

Lösung relativ instabil ist, muss der Titer laufend kontrolliert werden. Wir titrierten jeweils anschliessend an einen Versuch mit $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TETR})(\text{APR})^{2+}$ sofort unter genau gleichen Bedingungen eine 0,02 M-Lösung von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (MERCK).

Herrn Prof. H. ERLÉNMEYER danken wir für sein stetes Interesse an der Arbeit und für anregende Diskussionen. Der CIBA-STIFTUNG möchten wir auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung unseren Dank sagen. Ein grosser Teil der Versuche wurde von Frä. KARIN RAMPP durchgeführt. Ihre exakte und zuverlässige Mitarbeit hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen, und wir möchten ihr hierfür bestens danken. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

SUMMARY

The reaction of the yellow 1-hydrazinophthalazine-iron(II) complexes with O_2 has been studied. As shown by pH measurements and reductometric titrations the red oxidised complex contains three ligand molecules, two of which have lost one electron. The high kinetic stability suggests dimerisation of the two radicals and thus formation of a 3-dentate ligand with tetrazane structure.

The rate of formation of this red Fe^{II} -tetrazane complex depends on the concentration of the complex formed by Fe^{2+} and two molecules of 1-hydrazinophthalazine. Based on this rate dependance, a detailed reaction mechanism is discussed.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

3. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

2. Mitteilung¹⁾

Seitenkettenhalogenierungen von Hexaäthylbenzol

von H. Hopff und A. K. Wick

(20. X. 60)

Über Seitenkettenreaktionen von Hexaäthylbenzol, welche unter Erhaltung des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts verlaufen, ist im Gegensatz zum Verhalten des Hexamethylbenzols²⁾ bisher nichts bekannt geworden. KOOYMAN & STRANG³⁾ beobachteten in quantitativen Untersuchungen lediglich die durch sterische Hinderung der Resonanz stark geschwächte Reaktivität der α -ständigen Methylengruppen des Hexaäthylbenzols bei Radikalreaktionen.

Während die Chlorierung von Hexaäthylbenzol in Tetrachlorkohlenstoff mit Eisenchlorid als Katalysator bei Zimmertemperatur Hexachlorbenzol liefert, erhielt man unter Belichtung eine schwerlösliche, in hexagonalen Plättchen kristallisierende Substanz (Zers. ab 230°). Ihr UV.-Spektrum zeigte eindeutig aromatischen Charakter und schloss damit die Möglichkeit des Vorliegens eines Kernanlagerungsproduktes aus. Dennoch liess sich anhand der Analysenwerte und des rohen Molekulargewichts

¹⁾ 1. Mitteilung: H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **43**, 1473 (1960).

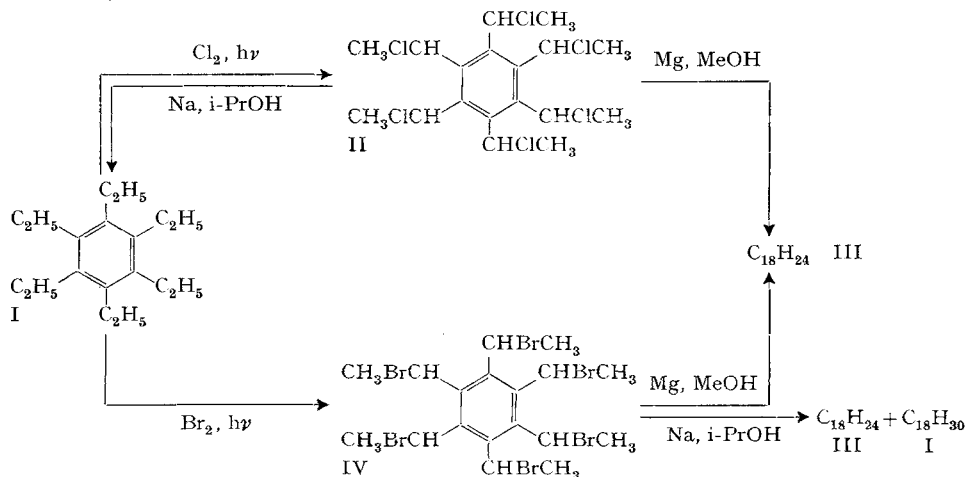
²⁾ M. CHAIGNEAU, *C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **233**, 692 (1951).

