLACK, SHAW, WALKER: J. chem. Soc. [London] 1931, 272; Chem. Zbl. 1931 I, 2198; I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 439511, Friedlaender 15, 294 (1926).

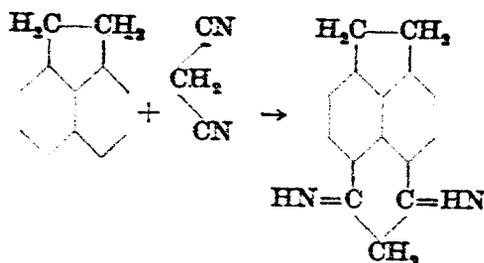


In einigen Fällen ist es möglich, Diketone durch Einwirkung von Aroylchloriden auf Ringketone herzustellen. So bildet sich aus Benzanthron und Benzoylchlorid Bz-1-Benzoylbenzanthron, das unter dem dehydrierenden Einfluß des Aluminiumchlorids in Dibenzpyrenchinon, einem wichtigen gelben Küpenfarbstoff, übergeht¹.

Von praktischem Interesse ist die Bildung von Diketonen aus Cyanacetylchlorid und mehrkernigen Kohlenwasserstoffen mit reaktionsfähigen H-Atomen. So entsteht aus Acenaphthen und Cyanacetylchlorid das Acenaphth-*peri*-indandionmono-ketimid² gemäß folgender Gleichung:



das sich zum entsprechenden Diketon verseifen läßt. Verwendet man in diesem Falle Malonsäuredinitril, so bildet sich ein Diketimid³ nach der Gleichung:



c) Ketosäuren.

Durch Kondensation der Anhydride oder Chloride zweibasischer Säuren mit Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sind eine ganze Reihe von Ketosäuren zugänglich. Beispielsweise läßt sich Bernsteinsäureanhydrid mit Benzol zu β -Benzoyl-propionsäure kondensieren⁴. Veratrol liefert schon beim Stehen β -[3,4-Dimethoxybenzoyl]-propionsäure⁵.

¹ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 412053, Friedlaender 15, 731 (1925).

² I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 547643, Friedlaender 18, 618 (1931); DRP. 557621, Friedlaender 19, 2174 (1932).

³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 557665, Friedlaender 18, 615 (1931).

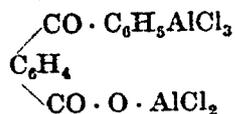
⁴ GABRIEL, COLMAN: Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 398 (1899). — Farbwerke vorm. Meister, Lucius, Brüning: DRP. 376635, Friedlaender 14, 285 (1923). — Vgl. Org. Syntheses 18, 12 (1933).

⁵ HAWORTH: J. chem. Soc. [London] 1932, 1485; Chem. Zbl. 1932 II, 869.

Auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Bernsteinsäureanhydrid auf diese Weise kondensieren. So liefert 9,10-Dihydrophenanthren mit Bernsteinsäureanhydrid β -[(2-9,10-Dihydrophenanthroyl)]-propionsäure, die durch Reduktion und Ringschluß in das krebserregende 1,2-Benzanthracen übergeht¹. Ähnlich konnte aus Pyren und Bernsteinsäureanhydrid über β -3-Pyrenoyl-propionsäure das 3,4-Benzpyren synthetisiert werden².

Von großtechnischer Bedeutung ist die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Benzol und dessen Homologen sowie Substitutionsprodukten für die Synthese von Anthrachinonderivaten. Obwohl bei diesen Synthesen die Ausgangsprodukte kein Halogen enthalten, verlaufen derartige Reaktionen unter Halogenwasserstoffentwicklung.

Die Kondensation von Benzol mit Phthalsäureanhydrid führt zu Benzoyl-*c*-benzoesäure³, die durch Ringschluß mit Schwefelsäure leicht in Anthrachinon übergeführt werden kann. Aus der Tatsache, daß hierbei zur Erzielung guter Ausbeuten auf 1 Mol Phthalsäureanhydrid 2 Mol AlCl_3 verwendet werden müssen⁴, wurde geschlossen, daß sich intermediär eine Anlagerungsverbindung folgender Konstitution

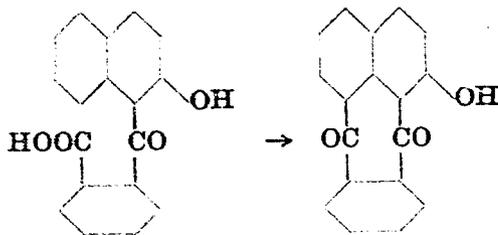


bildet.

Auch gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe lassen sich nach der gleichen Methode mit Säureanhydriden kondensieren⁵.

Außer Benzol sind auch höhere Kohlenwasserstoffe wie Diphenyl⁶, Naphthalin⁷, ferner Acylaminophenole⁸, Phenole⁹, Phenoläther¹⁰ mit Phthalsäureanhydrid kondensiert worden.

Interessant ist die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit β -Naphthol, die unter Bildung eines 7-Ringes zum *peri*-Phthaloyl- β -naphthol führt¹¹:



¹ BURGER, MOSETTIG: J. Amer. chem. Soc. 59, 1302 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 1801.

² COOK und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 1933, 395; Chem. Zbl. 1933 II, 546. — WINTERSTEIN, VETTER, SCHÖN: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1084 (1935).

³ FRIEDEL, CRAFTS: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 86, 1370 (1878).

⁴ HELLER, SCHÜLKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3627 (1908).

⁵ The Resinous Products & Chemicals Co. Inc.: F. P. 703490, Chem. Zbl. 1931 II, 1926; E. P. 365038.

⁶ SCHOLL, NEOVIVUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1078, 1086 (1911). — GROGGINS: Amer. P. 1814145, Ind. Engng. Chem. 22, 620 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 1611.

⁷ HELLMER, SCHÜLKE: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3627 (1908). — Siehe auch DRP. 193961, Friedlaender 9, 669 (1907).

⁸ I.G. Farbenindustrie AG.: DRP. 538457, Friedlaender 18, 1247 (1931).

⁹ ULLMANN: DRP. 292066, Friedlaender 12, 429 (1916).

¹⁰ LAGODZINSKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 116 (1895); Liebigs Ann. Chem. 342, 96 (1905).

¹¹ RIECHE, FRÜHWALD: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1375 (1932).

Ähnlich wie Phthalsäureanhydrid reagieren Alkylphthalsäureanhydrid¹, Halogenphthalsäureanhydrid² und sogar Nitro-³, Dinitro-⁴ und Sulfophthalsäureanhydride⁵.

Bei der Kondensation von Phenolen mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können oft direkt die entsprechenden Anthrachinone⁶ erhalten werden. Auch andere *o*-Dicarbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid⁷, Naphthalsäureanhydrid⁸, Diphensäureanhydrid⁹ sind mit Phenolen oder Phenoläthern kondensierbar.

3. Synthese von Aldehyden.

Während in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe die Anlagerung von Kohlenoxyd zu Ketonen führt, liefert die Einwirkung von Kohlenoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausschließlich Aldehyde¹⁰. Aus Toluol, Kohlenoxyd und Salzsäure entsteht bei Gegenwart von Kupferchlorür und Aluminiumchlorid *p*-Tolylaldehyd. Vermutlich reagiert hierbei das Kohlenoxyd in Form von Formylchlorid, da dieses mit Kupferchlorür und Aluminiumchlorid eine beständige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Molekülverbindung bildet¹¹.

Die Aldehydgruppe tritt bei dieser Methode stets in Para-Stellung zur Alkylgruppe ein. Bei der Herstellung von Benzaldehyd aus Benzol muß Kohlenoxyd unter höherem Druck verwendet werden, wobei sich die Mitverwendung von Kupferchlorür erübrigt¹². Durch geringe Mengen von Titanchlorid läßt sich eine Aktivierung des Aluminiumchlorids erzielen¹³.

Verwendet man Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für das Aluminiumchlorid, so läßt sich Benzol auch drucklos mit Kohlenoxyd und Salzsäure zu Aldehyden kondensieren¹⁴. Den gleichen Effekt hat wasserfreies Aluminiumbromid. Die glatte Bildung aromatischer Aldehyde nach diesem Verfahren ist für präparative Zwecke sehr geeignet. Phenole oder Phenoläther lassen sich nach dieser Methode nicht in Aldehyde überführen, dagegen sind die Phenole und Phenoläther durch Einwirkung von Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht in die entsprechenden Aldehyde überführbar. Dabei bildet sich primär Formimidchlorid, das mit dem Phenol bzw. Phenoläther zu Aldiminen, die leicht zu den entsprechenden Aldehyden verseifbar sind¹⁵, kondensiert.

¹ HAYASHI: J. chem. Soc. [London] 1930, 1513; Chem. Zbl. 1930 II, 1697.

² EGERER, MEYER: Mh. Chem. 34, 69 (1913); Chem. Zbl. 1913 I, 1426. — WALDMANN: J. prakt. Chem. 126, 69 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3673.

³ MITTER: J. Indian chem. Soc. 7, 619 (1930); Chem. Zbl. 1931 I, 3556.

⁴ MITTER, GOSWAMI: J. Indian chem. Soc. 8, 685 (1931); Chem. Zbl. 1932 I, 524.

⁵ SCHWENK, WALDMANN: Angew. Chem. 45, 17 (1932).

⁶ ULLMANN: DRP. 282493, 292066, Friedlaender 12, 427 (1917), 429 (1916).

⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 503717, Friedlaender 17, 695 (1930). — ZAHN, OCHWAT: Liebigs Ann. Chem. 462, 72 (1928).

⁸ JAUBEERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 991 (1895).

⁹ UNDERWOOD jr., BARKER: J. Amer. chem. Soc. 52, 4082 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 3554.

¹⁰ GATTERMANN, KOCH: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1622 (1897). — GATTERMANN: Liebigs Ann. Chem. 347, 349 (1906); 357, 313 (1907); 393, 215 (1912).

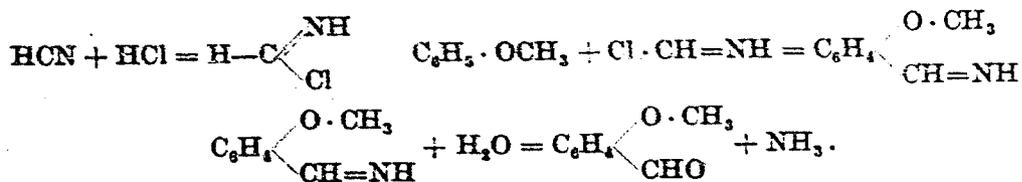
¹¹ HOPFF, NENITZESCU, ISACESCU, CANTUNIARI: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2248 (1936).

¹² C. F. Boehringer & Söhne: DRP. 281212, Friedlaender 12, 169 (1914).

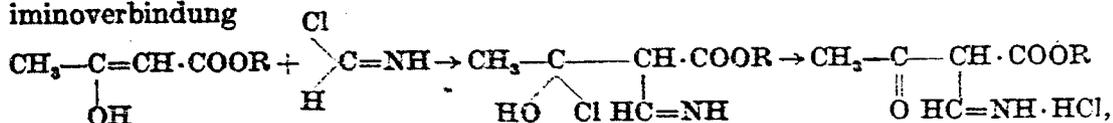
¹³ I. G. Farbenindustrie AG.: DRP. 334009; Chem. Zbl. 1930 II, 3850.

¹⁴ Gelsenkirchner Bergwerks-AG. und Schütz: DRP. 403489, Friedlaender 14, 435 (1924).

¹⁵ GATTERMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1149 (1898); Liebigs Ann. Chem. 357, 313 (1907).



Die Aldehydgruppe tritt stets in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe, falls diese unbesetzt ist. Diese Reaktion läßt sich auch in der aliphatischen Reihe bei Acetessigester und Acetylaceton durchführen¹, dabei bildet sich zunächst die Formiminoverbindung



die zu dem entsprechenden Aldehyd verseift werden kann.

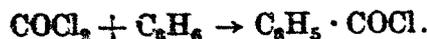
Die vorstehend beschriebene Methode ist auch zur Darstellung von Aldehyden der Pyrrol- und Indolreihe anwendbar².

Für praktische Zwecke empfiehlt es sich, an Stelle der wasserfreien Blausäure Zinkcyanid in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu verwenden³. Dabei kann man zuweilen auf die zusätzliche Anwendung von Aluminiumchlorid verzichten, da das bei der Reaktion entstehende Chlorzink in den meisten Fällen genügt, um die Kondensation herbeizuführen.

Der Reaktionsmechanismus der Blausäure-Chlorwasserstoff-Aldehyd-Synthese ist neuerdings näher erforscht worden⁴. Aluminiumchlorid und Blausäure bilden eine Molekülverbindung der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$, die sich mit Chlorwasserstoff zum Chlormethylenformamidin-Aluminiumchlorid-Komplex $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}:\text{CH} \cdot \text{N}:\text{CHCl}$ vereinigt, der mit Kohlenwasserstoffen oder Phenoläthern reagiert. Dabei entstehen Arylmethylenformamide $\text{Ar} \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{CH}:\text{NH} \cdot \text{HCl}$, die beim Zersetzen mit Salzsäure den Aldehyd $\text{Ar} \cdot \text{CHO}$ ergeben. Also soll aus Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht das Formimidchlorid, sondern das dimere Chlormethylenformamidin $\text{NH}=\text{CH} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{Cl}$ entstehen.

4. Synthese von Carbonsäurechloriden und -amiden.

Die Einwirkung von Phosgen auf aromatische Kohlenwasserstoffe führt primär zu Carbonsäurechloriden⁵:



Da Oxalylchlorid durch Aluminiumchlorid leicht in Phosgen und Kohlenoxyd gespalten wird⁶, kann es in vielen Fällen zur Herstellung von Carbonsäurechloriden verwendet werden. Beispielsweise reagiert Naphthalin mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von α - und β -Naphthoesäure⁷. Ebenso gibt Anthracen in gleicher Weise mit Oxalylchlorid konden-

¹ WIELAND, DOEBER: Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 818 (1925); 63, 404 (1930).

² FISCHER und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1942 (1922); 56, 1194, 2368 (1923); Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 128, 240 (1922); Chem. Zbl. 1923 III, 436. — SEKA: Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2058 (1923).

³ ADAMS, MONTGOMERY: J. Amer. chem. Soc. 46, 1520 (1924); Chem. Zbl. 1924 II, 1189.

⁴ HINKEL und Mitarbeiter: J. chem. Soc. [London] 1936, 184; Chem. Zbl. 1936 II, 64; J. Chem. Soc. [London] 1936, 339; Chem. Zbl. 1936 II, 65; J. chem. Soc. [London] 1937, 778; Chem. Zbl. 1937 II, 1202.

⁵ ADOR, CRAFTS: Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 2173 (1877).

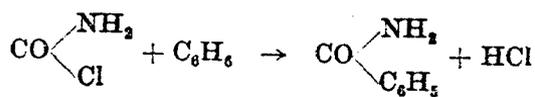
⁶ STAUDINGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3553 (1908).

⁷ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 208 (1911).

siert in geringer Menge Anthrooesäure¹. Diphenyl bildet unter den gleichen Bedingungen in guter Ausbeute Diphenyl-*p*-monocarbonsäure. Dibenzyl reagiert in gleicher Weise².

Oxalylchlorid ist aber auch zur Einführung von mehreren Carboxylgruppen in mehrkernige Kohlenwasserstoffe brauchbar. So erhält man aus *p,p*-Ditolyl die 4,4'-Dimethyl-2,3-dicarbonsäure³ und aus Triphenylmethan sowohl die Di- wie die Tricarbonsäure⁴.

Sowohl aliphatische wie hydroaromatische und aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren mit Harnstoffchlorid bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Bildung der entsprechenden Carbonsäureamide. Cyclohexan liefert dabei in geringer Ausbeute 1-Methyl-cyclopentan-2-carbonsäureamid. Aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren wesentlich leichter und liefern vorzügliche Ausbeuten, ebenso Phenoläther und höher kondensierte Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Acenaphthen usw.⁵. Die Reaktion, die nach folgender Gleichung

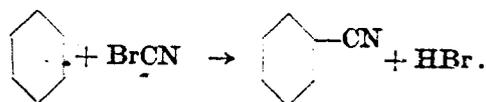


verläuft, ist für präparative Zwecke gut geeignet.

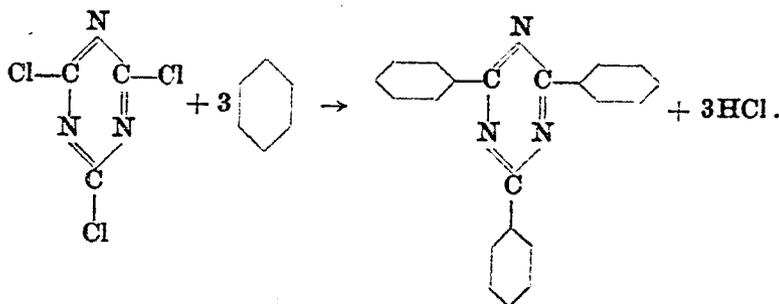
In mehrkernige Kohlenwasserstoffe können auch 2 CONH₂-Gruppen durch Harnstoffchlorid eingeführt werden⁶.

Da das freie Harnstoffchlorid nur kurze Zeit haltbar ist, empfiehlt es sich, die beständige Molekülverbindung, die es mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bildet⁷ und die monatelang unverändert haltbar ist, anzuwenden.

Säurenitrile lassen sich durch Einwirkung von Bromcyan auf Kohlenwasserstoffe, Phenoläther oder Thiophene herstellen⁸, z. B.

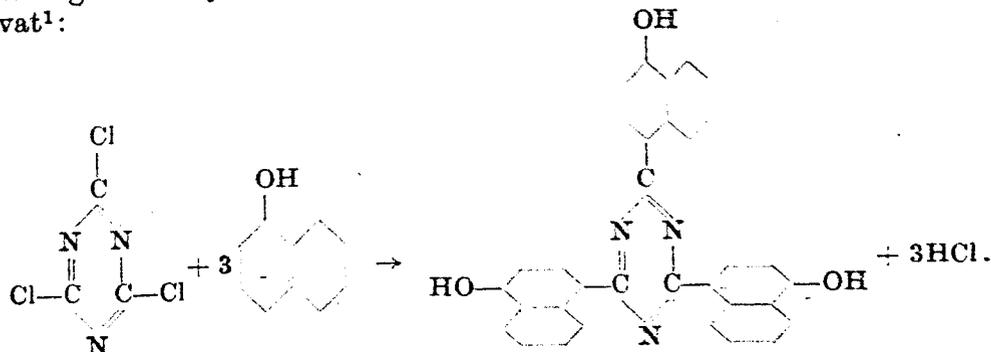


Unter anderen Reaktionsbedingungen entsteht dabei das Kyaphenin⁹, ein trimeres Benzozitril, das auch aus Cyanurchlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung entsteht:



¹ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 208 (1911).
² LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 852 (1911).
³ LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1453 (1911).
⁴ LIEBERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1186, 1191 (1912).
⁵ GATTERMANN, SCHMIDT: Liebigs Ann. Chem. 244, 43 (1887). — GATTERMANN, ROSSELYMO: Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1190 (1890). — GATTERMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1116 (1899).
⁶ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 803257, Chem. Zbl. 1937 I, 188.
⁷ I. G. Farbenindustrie AG.: F. P. 803257, Chem. Zbl. 1937 I, 188.
⁸ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 1, 528 (1884); Ber. dtsch. chem. Ges. 17, Ref. 376 (1884). — KARRER, ZELLER: Helv. chim. Acta 3, 261 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 343. — STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. 430, 89 (1923).
⁹ SCHOLL, NÖRR: Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1052 (1900).

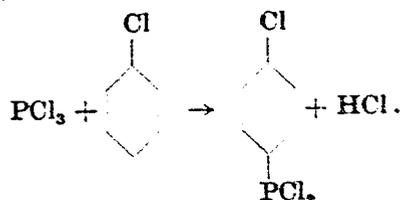
Analog liefert Cyanurchlorid mit α -Naphthol das entsprechende Kyaphenin-derivat¹:



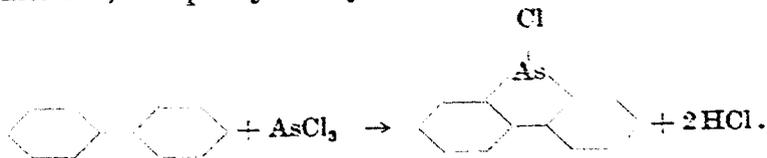
5. Synthese von Sulfonen, Phosphinen, Phosphorsäureestern usw.

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht Diphenylsulfon². An Stelle des Benzolsulfochlorids kann auch Benzolsulfofluorid³ dienen. Ebenso liefert Thionylchlorid mit Benzol Diphenylsulfoxyd⁴ und Schwefelchlorid oder Schwefelchlorür oder freier Schwefel Diphenylsulfid⁵ neben Thioanthren⁶.

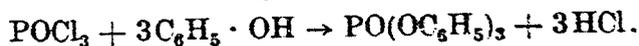
Phosphine entstehen beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Alkyl- oder Halogensubstitutionsprodukten mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; beispielsweise erhält man aus Chlorbenzol das *p*-Chlorphenylphosphordichlorid⁷:



Arsenrichlorid reagiert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ebenfalls sehr leicht, z. B. gibt Diphenyl beim Erhitzen mit Arsenrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid *o,o'*-Diphenylenarsylchlorid⁸:



Bei der Herstellung der als Weichmacher dienenden Triarylphosphate kann durch Aluminiumchlorid die Halogenwasserstoffabspaltung stark beschleunigt werden⁹:



¹ Gesellschaft für chemische Industrie, Basel: DRP. 433 100, Friedlaender 15, 329 (1926).

² BECKURTS, OTTO: Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 472 (1878). — BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 19, 25 (1899); Chem. Zbl. 1900 I, 756.

³ STEINKOPF: J. prakt. Chem. (2) 117, 1 (1927).

⁴ COLBY, LOUGHLIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 195 (1887).

⁵ BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 24, 210 (1905); Chem. Zbl. 1905 II, 227.

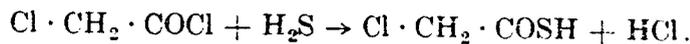
⁶ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chimie (6) 14, 435 (1888); Ber. dtsch. chem. Ges. 22, Ref. 97 (1889); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 86, 886 (1878).

⁷ MICHAELIS: Liebigs Ann. Chem. 293, 197 (1896).

⁸ BLICKE, WEINKAUFF, HARGREAVES: J. Amer. chem. Soc. 52, 780 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 2397.

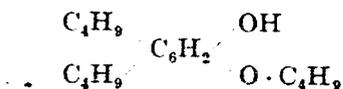
⁹ ADICKES und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. (2) 130, 163 (1931); Chem. Zbl. 1931 II, 982.

Auch bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Chloracetylchlorid zu Chlorthioessigsäure wird die Chlorwasserstoffabspaltung durch Aluminiumchlorid stark beschleunigt¹:



III. Halogenwasserstoffabspaltung mit anderen Kondensationsmitteln.

Eine ähnliche Wirkung wie wasserfreies Aluminiumchlorid hat das wasserfreie Eisenchlorid, dessen allgemeine Anwendbarkeit für Synthesen besonders von NENCKI eingehend untersucht wurde². Es wirkt nicht ganz so energisch wie Aluminiumchlorid und zeigt neben seiner kondensierenden Wirkung oft auch eine oxydierende und chlorierende Wirkung. Der Reaktionsmechanismus ist in diesem Falle ganz analog dem bei der Verwendung von Aluminiumchlorid. Auch das Eisenchlorid vermag mit Ketonen und Säurechloriden kristallisierte Molekülverbindungen zu bilden. Letztere setzen sich ähnlich wie die entsprechenden Aluminiumchloridverbindungen leicht mit Kohlenwasserstoffen um. Eine Eigentümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids ist, daß aus Säurechloriden und mehrwertigen Phenolen stets Diketone und keine Monoketone entstehen³. Gegenüber Benzol und seinen Chloriden verhält sich Eisenchlorid dagegen genau wie Aluminiumchlorid. Auch bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Phenole reagiert Eisenchlorid abweichend. So bildet sich aus tertiärem Butylchlorid und Resorcin der Butyläther des Dibutylresorcins



während bei Anwendung von Aluminiumchlorid nur Dibutylresorcin entsteht⁴.

Interessant ist, daß auch Berylliumchlorid⁵, das auf Grund der Stellung des Berylliums im periodischen System mit Aluminium eng verwandt ist, eine ähnliche, wenn auch bedeutend schwächere Wirkung als Aluminiumchlorid zeigt. Zu seiner Umsetzung sind durchweg höhere Temperaturen erforderlich, was vielleicht mit der verschiedenen Größe der Ionenradien zusammenhängt. Aus Preisgründen dürfte aber Berylliumchlorid gegenüber Aluminiumchlorid praktisch vorläufig kaum eine Rolle spielen. Neuerdings ist auch Galliumchlorid GaCl_3 zu FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktionen herangezogen worden⁶. Infolge seiner guten Löslichkeit in den meisten Reaktionsmedien reagiert es in vielen Fällen noch schneller als Aluminiumchlorid.

Neben den Metallen und Metallhalogeniden lassen sich auch eine Reihe anderer Kondensationsmittel als halogenwasserstoffabspaltende Katalysatoren bei Kondensationen verwenden; jedoch kommt ihnen nur eine geringe präparative Bedeutung zu. So spielen beispielsweise Phosphorverbindungen in manchen

¹ ARNDT, BEKIR: Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2390 (1930).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1766 (1897). — NENCKI, STOEGER: Ebenda 30, 1768 (1897). — NENCKI, BIALOBRZESKI: Ebenda 30, 1773, 1776 (1897). — NENCKI: Ebenda 32, 2414 (1899). — MEISSEL: Ebenda 32, 2419 (1899). — GUREWITSCH: Ebenda 32, 2424 (1899). — RÓZYCKI: Ebenda 32, 2428 (1899). — HAMONET: Bull. Soc. chim. France (2) 50, 355 (1888); Ber. dtsh. chem. Ges. 22, Ref. 141 (1889); Bull. Soc. chim. France (3) 2, 334 (1889); Ber. dtsh. chem. Ges. 22, Ref. 766 (1889).

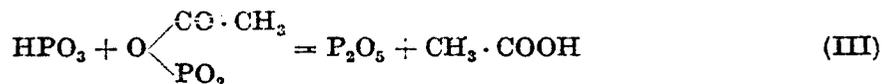
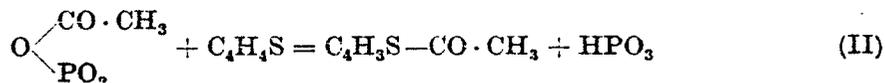
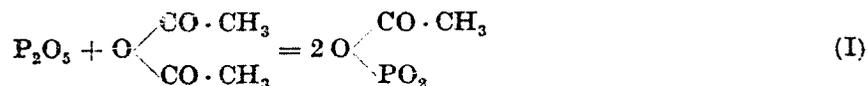
³ NENCKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1767 (1897); 32, 2419 (1899).

⁴ NENCKI: Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1767 (1897); 32, 2419 (1899).

⁵ BREDERECK, LEHMANN, FRITZSCHE, SCHÖNFELD: Z. angew. Chem. 52, 445 (1939).

⁶ ULICH: Chem. d. Erde 55, 37/38 (1942).

Fällen eine gewisse Rolle, z. B. wird durch Phosphorpentachlorid die Umsetzung von Naphthalin und Benzoylchlorid zu α -Naphthylphenylketon stark beschleunigt¹. Auch Metaphosphorsäure und Phosphorpentoxyd haben eine ähnliche Wirkung². Interessant ist dabei, daß man mit sehr geringen Mengen des Kondensationsmittels auskommt. Diese Reaktion ist jedoch nur bei hochsiedenden Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen anwendbar. Dagegen kann sie in der Thiophenreihe auch bei milden Temperaturen bewerkstelligt werden³. An Stelle der Säurechloride können auch hier aliphatische und aromatische Säureanhydride verwendet werden. Der Reaktionsmechanismus im Falle des Thiophens läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Auch Fluorwasserstoff ist in einigen Fällen als Halogenwasserstoff abspaltendes Kondensationsmittel verwendet worden. So läßt sich Benzylchlorid mit Benzol und Fluorwasserstoff zu Diphenylmethan umsetzen⁴. Ebenso lassen sich Säurechloride mit Benzol usw. zu den entsprechenden Ketonen usw.⁵ und Alkylhalogeniden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Alkylderivaten⁶ kondensieren. Bei einigen hochsiedenden Halogenverbindungen läßt sich die Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auch durch großoberflächige Stoffe wie Kieselgur, Kohle, Asbest beschleunigen. Beispielsweise setzt sich Naphthalin mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kieselgur leicht zu α -Naphthylphenylketon um.

¹ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1240 (1873).

² LECHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2664 (1913).

³ STEINKOPF: Liebigs Ann. Chem. 418, 343 (1917). — STEINKOPF, SCHUBART: Ebenda 421, 1 (1921).

⁴ SIMONS, RANDALL, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1821 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 1493.

⁵ SIMONS, RANDALL, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. 61, 1795 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 1492.

⁶ SIMONS, ARCHER: J. Amer. chem. Soc. 60, 986 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 1220.