

46. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

3. Mitteilung¹⁾Über einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$
(Hexaäthylidencyclohexan)

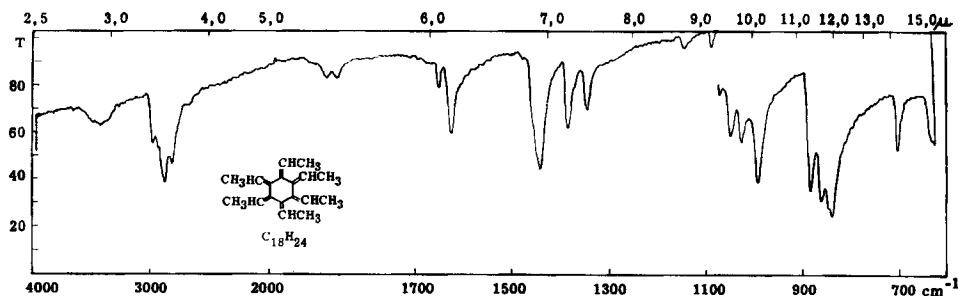
von H. Hopff und A. K. Wick

(21. XII. 60)

In unserer 2. Mitteilung haben wir im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen von Halogenderivaten des Hexaäthylbenzols die Bildung eines neuen Kohlenwasserstoffs der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}$ erwähnt, den wir erstmals bei der Dehalogenierung von Hexa-(α -chloräthyl)-benzol mit Magnesium und Methanol fassen konnten. Das gleiche Produkt liess sich aus dem leicht zugänglichen Hexa-(α -bromäthyl)-benzol mit 29%iger Ausbeute darstellen.

Aus Aceton scheidet sich der Kohlenwasserstoff in grossen prismatischen Kristallen ab, welche im Hochvakuum bei 100–110° unzersetzt sublimieren und bei 133,5–134° schmelzen. Im festen wie im gelösten Zustand zersetzt sich die Substanz unter Luft- und Lichteinfluss langsam zu fluoreszierenden harzigen Produkten; rasche Zersetzung erfolgt in der Schmelze oberhalb 180°.

Dieses Verhalten wie auch die orangerote Färbung mit Tetranitromethan deuten auf den ungesättigten Charakter der Verbindung hin. Ebenso zeigten bereits Spuren der Substanz in polaren Lösungsmitteln bei Zusatz von konz. Schwefel-, Salz- oder Phosphorsäure eine charakteristische, instabile Rotviolett-färbung.

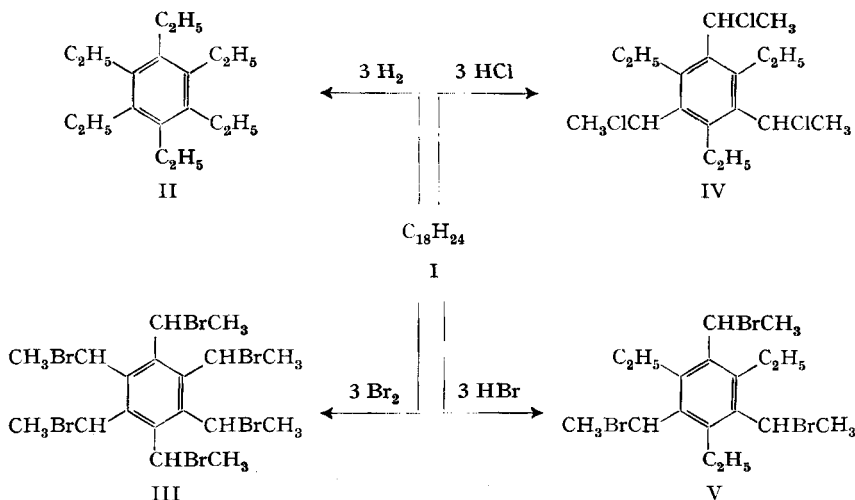
Fig. 1. IR.-Spektrum des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{24}$ in KBr

Das UV.-Spektrum (Fig. 2) zeigt einen wenig charakteristischen Verlauf. Dagegen erscheint im IR.-Spektrum (Fig. 1) ein Dublett mit einer schwachen Bande bei 1620 cm^{-1} und einer stärkeren bei 1655 cm^{-1} , was auf ein konjugiertes Doppelbindungssystem hinweist. Die starke Bande bei 830 cm^{-1} dürfte von einer =CH-Waggingschwingung (dreifach substituierte Doppelbindung) herrühren, welche möglicherweise zu den schwachen Banden bei 1870 und 1890 cm^{-1} (Oberton) Anlass gibt.