³⁾ E. C. KOOYMAN & A. STRANG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 329 (1953).

keine eindeutige Bruttoformel aufstellen, und es bestand auch hier die Möglichkeit, dass bei der Reaktion Äthylgruppen eliminiert würden¹⁾ 4).

Zur Klärung ihrer Konstitution wurde die Verbindung, in Anlehnung an eine Vorschrift von ZECHMEISTER & ROM⁵⁾, mit Magnesium und Methanol dehalogeniert, wobei auch kerngebundenes Chlor entfernt werden sollte. Dabei liess sich ein unbekannter kristalliner Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}$ (III)⁶⁾ vom Smp. 133,5–134° isolieren. Die Dehalogenierung mit Natrium und Isopropanol lieferte jedoch Hexaäthylbenzol (I), wodurch für das Chlorierungsprodukt die Bruttoformel $C_{18}H_{24}Cl_6$ (z. B. II) festgelegt werden konnte; es war also ausschliesslich Seitenkettenchlorierung eingetreten.

Die Seitenkettenbromierung von Hexaäthylbenzol verlief unter den gleichen Bedingungen wesentlich langsamer, doch liess sich durch Arbeiten in siedendem Tetrachlorkohlenstoff die schon rein äusserlich analoge Verbindung $C_{18}H_{24}Br_6$ (wahrscheinlich IV, hexagonale, Plättchen Zers. ab 180°) nahezu quantitativ erhalten. Durch Dehalogenierung mit Magnesium und Methanol wurde daraus der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (III) gewonnen⁶⁾. Auch die Dehalogenierung mit Hydrazinhydrat führte, wenn auch nur mit geringer Ausbeute, zu demselben Produkt, wodurch für seine Bildung eine Reaktion vom Typ WURTZ-FITTING wenig wahrscheinlich erscheint. Die Dehalogenierung mit Natrium und Isopropanol musste infolge der geringen Löslichkeit des Bromierungsproduktes IV in Verdünnung mit Benzol durchgeführt werden, wobei Hexaäthylbenzol (I) neben dem unbekannten Kohlenwasserstoff III gefasst wurde.



Weiteren Aufschluss über die Konstitution der Halogenverbindungen ergibt sich aus einem Vergleich ihrer IR.-Spektren (Fig. 2 und 3) mit dem Spektrum von Hexaäthylbenzol (Fig. 1). In allen drei Spektren tritt die Bande der symmetrischen CH_3 -

4) In Gegenwart von Eisenchlorid führte eine analoge Chlorierung, wie erwähnt, zu Hexachlorbenzol, neben anderen Produkten.

5) L. ZECHMEISTER & P. ROM, Liebigs Ann. Chem. 468, 117 (1929).

6) Die Konstitutionsaufklärung und präparative Darstellung dieser Verbindung wird den Gegenstand der 3. Mitteilung bilden.

Fig. 1, 2, 3. IR.-Spektren in KBr

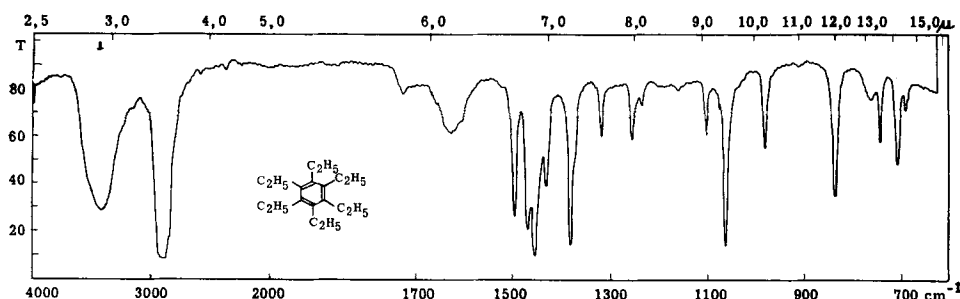
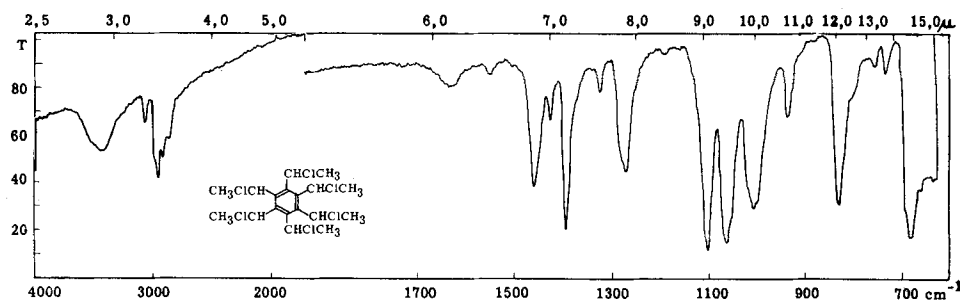
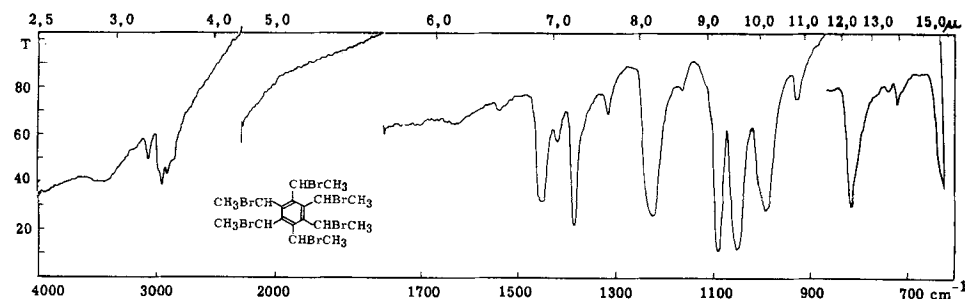


Fig. 1. Hexaäthylbenzol (I)

Fig. 2. Hexa-(α -chloräthyl)-benzol (II)Fig. 3. Hexa-(α -bromäthyl)-benzol (IV)

Deformationsschwingung (1380 cm^{-1}) deutlich hervor. Dadurch wird eine gleichmässige Verteilung der Halogenatome auf die 6 Methylgruppen ausgeschlossen, und überdies lassen die hohen Intensitäten dieser Bande in den Spektren der Halogenverbindungen eine Substitution der α -Stellungen der Seitenketten vermuten⁷⁾. Die Banden bei 3090 cm^{-1} , welche in den Halogenverbindungen neu in Erscheinung treten, könnten der verschobenen Valenzschwingung der tertiären Wasserstoffatome in den stark substituierten α -Stellungen zugeordnet werden⁸⁾. Es darf dabei jedoch

⁷⁾ Eine quantitative Untersuchung der IR.-Spektren sowie die Aufnahme von magnet. Kernresonanz-Spektren war aus Löslichkeitsgründen nicht möglich.

⁸⁾ R. N. JONES & C. SANDORFY, in A. WEISSBERGER, «Techn. of org. Chemistry» IX, 414 (N. Y. 1956).

auch die Möglichkeit des Vorhandenseins von geringen Vinylverunreinigungen in den zersetzlichen Halogeniden nicht übersehen werden (Wagging-Schwingung bei 920 cm^{-1}).

Ein Hinweis für die α -Substitution leitet sich auch aus dem UV.-Spektrum des Bromierungsproduktes ab, da dieses den Charakter eines Benzolderivats nicht mehr erkennen lässt, eine Erscheinung, welche bei Verbindungen vom Typ Benzylbromid allgemein beobachtbar ist⁹).

Diese Hinweise lassen sich beim Bromierungsprodukt, unter Berücksichtigung der hohen Ausbeute, nur mit der Struktur des Hexa-(α -bromäthyl)-benzols (IV) vereinbaren. Aus der strengen Analogie der Verbindungen (vgl. IR.-Spektren) folgt daraus für das Chlorierungsprodukt die Struktur des Hexa-(α -chloräthyl)-benzols (II).

Beide Verbindungen zeigen im Kalottenmodell eine stark gepackte, starre Anordnung der sechs Substituenten am Benzolring, wobei sich die Halogenatome alternierend oberhalb und unterhalb der Ringebene gruppieren (grösster gegenseitiger Abstand). Darin ist möglicherweise die Ursache der Zersetzlichkeit und der Reaktionsträgheit zu suchen, welche die verschiedensten Versuche zum Austausch der Halogenatome, analog bekannten Umsetzungen von Hexabrommethylbenzol²), zum Scheitern brachten.

Experimenteller Teil

Hexa-(α -chloräthyl)-benzol (II). In einer Gaswaschflasche mit eingestelltem Thermometer wurden 40 g (162 mMol) Hexaäthylbenzol¹), gelöst in 120 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff, mit einem mässigen Strom Chlor behandelt. Dabei wurde gleichzeitig mit einer 750 W Wolframlampe belichtet und die Temperatur durch äussere Kühlung unter 40° gehalten. Die Reaktion verlief unter kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung, und nach 3 Std. begann ein weisses kristallines Produkt auszufallen. Nachdem sich der voluminöse Niederschlag nicht mehr weiter vermehrte (4 Std.), wurde mit Pressluft ein Überschuss von Chlor sowie Chlorwasserstoff abgetrieben, das Produkt nach dem Abkühlen im Eisbad abgenutscht, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und auf dem Dampfbad im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Die Umkristallisation des noch klebrigen, schwerlöslichen Rohprodukts (21,2 g) aus Tetrachlorkohlenstoff-Benzol ergab nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum auf dem Dampfbad 11,9 g (13,8%) weisse, regelmässige, hexagonale Plättchen, welche sich ab 220° zersetzen. (Ebenso tritt beim Lagern, besonders unter Lichteinfluss, langsame Zersetzung ein.) Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen konnte die Ausbeute auf 20,8 g (22,7%) erhöht werden. Zur Analyse wurde eine Probe noch dreimal umkristallisiert und 90 Std. im Hochvakuum bei 20° getrocknet; Zers. ab 230° . UV.-Spektrum in Cyclohexan: Max. 291 (2,64), 224,2 (4,74) $m\mu$ ($\log \epsilon$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_6$ (453,2) Ber. C 47,71 H 5,34 Cl 46,95% Gef. C 47,99 H 5,79 Cl 46,38%

Molekulargewicht nach BARGER-RAST¹⁰) in Tetrachlorkohlenstoff mit Azobenzol als Vergleichssubstanz: Gef. $510 \pm 10\%$.

Chlorierung von Hexaäthylbenzol in Gegenwart von Eisenchlorid. 2 g (8,12 mMol) Hexaäthylbenzol wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 200 mg Eisenchlorid während 5 Std. kochend mit einem kräftigen Chlorstrom behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserstrahlvakuum vom Tetrachlorkohlenstoff befreit, in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen des getrockneten Extrakts im Vakuum verblieb ein gelbes Öl mit kristallinem Anteil. In Äthanol heiss aufgenommen schieden sich daraus im Kühlschrank 620 mg eines rohen Kristallisats ab, welches nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol-Methylchlorid, unter Entfärbung mit Aktivkohle, 450 mg (19,5%) farblose Nadeln vom Smp. $223\text{--}224^\circ$ (Subl.) lieferte. Zur Analyse gelangte eine Probe nach zweimaliger Sublimation

⁹) H. MOHLER *et al.*, *Helv.* 19, 1229 (1936); 23, 102, 108 (1940).

¹⁰) E. HARDEGGER, Einführung in das org. chem. Prakt., 119 (Juris Verlag, Zürich 1957).

im Hochvakuum bei 90–100°; Smp. und Misch-Smp. mit authentischem Hexachlorbenzol 225,5–226°.

C_6Cl_6 (284,8) Ber. C 25,30 Cl 74,70% Gef. C 25,45 Cl 74,96%

Hexa-(α -bromäthyl)-benzol (IV). In einem 2 l Schliffdreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 49 g (200 mMol) Hexaäthylbenzol in 600 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Kochen, gutem Rühren und gleichzeitigem Belichten mit einer 750 W Wolframlampe in kleinen Portionen mit 195 g (1,22 Mol) Brom versetzt. Dabei entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff. Nachdem ca. die Hälfte des Broms zugegeben war, begann ein weisser kristalliner Niederschlag auszufallen. Ein geringer Bromüberschuss wurde nach beendeter Reaktion (4–5 Std.) aus dem noch warmen Reaktionsgemisch mittels Pressluft entfernt. Das kristalline, schwerlösliche Produkt (Benzol 20° 1–2%, heiss ca. 5%, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff etwas mehr) wurde abgenutscht, mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und anschliessend in Portionen aus Benzol-Tetrachlorkohlenstoff 1:3, unter Wiederverwendung der Mutterlaugen, umkristallisiert. Das gesammelte Kristallinat wurde auf dem Dampfbad im Wasserstrahlvakuum und anschliessend im Hochvakuum über Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultierten 128,7 g (89,5%) schneeweisses, in hexagonalen Plättchen kristallisierendes Produkt, Zers. ab 180°. Weitere 14,5 g weniger reines Kristallinat ergaben sich aus der Endmutterlauge. Bei der Lagerung, besonders unter Lichteinfluss zersetzt sich Hexa-(α -bromäthyl)-benzol langsam (Verfärbung). Zur Analyse wurde eine Probe noch viermal umkristallisiert, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum 84 Std. bei 40° getrocknet, Zers. ab 180°. UV-Spektrum in Cyclohexan: max. 242 m μ (log ϵ 4,61).

$C_{18}H_{24}Br_6$ (719,8) Ber. C 30,03 H 3,36 Br 66,61% Gef. C 30,53 H 3,70 Br 66,12%

Dehalogenierung von Hexa-(α -chloräthyl)-benzol. – a) *Mit Magnesium und Methanol*^{b)}. 6 g (13,25 mMol) Hexa-(α -chloräthyl)-benzol wurden in 250 ml abs. Methanol unter Kochen und Rückfl. gelöst, mit 10 g (410 mMol) Magnesiumspänen versetzt und 3 Std. weitergekocht, wobei unter Entwicklung von Wasserstoff das Magnesium vollständig in Lösung ging. Nun wurde in 500 ml Wasser gegossen, das gebildete Magnesiumhydroxyd mit konz. Salzsäure aufgelöst und das Rohprodukt mit Benzol extrahiert. Der neutralgewaschene, getrocknete Extrakt lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 3,51 g eines gelben zähflüssigen Öls mit Teergeruch, welches eine negative BEILSTEIN-Probe ergab. Dieses wurde im Kragenkolben unter 0,01 Torr destilliert, wobei zwischen 75 und 100° (Bad) farblose Kriställchen an den Kragenhals sublimierten und bei einer Badtemperatur von 110–120° anschliessend 2,68 g gelbliches Öl übergingen, aus welchem sich beim Stehen farblose Kristalle abschieden. Nach mehreren verlustreichen Trennversuchen gelang es, aus Aceton grosse prismatische Kristalle zu erhalten. Nach dreimaliger Umkristallisation und anschliessender Hochvakuumsublimation bei 100° verblieben 55 mg des Kohlenwasserstoffs III als weisses Kristallinat von Smp. 133,5–134°. (Aus der Mutterlauge liessen sich nach erneuter Destillation abermals 103 mg desselben Produktes gewinnen.) UV-Spektrum: Schulter bei 266 m μ (log ϵ = 3,76).

$C_{18}H_{24}$ (240,4) Ber. C 89,93 H 10,06% Mol.-Gewicht 240,4

Gef. „ 89,88 „ 10,25% „ „ 252; 250 (nach RAST, Campher)

Mit Tetranitromethan zeigte die Substanz eine orange Färbung. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Äthanol und Eisessig ergaben bereits Spuren der Substanz eine charakteristische Rotviolett-färbung.

b) *Mit Natrium und Isopropanol.* 4 g (8,85 mMol) Hexa-(α -chloräthyl)-benzol wurden mit 50 ml abs. Isopropanol und einem grossen Überschuss Natriumschnitzel 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Natrium wurde nach dem Abkühlen mit 70-proz. Isopropanol beseitigt und die Lösung noch einmal aufgekocht. Durch Extraktion des mit 250 ml Wasser verdünnten Reaktionsgemisches mit Äther konnten 3,7 g klebriges, braunes Öl isoliert werden, aus welchem sich 420 mg dunkelgefärbte Kristalle abschieden. Diese wurden zweimal aus Äthanol-Methylenchlorid umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum bei 90–100° sublimiert: 140 mg weisse Nadeln vom Smp. 124–125°. Weitere zweimalige Umkristallisation und Sublimation im Hochvakuum bei 65° lieferte 52 mg prismatische Kristalle vom Smp. 126,5–127°. Der Misch-Smp. mit Hexaäthylbenzol ergab keine Depression.

$C_{18}H_{30}$ (246,4) Ber. C 87,73 H 12,27% Gef. C 87,87 H 12,22%

Aufarbeitung des harzigen Reaktionsanteils ergab weitere 344 mg Rohkristallinat vom Smp. 112–117°.

Dehalogenierung von Hexa-(α -bromäthyl)-benzol⁶). – a) Mit Hydrazinhydrat. 5 g (7 mMol) fein zerriebenes Hexa-(α -bromäthyl)-benzol wurden in 250 ml Äthanol mit 30 ml einer 18-proz. wässerigen Hydrazinhydratlösung unter Zusatz einer Spatelspitze RANEY-Nickel 6,5 Std. unter Rückfl. gekocht. Dabei trat eine gleichmässige Gasentwicklung auf und der Bodensatz von Hexa-(α -bromäthyl)-benzol ging in Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Neutralwaschen und Trocknen 1,62 g eines gelben, harzigen Stickstoff- und Halogen-freien Öls (LASSAIGNE-Probe). Dieses, in wenig Methanol-Aceton aufgenommen, kristallisierte beim Stehen im Kühlschrank. Das Rohkristallinat ergab nach Umkristallisation aus Aceton 48 mg weisse prismatische Kristalle (Smp. 127–128,5°), welche zusammen mit weiteren 30 mg desselben Produkts aus der Mutterlauge im Hochvakuum bei 100–110° sublimiert wurden: 64 mg weisse Prismen vom Smp. 131–132°, welche durch Misch-Smp. und Farbreaktion als $C_{18}H_{24}$ (III) identifiziert werden konnten.

b) Mit Natrium und Isopropanol. 5 g (7 mMol) Hexa-(α -bromäthyl)-benzol wurden in 200 ml abs. Benzol gelöst und nach Zugabe von 8 g fein zerschnittenem Natrium und 20 ml abs. Isopropanol unter Rückfl. gekocht. Nach 2,5 Std. wurden weitere 20 ml Isopropanol zugegeben und über Nacht stehengelassen. Nun wurde ein Überschuss von Natrium mit 70-proz. Isopropanol zerstört, die Lösung mit 200 ml Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und der wässrige Teil noch zweimal mit Benzol extrahiert. Nach Neutralwaschen und Trocknen der vereinigten Benzolextrakte wurde im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel entfernt, wobei 1,55 g eines orangefelben Öls zurückblieben, welches beim Anspritzen mit Äthanol kristallisierte. Das Produkt wurde mit Aktivkohle entfärbt und aus Äthanol umkristallisiert. Dabei schieden sich 251 mg prismatische Kristalle vom Smp. 132–133° ab, welche anhand eines Misch-Smp. und der Farbreaktion als Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (III) identifiziert wurden. Zweimaliges Einengen der Mutterlauge lieferte 290 mg feine Kristallnadeln vom Smp. 108°, welche nach viermaliger Umkristallisation aus Äthanol 150 mg lange Kristallnadeln im Gemisch mit kleinen, unter der Lupe deutlich erkennbaren Prismen ergaben (Smp. 111,5 – 112,5°). Es handelte sich offenbar um ein Gemenge des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{24}$ mit Hexaäthylbenzol, denn ein Misch-Smp. mit letzterem ergab keine eindeutige Depression mehr, anderseits konnte aber auch die charakteristische Farbreaktion des Kohlenwasserstoffs III beobachtet werden. Zweimalige fraktionierte Umkristallisation aus Äthanol und anschliessende Hochvakuumsublimation bei 60–70° lieferte schliesslich 20 mg prismatische Kristalle vom Smp. 122,5–123°. Ein Misch-Smp. mit Hexaäthylbenzol zeigte keine Depression, dennoch konnte die Farbreaktion des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{24}$ immer noch deutlich beobachtet werden.

Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung U. Wyss) ausgeführt. Die UV.- und IR.-Spektren verdanken wir dem organisch-chemischen Institut der ETH. – Den Herren Dr. B. ENGEL und R. DOHNER sind wir für wertvolle Hinweise zur Interpretation der IR.-Spektren zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

Light activated chlorination and bromination of hexaethylbenzene leads to a halogenated hexachloride and hexabromide respectively, the latter being produced in almost theoretical yield. Chlorination in the presence of ferric chloride gives hexachlorobenzene.

Under certain conditions, the two compounds can be dehalogenated back to hexaethylbenzene. From this fact and from analytical and spectroscopic data, the two halides have been identified as hexa-(α -chloroethyl)-benzene and hexa-(α -bromoethyl)-benzene respectively.

Under varied reaction conditions, dehalogenation gave rise to a new hydrocarbon $C_{18}H_{24}$, the constitution of which has not yet been established.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich