

4. Nos valeurs de la pression de dissociation du sulfate de calcium entre 1425 et 1700° K sont représentées avec une bonne approximation par la relation :

$$\log P_{\text{mm Hg}} = - \frac{14024}{T} + 10,280.$$

Les valeurs expérimentales de *Marchal*⁷⁾ et celles particulièrement élevées de *Zawadzki*⁸⁾ n'ont pas été confirmées.

5. Les valeurs pour P, K_p et ΔG⁰ sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des données des tables de constantes thermodynamiques.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-Physique
de l'École Polytechnique de l'Université.

170. Über *Friedel-Crafts*'sche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen.

1. Mitteilung

von E. Baserga und H. Hopff.

(20. VI. 56.)

In früheren Arbeiten¹⁾ wurde gezeigt, dass *Friedel-Crafts*'sche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden können. Trotzdem sind einige dieser Synthesen bisher auf aromatische Kohlenwasserstoffe beschränkt, von denen die Umsetzung mit Phtalsäureanhydrid besonders wichtig erscheint.

Während unsere Versuche, Phtalsäureanhydrid mit Pentan und Hexan in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Reaktion zu bringen, bisher gescheitert sind, gelang es uns, Cyclohexan mit Phtalsäureanhydrid unter bestimmten Bedingungen zu einem Produkt der erwarteten Zusammensetzung C₁₄H₁₂O₂ umzusetzen.

Bei Verwendung von vollständig wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde keine Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Cyclohexan erreicht; dagegen wurde ein hochsiedender Kohlenwasserstoff isoliert, der sich nach Sdp. und Brechungsindex mit dem von *Nenitzescu*²⁾ beschriebenen Dimethyl-dicyclopentyl als identisch erwies.

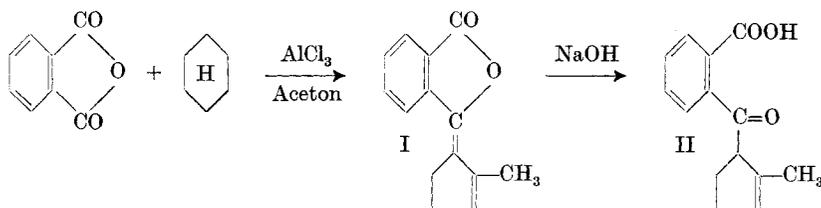
¹⁾ H. Hopff, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 482 (1932); H. Hopff & C. Nenitzescu, ibid. **69**, 2244 (1936).

²⁾ C. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. **491**, 189 (1931).

Bei der Verwendung von wasserhaltigem Aluminiumchlorid entstand in geringer Menge ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt. Die Reaktion ist also an die Anwesenheit von „vergiftetem“ Aluminiumchlorid gebunden. Bei Zimmertemperatur wurde auch hierbei nach mehrstündiger Behandlung keine Reaktion festgestellt. Erst beim Erhitzen auf Siedetemperatur trat unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung die Reaktion ein, wobei sich allmählich ein festes Reaktionsprodukt ausschied.

Die Vergiftung des Katalysators wurde anfänglich dadurch erreicht, dass wasserfreies Aluminiumchlorid einige Stunden unter Luftzutritt aufbewahrt wurde, doch waren die dabei erzielten Resultate nicht reproduzierbar, da die Wasseraufnahme von der jeweils herrschenden Luftfeuchtigkeit abhängt. Wir haben aus diesem Grunde das trockene Aluminiumchlorid durch Zugabe von kristallwasserhaltigem Aluminiumchlorid oder bestimmten Mengen Wasser vergiftet. Ausserdem wurde auch der Zusatz anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie Nitrobenzol und Aceton, untersucht. Die besten Ausbeuten wurden unter Verwendung von Aluminiumchlorid: Aceton im Molverhältnis 8:1 erhalten.

Das entstandene Produkt bildet hellgelb gefärbte Kristalle vom Smp. 127°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe lösen und leicht sublimieren. Da sich das Produkt nicht verkipen lässt, kommt eine anthrachinoide Struktur nicht in Frage. Aus dem IR.-Spektrum war auf eine Lacton-Gruppierung zu schliessen, so dass sich für den neuen Körper die Struktur I ergibt:



Mit dieser Formel stehen die Reaktionen des neuen Körpers in guter Übereinstimmung. Bei der Hydrierung mit Platin in Methanol wurden 2 Mol., mit Platin in Eisessig 5 Mol. Wasserstoff aufgenommen, wobei ein farbloses Hydrierungsprodukt entstand. Die gelbe Farbe des Ausgangsproduktes deutet auf die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung hin. Die Anwesenheit einer C-Methylgruppe wurde durch Bestimmung nach *Kuhn-Roth* bewiesen. Mit Lauge lässt sich der Lactonring unter Bildung einer farblosen Ketosäure $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (II) aufspalten. Das IR.-Spektrum der Säure zeigt die Banden der Benzoesäure und des Acetophenons, was die angenommene Konstitution bestätigt.

Durch Decarboxylierung in Chinolin bei 220° geht die Säure in das entsprechende Methylcyclopentenyl-phenylketon über, das durch Hydrierung in das bekannte [2-Methylcyclopentyl-(1)]-phenylketon übergeführt wurde. Das Dinitrophenylhydrazon dieses Ketons ist mit dem des synthetisch hergestellten Produkts identisch, was die Lage der Methylgruppe beweist.

Die Lage der Doppelbindung ergibt sich durch Ozonisation des Lactons, bei der neben Phtalsäureanhydrid Bernsteinsäure erhalten wurde.

Wird an Stelle von Cyclohexan Methylcyclopentan mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von acetonvergiftetem Aluminiumchlorid kondensiert, so wird das gleiche Lacton wie aus Cyclohexan erhalten.

Mit Cyclopentan entsteht ein analoges Phtalid, ohne die Methylseitenkette im Cyclopentenring. Diese Reaktion verläuft jedoch wesentlich träger und mit geringer Ausbeute.

Experimenteller Teil.

1. Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Cyclohexan zum Lacton I. 200 cm³ Cyclohexan wurden unter Rühren mit 54 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 3 g Aceton versetzt, worauf sich das Aluminiumchlorid sofort unter Erwärmen zusammenballt. Nach halbstündigem Rühren wurde mit 30 g gepulvertem Phtalsäureanhydrid versetzt und unter weiterem Rühren zum Sieden erhitzt. Unter Dunkelfärbung ging das Reaktionsgemisch in eine zähe Masse über, die sich nicht mehr weiter rühren liess. Nach weiterem zweistündigem Kochen wurde das überschüssige Cyclohexan dekantiert und der feste Rückstand mit Eis unter Zugabe von Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der alkalische Auszug enthielt geringe Mengen Phtalsäure.

Die neutrale Ätherlösung ist schwach gelb gefärbt und zeigt stark grüne Fluoreszenz. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen hinterbleiben 14,5 g (34% d. Th.) zitronengelbe, glänzende Schuppen vom Smp. 117–120°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Produkt konstant bei 126–126,5°. Es sublimiert in gelben Nadeln.

C₁₄H₁₂O₂ Ber. C 79,22 H 5,70 C—CH₃ 7,08% M.-Gew. 212
 Gef. .. 79,22 .. 5,68 6,92%³⁾ .. 208⁴⁾

Durchgeführte Kondensationen
 mit je 200 cm³ Cyclohexan und 30 g Phtalsäureanhydrid.

AlCl ₃ , in g	54	54	54	54	54	54	70	54	54	54
Vergiftungsmittel	ohne	An*) 1 g	An 2 g	An 3 g	An 6 g	An 11 g	H ₂ O 0,9 g	H ₂ O 0,9 g	Nbz*) 6,2 g	Nbz 5 g
Ausbeute g Phtalid	—	8,1	10,2	14,5	12,8	4,5	3,1	5,5	9,6	8,0

*) An = Aceton; Nbz = Nitrobenzol.

³⁾ Nach *Kuhn-Roth*.

⁴⁾ Nach *Rast*.

Hydrierung des Lactons I. 152 mg Lacton wurden in 40 cm³ abs. Methanol mit 20 mg Platinoxid unter Wasserstoff bei Normaltemperatur geschüttelt. Die schwach gelb gefärbte Lösung entfärbte sich unter Aufnahme von 31,2 cm³ Wasserstoff (bzw. für zwei Doppelbindungen 31,4 cm³).

Die Hydrierung mit Platin in Eisessig ergab die Anwesenheit von 5 Doppelbindungen.

Verseifung des Lactons. 2,1 g Lacton wurden mit einer Lösung von 2,0 g Ätznatron in 15 cm³ Wasser 2 Std. auf 115° erhitzt. Durch Ansäuern mit Salzsäure wurde die Säure II ausgefällt; sie wurde in Äther aufgenommen und nach Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat beim Abdampfen als hellbraunes Rohprodukt (2 g) erhalten. Zur Reinigung wurde sie in wenig Äther gelöst und mit Aktivkohle bei Siedetemperatur entfärbt. Beim Abkühlen in Eis kristallisierte die Säure in weissen Nadeln vom Smp. 118°.

C₁₄H₁₄O₃ Ber. C 73,02 H 6,13% Gef. C 72,85 H 6,26%

Hydrierung der Säure II. 160 mg Säure wurden in 10 cm³ Methanol unter Zusatz von 20 mg Platinoxid hydriert, wobei 15,55 cm³ Wasserstoff aufgenommen wurden (bzw. für 1 Doppelbindung 15,7 cm³).

Methylester von II. 460 mg Säure gaben mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan 510 mg farblosen Methylester, der bei 95°/0,01 mm destillierte.

C₁₅H₁₆O₃ Ber. C 73,75 H 6,60% Gef. C 73,49 H 6,66%

Decarboxylierung der Säure II zu [2-Methylcyclopenten-(2)-yl-(1)]-phenylketon. 2,3 g der Ketosäure wurden in 30 cm³ destilliertem Chinolin gelöst und nach Zusatz von 300 mg Kupferchromit 2 Std. auf 220–225° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in 120 cm³ 10-proz. Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit Lauge und Wasser und nach dem Trocknen eingedampft und im Vakuum destilliert; Sdp. 90–91°/0,005 mm.

C₁₃H₁₄O Ber. C 83,83 H 7,58% Gef. C 84,02 H 7,67%

50 mg Keton wurden mit einer alkoholischen Lösung von Dinitrophenylhydrazin versetzt, wobei sich das Dinitrophenylhydrazon sofort ausschied. Aus Alkohol/Methylenchlorid tiefrote Nadeln vom Smp. 185°.

C₁₉H₁₈O₄N₄ Ber. C 62,28 H 4,95% Gef. C 62,36 H 4,81%

Der Destillationsrückstand des Ketons erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Methanol als unverändertes Lacton.

Hydrierung des Ketons C₁₃H₁₄O. 155 mg Methylcyclopentenyl-phenylketon wurden in 5 cm³ abs. Methanol mit 15 mg Platinoxid hydriert. Wasserstoffaufnahme: 18,45 cm³ (ber. 18,59 cm³).

Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen fielen beim Versetzen mit einer alkoholischen Dinitrophenylhydrazinlösung orange-gelbe Plättchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 147° schmolzen. Das Oxim des Ketons schmolz bei 109–110°, was mit der Angabe von *Nenitzescu*⁵⁾ übereinstimmt.

Ozonisierung des Lactons. 2,1 g Lacton wurden in 200 cm³ Methylenchlorid bei –60° im Trockeneisbad bis zum Auftreten einer tiefen Blaufärbung ozonisiert. Bei vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 3,0 g Ozonisierungsprodukt in Form von feinen, farblosen, stechend riechenden Nadeln vom Smp. 126° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol schmolz das Produkt bei 126°. Es ist identisch mit Phtalsäureanhydrid.

Wurde die Methylenchloridlösung der Ozonisierungsprodukte aus 2,1 g Lacton mit Ameisensäure versetzt und im Vakuum vorsichtig eingedampft, so erhielt man nach Zugabe von 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd in der gleichen Menge Ameisensäure gelöst bei längerem Stehen farblose Kristalle vom Smp. 140–155°. Nach Veresterung dieses

⁵⁾ C. *Nenitzescu*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 277 (1937).

Säuregemisches mit Diazomethan lieferte eine fraktionierte Destillation unter 0,5 mm Druck 2 Fraktionen vom Sdp. 44—60° bzw. 146—152°.

Die Verseifung des niedersiedenden Esters mit alkoholischer Kalilauge ergab farblose Kristalle vom Smp. 181,5°, Misch-Smp. mit Bernsteinsäure ebenso.

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,68 H 5,12% Gef. C 40,65 H 4,99%

Der höhersiedende Ester ergab bei der Verseifung Phtalsäure vom Smp. 193°.

$C_8H_6O_4$ Ber. C 57,83 H 3,64% Gef. C 57,69 H 3,82%

2. Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Methylcyclopentan zum Lacton I. 100 cm³ Methylcyclopentan wurden unter Rühren mit 27 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 2 g Aceton versetzt und nach ½ Std. unter Zugabe von 15 g Phtalsäureanhydrid 4 Std. unter Rückfluss kondensiert. Bei der Aufarbeitung wurden gelbe Kristalle vom Smp. 126° erhalten, die mit dem Reaktionsprodukt aus Cyclohexan keine Smp.-Depression zeigten.

Die Verseifung des Produktes mit Natronlauge lieferte die Säure II vom Smp. 118°. Die Ozonisation ergab Bernsteinsäure und Phtalsäure.

3. Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Cyclopentan. 200 cm³ Cyclopentan wurden unter Rühren mit 54 g Aluminiumchlorid und 4 g Aceton versetzt und nach ½ Std. unter Zugabe von 30 g Phtalsäureanhydrid 10 Std. bei Siedetemperatur kondensiert. Die Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise ergab 2,2 g (5,5% d. Th.) gelbe Kristalle, Smp. über 330°. Das Produkt ist in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe löslich und lässt sich im Hochvakuum bei 190° in gelben Nadeln sublimieren.

$C_{13}H_{10}O_2$ Ber. C 78,79 H 5,55% Gef. C 78,58 H 5,39%

Die Ozonisierung ergab Bernsteinsäure und Phtalsäure.

Herrn *H. Bosshard* danken wir für die Ausführung der ersten orientierenden Versuche. Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *J. Schneller*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Phtalsäureanhydrid lässt sich mit hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan und Cyclopentan nach *Friedel-Crafts* mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel kondensieren, wenn geringe Mengen von Sauerstoffverbindungen, wie Wasser, Aceton oder Nitrobenzol, zugegen sind. Cyclohexan liefert dabei in ca. 30-proz. Ausbeute ein Phtalid von der Formel I. Die Konstitution dieses Körpers wurde durch Hydrierung und oxydativen Abbau bewiesen. Das gleiche Produkt wird aus Methylcyclopentan gebildet. Analog reagiert Cyclopentan.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.