¹⁾ 2. Mitteilung: H. HOPFF & A. K. WICK, Helv. 44 (1961).

Der neue Kohlenwasserstoff lässt sich sowohl katalytisch wie mit naszierendem Wasserstoff (Natrium und Isopropanol) in Hexaäthylbenzol (II) überführen.

Bei präparativen katalytischen Hydrierungen wurden dabei mit RANEY-Nickel bei 55–60° unter Normaldruck 76,5% Hexaäthylbenzol erhalten. Mit Platinoxid in Eisessig bei Zimmertemperatur betrug die Ausbeute jedoch nur 36,5% neben öligen Produkten, welche auch in verminderter Menge nach der ersten Methode erhalten wurden. Dieses Verhalten deutet auf eine teilweise weitere Hydrierung des Hexaäthylbenzols zu Hexaäthylcyclohexan hin wie sie von KOCH & STEINBRINK²⁾ beschrieben wurde. Dagegen ergab die selektive Hydrierung mit Palladiumoxyd in quantitativen Messungen, im Semimikro-Masstab, tatsächlich die erwartete Aufnahme von nur 3 Mol Wasserstoff pro Mol Kohlenwasserstoff.



In Tetrachlorkohlenstoff lagerte der Kohlenwasserstoff (I) 3 Mol. Brom unter Rückbildung von Hexa-(α -bromäthyl)-benzol (III) an.

Analog liessen sich in ätherischer Lösung unter Zusatz von Eisessig Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff anlagern, wobei die Substanzen $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Cl}_3$ (IV) und $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Br}_3$ (V) entstanden. Ihre UV.-Spektren fügen sich ausgezeichnet in die Schar der bisherigen Hexaäthylbenzolspektren ein (vgl. Fig. 2), wodurch die Verbindungen als Tri-(α -chloräthyl)-triäthylbenzol (wahrscheinlich IV) und Tri-(α -bromäthyl)-triäthylbenzol (wahrscheinlich V) charakterisiert werden. Ihre IR.-Spektren zeigen untereinander eine strenge Analogie neben einer starken Ähnlichkeit mit den Spektren der Hexahalogenide¹⁾. In beiden Spektren fehlt jedoch eine Bande bei 3090 cm^{-1} , obwohl auch hier im Gebiet der =CH-Waggingsschwingung (915 cm^{-1}) eine schwache Bande erscheint. Eine genaue Untersuchung der gegenseitigen Lage der Substituenten wurde nicht durchgeführt, doch scheint es wahrscheinlich, dass es sich um die oben formulierten symmetrischen Derivate handelt.

Diesem Verhalten des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ (I) werden die Strukturen des Hexaäthylidencyclohexans (VI) und des sym. Hexamethylhexamethylenbenzols

²⁾ H. KOCH & U. STEINBRINK, *Brennst. Chem.* 19, 277 (1938).

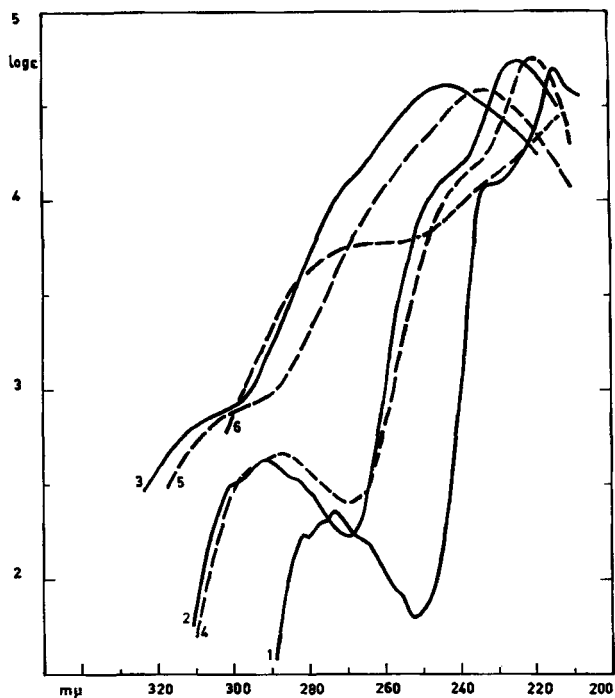
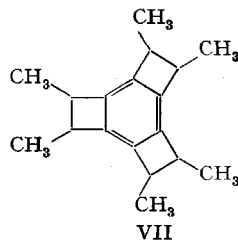
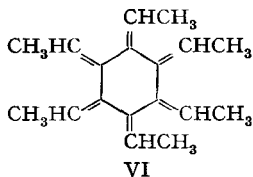


Fig. 2. UV-Spektren des Hexaäthylbenzols und seiner Derivate

Hexaäthylbenzol (1), Hexa-(α -chloräthyl)-benzol (2), Hexa-(α -bromäthyl)-benzol (3), Tri-(α -chloräthyl)-triäthylbenzol (4), Tri-(α -bromäthyl)-triäthylbenzol (5), Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$ (6)

(VII) gerecht. Dabei wären die Reaktionen im ersten Fall durch eine dreifache 1,4-Anlagerung, im zweiten durch die Öffnung der drei Vierringe erklärbar. Eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturen lässt sich dadurch, wie auch anhand der wenigen in der Literatur beschriebenen, nur entfernt analogen Verbindungen (Benzocyclobuten³⁾, 1,2;4,5-Tetramethylenbenzol⁴⁾, 1,2-Dimethylencyclohexan⁵⁾) nicht fällen.



Zur weiteren Klärung wurde deshalb das Verhalten des Kohlenwasserstoffs I gegenüber Philodienen wie Acetylendicarbonsäureester, Maleinsäureanhydrid und p-Benzochinon geprüft, wobei in keinem Fall eine Addition festgestellt werden konnte.

³⁾ M. P. CAVA & A. A. DEANA, J. Amer. chem. Soc. 81, 4266 (1959).

⁴⁾ M. P. CAVA, A. A. DEANA & K. MUTH, J. Amer. chem. Soc. 82, 2524 (1960).

⁵⁾ W. J. BAILEY & H. R. GOLDEN, J. Amer. chem. Soc. 75, 4780 (1953).

Ein eindeutiges Resultat lieferte schliesslich das Kernresonanzspektrum (NMR) des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{24}$ (I) (vgl. Fig. 3). Dieses zeigt ein Dublett (8,2 ppm) und ein Quadruplett (4,7 ppm), herrührend von der Gruppierung $=CH-CH_3$. Da im Spektrum keine weiteren Banden von andersartig gebundenen Wasserstoffatomen auftreten, steht es in vollkommenem Einklang mit der Struktur des Hexaäthylidencyclohexans (VI), wogegen die Struktur VII ausgeschlossen wird.

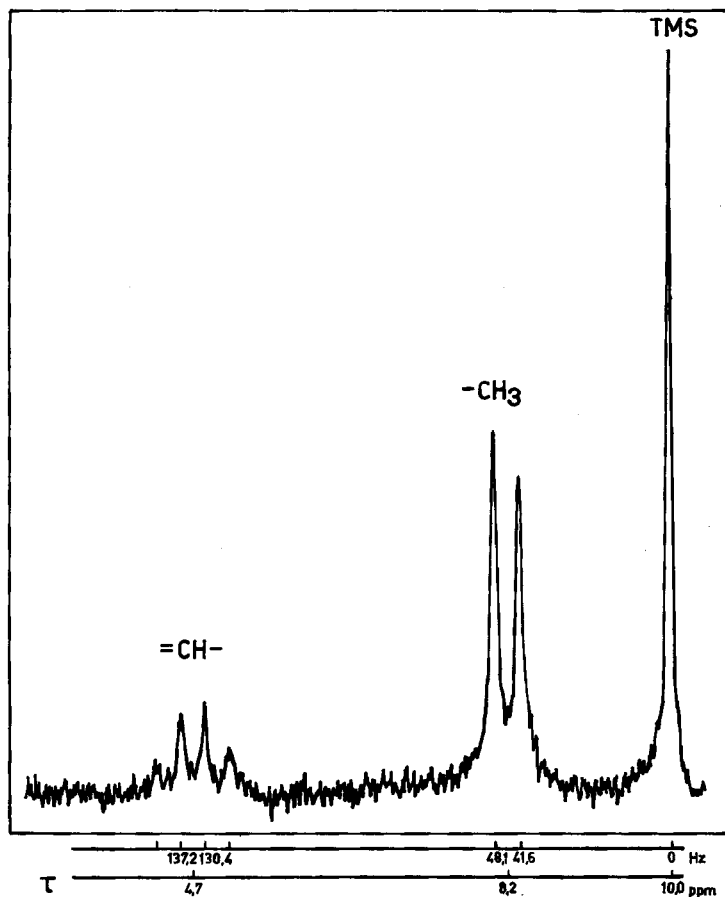


Fig. 3. NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{24}$ ⁶⁾
Aufgenommen mit 3 mg in $CDCl_3$ bei 25 MHz, Referenz: Tetramethylsilan (TMS)

Nach den Angaben von Herrn Prof. Dr. J. D. DUNITZ und Dr. K. VENKATESAN⁷⁾ kristallisiert Hexaäthylidencyclohexan (VI) triklin: $a = 7,91 \text{ \AA}$, $b = 7,28 \text{ \AA}$, $c = 7,96 \text{ \AA}$ (Genauigkeit $\pm 0,03 \text{ \AA}$); $\alpha = 74,8^\circ$, $\beta = 116,3^\circ$, $\gamma = 100,0^\circ$; Raumgruppe $P1$ oder $\bar{P}1$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $396 \text{ \AA}^3$ und wird von einer Molekel

⁶⁾ Herrn P. BOMMER vom phys.-chem. Laboratorium der ETH danken wir für die Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums.

⁷⁾ Den beiden Herren vom org.-chem. Laboratorium der ETH möchten wir für diese wertvollen Angaben nochmals unseren besten Dank aussprechen.

beansprucht; zusammen mit den übereinstimmenden Dichtewerten $d_{\text{ber.}} = d_{\text{gef.}} = 1,00$ ergibt sich daraus eine sehr genaue Bestätigung des bereits kryoskopisch ermittelten Molekulargewichts¹⁾.

Im Kalottenmodell lässt sich Hexaäthylidencyclohexan (VI) mit der Struktur eines deformierten Cyclohexansessels aufbauen, dabei scheint eine zentrosymmetrische räumliche Anordnung der an den Doppelbindungen sitzenden Methylgruppen (in der Projektionsformel Ähnlichkeit mit der Form eines «Schaufelrads») am wahrscheinlichsten.

Experimenteller Teil

Hexaäthylidencyclohexan (VI) (Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{24}$). In einem 3-l-Schliffkolben wurden 25 g (0,35 Mol) gut getrocknetes, rohes Hexa-(α -bromäthyl)-benzol¹⁾ in 1000 ml abs. Benzol kochend gelöst, mit 50 g (2 Mol) Magnesiumspänen und 500 mg Jod, und anschliessend durch den Rückflusskühler mit 250 ml abs. Methanol versetzt. Die vom Jod hervorgerufene Färbung verschwand beim Kochen rasch und nach 15–20 Min. kam eine ohne weitere Erwärmung selbständig verlaufende Reaktion in Gang, wobei sich Wasserstoff in feinen Blasen entwickelte und eine graue Trübung auftrat. Nach 1 Std. wurden abermals 250 ml Methanol zugefügt und über Nacht ausreagieren gelassen. In einem Becherglas wurde nun das dickflüssige Reaktionsgemisch mit 1000 ml Wasser verdünnt und unter gutem Rühren das Magnesiumhydroxyd und Spuren von noch ungelöstem Magnesium durch konz. Salzsäure, unter Vermeidung eines grossen Überschusses, aufgelöst. Die blassrot gefärbte Benzolschicht wurde abgetrennt und der wässrige Teil noch zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden nach Neutralwaschen und Trocknen auf ca. 100 ml eingeeengt. Das schwach gelbliche Konzentrat ergab hierauf beim vollständigen Entfernen des Benzols im Wasserstrahlvakuum ein gelbes Öl, welches zu einem gelben, öligen Kristallinat erstarrte (8,35 g). Das Rohprodukt wurde aus 30 ml Aceton unter Kohlensäureatmosphäre umkristallisiert und lieferte nach zweitägigem Stehen 2,35 g grosse, weisse, stark lichtbrechende prismatische Kristalle vom Smp. 132–133°. Diese wurden zusammen mit weiteren 160 mg derselben Substanz aus der Mutterlauge im Hochvakuum bei 100–110° sublimiert. Unter Hinterlassung eines geringen flaumigen Rückstandes wurden dabei 2,45 g (29,1%) reines Hexaäthylidencyclohexan vom Smp. 133–134° mit schwachem Teergeruch erhalten. Das Produkt ergab mit dem analog aus Hexa-(α -chloräthyl)-benzol¹⁾ erhaltenen Kohlenwasserstoff keine Smp.-Depression und zeigte in Aceton auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure dieselbe, sehr empfindliche Rotviolett-färbung. In unpolaren Lösungsmitteln wie Äther, Benzol und Cyclohexan löst sich Hexaäthylidencyclohexan auch in der Kälte gut, wogegen es in polaren Medien wie Alkohol und Eisessig eine geringe Löslichkeit aufweist.

Reaktionen von Hexaäthylidencyclohexan. – 1. *Hydrierung mit Natrium und Isopropanol.* 224 mg (0,93 mMol) des Kohlenwasserstoffs wurden in 25 ml abs. Isopropanol mit 3 g fein zerschnittenem Natrium 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Spuren von überschüssigem Natrium wurden hierauf mit 70-proz. Isopropanol beseitigt, das Gemisch mit 100 ml Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Extraktion mit Benzol lieferte nach dem Abdampfen des neutral gewaschenen, getrockneten Lösungsmittels 251 mg eines braunen Öls mit kristallinem Anteil. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol, anschliessender Hochvakuumsublimation bei 100–110° und abermaliger Umkristallisation aus Äthanol verblieben 61 mg lange Kristallnadeln vom Smp. 127–127,5°, welche mit reinem Hexaäthylbenzol keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

2. *Katalytische Hydrierungen.* – a) Mit RANEY-Nickel. 240 mg (1 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurden in 50 ml abs. Äthanol mit 0,5 g RANEY-Nickel⁸⁾ unter Rühren mit einem Magnetrührer bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme (40 Std., ca. 100 ml H_2) bei 55–60° unter Normaldruck hydriert. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das krist. Rohprodukt (233 mg, Smp. 118–119°), welches einen eigenartigen Vanillegeruch aufwies, einmal aus Äthanol umkristallisiert. Es resultieren 188 mg (76,5%) lange weisse Kristallnadeln vom Smp. 126–127°, welche mit Hexaäthylbenzol keine Smp. Depression ergaben. In der Mutterlauge verblieb eine ölige Substanz.

⁸⁾ H. R. BILICA & H. ADKINS, Org. Synth. 29, 24 (1949).

b) Mit Platinoxid. 120 mg (0,5 mMol) Kohlenwasserstoff wurden mit 20 mg ADAMS-Katalysator (BAKER PLATINUM DIVISION) bei Zimmertemperatur in der obigen Weise hydriert (30 Std., ca. 60 ml H_2), wobei anfänglich eine sehr rasche Wasserstoffaufnahme erfolgte. Das Hydriergemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Der neutral gewaschene und getrocknete Extrakt hinterliess nach dem Abdampfen 128 mg ölig-kristallines Produkt mit Vanillegeruch. Zweimalige Umkristallisation lieferte 45 mg (36,6%) Hexaäthylbenzol vom Smp. 126,5–127°, neben einer öligen Substanz in der Mutterlauge.

c) Quantitative, selektive Hydrierung mit Palladiumoxyd. In einer Apparatur zur quantitativen Hydrierung im Semimikro-Maßstab wurden 120,2 mg (0,5 mMol) des Kohlenwasserstoffs in 10 ml Cyclohexan (Benzol-frei) und 10 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig und 100 mg Palladiumoxyd (FLUKA) bei Zimmertemperatur hydriert. Die Hydrierung war nach 75 Min. beendet. Aus dem Wasserstoffverbrauch von 38,4 ml (722 Torr, 22,1°) errechnete sich eine Doppelbindungszahl von 3,01. Eine identische zweite Bestimmung ergab den Wert 3,04 (38,9 ml H_2 , 722 Torr, 22,6°). Aus einer Bestimmung wurde das Hydrierungsprodukt isoliert und einmal im Hochvakuum bei 70–80° sublimiert, wobei 105 mg (85,5%) Hexaäthylbenzol vom Smp. 126–127° erhalten wurden.

3. *Anlagerung von Brom.* 202 mg (0,843 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und aus einer Bürette unter Rühren mit einem Magnetrührer gegen eine 0,966 N-Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (jodometr. bestimmt) titriert. Während der Bromierung fiel ein weisser Niederschlag aus. Nach einem Verbrauch von 5,10 ml Bromlösung blieb eine leichte Gelbfärbung bestehen. Dies entspricht einer Bromaufnahme von 3,01 Mol pro Mol Kohlenwasserstoff. Das Gemisch wurde im Wasserstrahlvakuum vollständig vom Tetrachlorkohlenstoff befreit, wobei 595 mg (98,5%) des weissen kristallinen Addukts erhalten wurde. Dreimalige Umkristallisation aus Benzol-Tetrachlorkohlenstoff lieferte 100 mg (aus den Mutterlauen wurden 470 mg Rohprodukt zurückgewonnen) schneeweiße regelmässige hexagonale Kristallplättchen, welche im Aussehen mit Hexa-(α -bromäthyl)-benzol⁴⁾ identisch waren und ebenfalls ab 180° der Zersetzung unterlagen. Das Kristallisat wurde dreimal mit Äther gewaschen, im Achatmörser fein pulverisiert und im Hochvakuum 120 Std. bei 20° getrocknet. Die Analyse stimmte auf Hexa-(α -bromäthyl)-benzol.

$C_{18}H_{24}Br_6$ (719,86) Ber. C 30,03 H 3,36 Br 66,61% Gef. C 29,81 H 3,25 Br 66,50%

Eine weitere Titration mit Brom wurde nach den Vorschriften von POLGAR & JUNGnickel⁹⁾ durchgeführt. 28,3 mg (0,1177 mMol) Kohlenwasserstoff wurden mit 20 ml einer frisch titrierten 0,0486 N-Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff 2 Min. im geschlossenen Schliff-ERLENMEYER-Kolben reagieren gelassen. Nun wurde mit 0,1 N Thiosulfatlösung das überschüssige Brom titriert, wozu 2,66 ml verbraucht wurden. Um allfälligen, bei der Reaktion gebildeten Bromwasserstoff zu bestimmen, wurde rasch etwas Kaliumjodatlösung zugegeben und mit Thiosulfat weitertitriert, wobei jedoch kein weiterer Verbrauch mehr festgestellt wurde. Aus diesem Resultat errechnet sich die aufgenommene Menge Brom zu 3,00 Mol pro Mol Hexaäthylidencyclohexan.

4. *Anlagerung von Halogenwasserstoff.* – a) Chlorwasserstoff. Die Lösung von 1 g (4,16 mMol) Hexaäthylidencyclohexan in 25 ml Äther und 5 ml Eisessig wurde im Eisbad mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und 2 Std. belassen. Das Reaktionsgemisch wurde neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, wobei 1,4 g eines gelblichen Kristallisats verblieben. Zweimalige Umkristallisation aus Aceton lieferte 950 mg (65,5%) noch schwach gelbliches Produkt vom Smp. 160–162° (Zers.). Zur Analyse wurde eine Probe bei 100–110° im Hochvakuum sublimiert, anschliessend noch zweimal aus Aceton umkristallisiert (verwachsene Prismen) und 48 Std. im Hochvakuum bei 20° über Phosphorpentoxid getrocknet. UV.-Spektrum in Cyclohexan: Max. 287 m μ (log ϵ 2,67), 220 (4,76) (vgl. Fig. 2). – IR.-Spektrum in KBr: Banden bei 2980 (s), 1552 (m), 1505 (w), 1486 (m), 1454 (s), 1384 (s), 1314 (w), 1260 (m), 1120 (s), 1075 (m), 1053 (s), 1016 (m), 985 (m), 915 (m), 828 (w), 765 (s), 703 (m), 690 (w), 646 (s) cm^{-1} .

$C_{18}H_{27}Cl_3$ (349,8) Ber. C 61,80 H 7,79 Cl 30,41% Gef. C 61,75 H 7,57 Cl 30,65%

b) Bromwasserstoff. 500 mg (2,08 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurden in 25 ml Äther mit 10 ml einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und 40 Min. belassen.

⁹⁾ A. POLGAR & J. L. JUNGnickel, Org. Analysis, vol. 3, p. 234, New York 1956.

Die Aufarbeitung in der obigen Weise ergab 940 mg schwach gelbliche Kristalle, welche nach einmaliger Umkristallisation aus Aceton 800 mg (77,5%) schwach gelbliche, verwachsene prismatische Plättchen lieferten (Smp. 138–140° (Zers.)). Zur Analyse wurde eine Probe weitere dreimal aus Aceton umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei 20° über Phosphorpentoxyd getrocknet, Smp. 153–154° (Zers.). UV.-Spektrum in Cyclohexan: Max. 233 m μ (log ϵ 4,60) (vgl. Fig. 2). – IR.-Spektrum in CCl₄: Banden bei 2980 (s), 1546 (m), 1500 (w), 1485 (w), 1455 (s), 1384 (s), 1315 (w), 1215 (s), 1186 (w), 1122 (s), 1098 (w), 1075 (m), 1053 (s), 1015 (m), 980 (m), 915 (w), 697 (w) cm⁻¹.

C₁₈H₂₇Br₃ (483,2) Ber. C 44,74 H 5,63 Br 49,63% Gef. C 44,19 H 5,55 Br 49,85%

5. *Versuche zur Anlagerung eines Philodiens.* 240 mg (1 mMol) Hexaäthylidencyclohexan wurden mit 550 mg (3,3 mMol) Acetylendicarbonsäure-diäthylester in 2 ml Xylol 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf direkt an 20 g Alox Akt. I (WOELM neutral) chromatographiert. Aus dem Eluat mit Hexan wurden nach Entfernen des Xylols 61 mg ölige Kristalle erhalten, bei denen es sich um unverändertes Ausgangsmaterial handelte (Farbreaktion). Benzol und Benzol-Äther eluierten 350 mg eines gelblichen Öls, welches nicht kristallisierte (Acetylendicarbonsäureester). Schliesslich konnten mit Äther-Methanol 114 mg eines braunen, unverseifbaren Harzes eluiert werden.

Die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid lieferte unter den gleichen Bedingungen nur einen vollständig verharzten Neutralkörper neben unverändertem Ausgangsmaterial.

240 mg (1 mMol) des Kohlenwasserstoffs wurden mit 324 mg (3 mMol) p-Benzochinon in 1 ml Toluol 15 Min. unter Rückfluss gekocht und durch Chromatographie an 20 g Alox Akt. III aufgearbeitet. Dabei wurden 105 mg verunreinigtes ölig kristallines Ausgangsmaterial mit Benzol eluiert, dann folgten in 3 weiteren Benzolfraktionen 126 mg verharztes Material und schliesslich konnten mit Äther 184 mg eines braunen Produkts mit farblosen Kristallen isoliert werden. Mit Eisenchlorid zeigten diese eine rote Färbung und konnten nach der Acetylierung durch Misch-Smp. als Hydrochinondiacetat identifiziert werden.

Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung U. Wyss) ausgeführt. Die Spektren verdanken wir den Spezialabteilungen des organisch-chemischen Instituts der ETH.

Herrn Prof. Dr. V. PRELOG danken wir für die anregenden Diskussionen.

SUMMARY

The dehalogenation of hexa-(α -bromoethyl)-benzene with magnesium and methanol furnished a new hydrocarbon C₁₈H₂₄ in 29% yield.

This substance is shown to be hexaethylidencyclohexane by its chemical and spectroscopic properties, especially its NMR-spectrum.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule