

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Mitteilung: A. COURTIN, E. CLASS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 1748 (1964).
[2] A. E. MARTELL & M. CALVIN, *Die Chemie der Metallchelateverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 143; K. KAHMANN, H. SIGEL & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 1754 (1964); **48**, 295 (1965).
[3] M. CALVIN & K. W. WILSON, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 2003 (1945).
[4] H. IRVING & R. J. P. WILLIAMS, *Nature* **162**, 746 (1948).
[5] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1960, S. 201.
[6] H. W. HARTOUGH, Thiophene and its Derivatives (in: A. WEISSBERGER, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*), Interscience Publishers Inc., New York 1962, S. 87.
[7] S. GRONOWITZ, in A. R. KATRITZKY, *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1**, Academic Press, New York and London 1963, S. 44.
[8] E. H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds III B*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1956, S. 1274f.
[9] D. M. G. LLOYD and D. R. MARSHALL, *Chemistry & Ind.* **1964**, 1760.
[10] R. H. HOLM & F. A. COTTON, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5658 (1958).
[11] M. C. FORD and D. MACKAY, *J. chem. Soc.* **1956**, 4985.
[12] J. G. JONES, J. B. POOLE, J. C. TOMKINSON & R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1958**, 2001.
[13] M. G. MORIN, C. CABALLER DE PÉREZ & R. S. CARILLO, *Col. quim. Puerto Rico* **16**, 19 (1959); *Chem. Abstr.* **54**, 1996d (1960).
[14] A. ÅGREN, *Acta chem. scand.* **9**, 38 (1955).
[15] D. D. PERRIN, *Nature* **182**, 741 (1958).

68. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

7. Mitteilung [1]

Anomale FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen von Hexa-*n*-propylbenzol

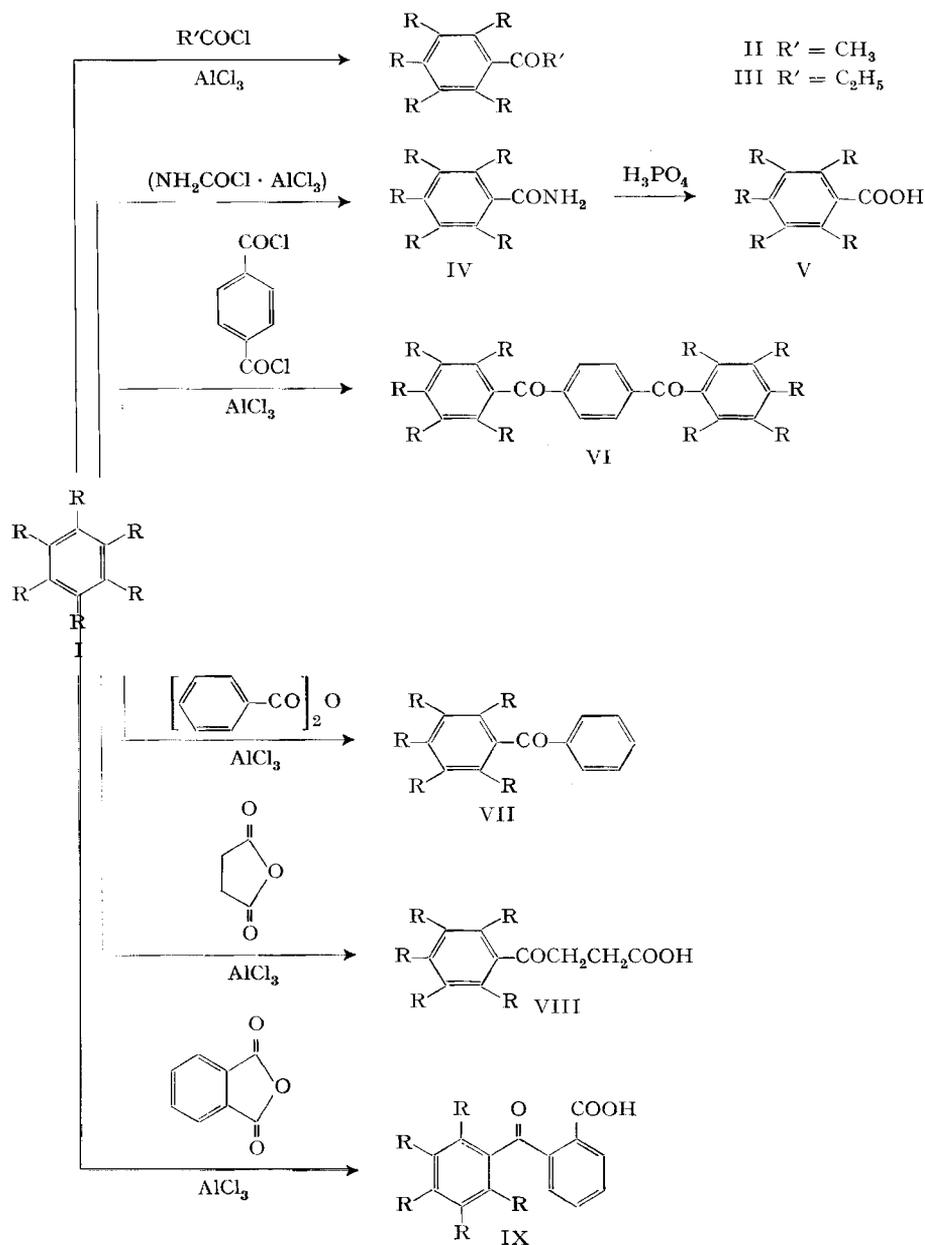
von H. Hopff und A. Gati

(19. III. 65)

Hexamethyl- und Hexaäthylbenzol liefern in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit organischen Säurechloriden und -anhydriden die entsprechenden Pentaalkylbenzoyl-Verbindungen. Diese schon bei milden Bedingungen verlaufenden Reaktionen stellen eine Anomalie dar, weil Hexaalkylbenzole allein gegen die Einwirkung von FRIEDEL-CRAFTS'schen Katalysatoren auch bei höheren Temperaturen beständig sind [2].

Hexa-*n*-propylbenzol reagierte unter den gleichen Bedingungen wie Hexaäthylbenzol. Die etwas schlechteren Ausbeuten in der Hexapropylreihe sind auf die stärkere Abschirmung des aromatischen Kernes durch die Seitenketten und die erhöhte Reaktivität der β -Stellung der Propylreste gegenüber den Äthylresten zurückzuführen.

Hexa-*n*-propylbenzol (I) lieferte in siedendem Schwefelkohlenstoff mit Acetylchlorid Pentapropylacetophenon (II). Sein UV.-Spektrum entspricht dem 2,6-disubstituierten Acetophenone [3] (Schulter bei 220 nm, $\log \epsilon = 4,19$). Der starken sterischen Hinderung der Ketogruppe ist zuzuschreiben, dass der Körper weder von Bromlage angegriffen wird, noch ein Benzalderivat gibt.



überall $R = CH_3-CH_2-CH_2-$

Propionylchlorid ergab unter analogen Bedingungen Pentapropyl-propiofenon (III). Mit der Carbaminsäurechlorid-Aluminiumchlorid-Anlagerungsverbindung [4] entstand Pentapropylbenzamid (IV), dessen Verseifung nach BERGER & OLIVIER [5] Pentapropylbenzoesäure (V) lieferte.

Terephthaloylchlorid reagierte mit 2 Mol. Hexa-*n*-propylbenzol zu *p*-(Di-pentapropylbenzoyl)-benzol (VI). Mit Benzoylchlorid entstand nur Harz. Dagegen ergab Benzoessäureanhydrid Pentapropyl-benzophenon (VII) in guter Ausbeute bei Ausführung der Reaktion in Tetrachloräthan bei 60°.

Bernsteinsäureanhydrid reagierte mit I zu β -(Pentapropylbenzoyl)-propionsäure (VIII) schon in siedendem Schwefelkohlenstoff (in Tetrachloräthan bei 60° führte die Reaktion zu vollständiger Verharzung).

Mit Phtalsäureanhydrid ergab I in Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss *o*-Pentapropylbenzoyl-benzoessäure (IX), die über das mit Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid durch Kochen mit Methanol in ihren Methylester übergeführt wurde.

Die Kernresonanzspektren dieser Pentapropylbenzoyl-Verbindungen deuten darauf hin, dass die *n*-Propylstruktur der Seitenketten während der Umsetzungen unverändert bleibt. Dies entspricht der schon früh beobachteten Widerstandsfähigkeit von *n*-Alkylseitenketten unter den Bedingungen FRIEDEL-CRAFTS'scher Reaktionen [6].

Experimentelles. (Smp. unkorrigiert). – *Pentapropyl-acetophenon* (II). 8,27 g (25 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol, 2,04 g (26 mMol) Acetylchlorid und 3,67 g (27,5 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid (CIBA) wurden nach halbstündigem Rühren bei 0° 4½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zersetzung des tiefbraunen Reaktionsgemisches durch Eis-Salzsäure wurden durch Ausäthern usw. 9,5 g verfilzte Nadeln erhalten. Behandlung mit Aktivkohle und dreimalige Umkristallisation aus Äthanol lieferten 4,45 g (53,8% d. Th.) schneeweisse Nadeln vom Smp. 83–84°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,72 g unreines Produkt gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei 65–70° sublimiert (Nadelbüschel, Smp. 83,5–84°). IR.-Spektrum in KBr (charakteristische Banden): 1690 (*s*), 1425 (*w*), 1245 (*m*), 1165 (*m*), 1090 (*m*), 880 (*w*), 745 (*w*) cm⁻¹.

C₂₃H₃₈O (330,6) Ber. C 83,57 H 11,59 O 4,84% Gef. C 83,40 H 11,72 O 5,07%

Pentapropyl-propioiphenon (III). Analog lieferten 4,13 g (12,5 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol mit 1,18 g (12,8 mMol) Propionylchlorid und 1,83 g (13,7 mMol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 25 ml Schwefelkohlenstoff 4,5 g einer rotbraunen öligen Kristallmasse. Aktivkohlebehandlung und dreimalige Umkristallisation aus Äthanol ergab 2,54 g (59,2%) schneeweisse Plättchen vom Smp. 101,5–102,5°. Die Mutterlauge lieferte weitere 230 mg unreines Produkt (mit überreichenden Nebenprodukten verunreinigt). Zur Analyse im Hochvakuum bei 80–85° sublimiert (farblose Prismen). IR.-Spektrum in KBr (charakteristische Banden): 1695 (*s*), 1415 (*w*), 1335 (*m*), 1125 (*m*), 1085 (*m*), 945 (*m*), 885 (*m*) cm⁻¹.

C₂₄H₄₀O (344,6) Ber. C 83,65 H 11,70% Gef. C 83,61 H 11,51%

Pentapropylbenzamid (IV). 6,62 g (20 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol wurden mit 16 g (etwa 34 mMol) einer 45-proz. ¹⁾ Carbaminsäurechlorid-Aluminiumchlorid-Anlagerungsverbindung in 80 ml Schwefelkohlenstoff nach halbstündigem Rühren bei 0° 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung des dunkelgrünen Reaktionsgemisches und zweimaligem Umkristallisieren des öligen Rückstandes (6,2 g) erhielt man 3,26 g (49,1%) schneeweisse Nadeln vom Smp. 158,5–159°. IR.-Spektrum in KBr (wichtigste Banden): 3390 (*s*), 3240 (*m*), 3140 (*m*), 2940 (*s*), 2850 (*s*), 1665/1650 (*s*), 1610 (*s*), 1085 (*m*), 875 (*w*) cm⁻¹.

C₂₂H₃₇ON (331,5) Ber. C 79,70 H 11,25 N 4,23% Gef. C 79,87 H 11,03 N 4,38%

Pentapropylbenzoessäure (V). 1 g (3,02 mMol) Pentapropylbenzamid wurde mit 7 g 100-proz. Phosphorsäure 45 Min. bei 145–150° gerührt. Dann wurde die Schmelze in 100 ml Wasser gegossen, die entstandene Suspension ½ Stunde unter Esatz des verdampfenden Wassers gekocht, heiss filtriert und der körnige Niederschlag mehrmals mit heissem Wasser gewaschen (0,92 g, Smp. 106–108°). Zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig lieferte 0,74 g (74%) weisse Prismen

¹⁾ Bestimmt durch die Ausbeute an Toluylamid bei Reaktion mit Toluol in siedendem Schwefelkohlenstoff.

vom Smp. 110–111°. Das Einengen der Mutterlauge ergab noch einige mg unreines Produkt. Durch Sublimation im Hochvakuum wurde V in weissen Kristalldrusen vom Smp. 111–112° erhalten. $pK_{MCS}^* = 6,68$; Äquivalentgewicht $_{MCS} = 333$. IR.-Spektrum in KBr (wichtigste Banden): 3300–2500 (s), 1690 (s), 1575 (w), 1310 (m), 1285 (m), 1210 (m), 1090 (m), 930 (w) cm^{-1} .

$C_{22}H_{36}O_2$ (332,5) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,39 H 10,76%

Durch Behandlung der Säure (216 mg, 0,65 mMol) mit einem Überschuss von ätherischem Diazomethan und Entfernen des Lösungsmittels wurden 220 mg Rohester erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol (Prismen) und Sublimation im Hochvakuum wurden 175 mg (77,7%) analysenreiner *Methylester von V* erhalten; Smp. 72,5°.

$C_{23}H_{38}O_2$ (346,6) Ber. C 79,71 H 11,05% Gef. C 79,65 H 10,89%

p-Di-pentapropylbenzoyl-benzol (VI). 3,31 g (10 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol, 1,01 g (5 mMol) Terephthaloylchlorid und 1,60 g (12 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden in 25 ml Schwefelkohlenstoff nach halbstündigem Rühren bei 0° über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach Zersetzung der dunkelbraunen Lösung durch Eiswasser wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert, die wässrige Phase mit 10 ml konz. Salzsäure versetzt, nochmals aufgekocht und der hellgelbe, amorphe Niederschlag filtriert. Zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig ergab 3,08 g (45,0%) mikroskopisch kleine Plättchen vom Smp. 174–174,5°. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Eisessig umkristallisiert und 5 Tage im Hochvakuum bei 130° getrocknet (Smp. 175°). IR.-Spektrum in KBr (wichtigste Banden): 1680 (s), 1575 (w), 1430 (m), 1250 (m), 1200 (m), 1090 (m), 1015 (m), 940 (m), 885 (m) cm^{-1} .

$C_{50}H_{74}O_2$ (683,1) Ber. C 84,93 H 10,55% Gef. C 84,76 H 10,49%

Pentapropylbenzoyl-benzol (VII). – a) 3,08 g (9,32 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol, 2,11 g (9,35 mMol) Benzoessäureanhydrid und 2,54 g (19,1 mMol) Aluminiumchlorid wurden in 30 ml Schwefelkohlenstoff nach halbstündigem Rühren bei 0° 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach üblichem Zersetzen des Reaktionsgemisches und Ausäthern verblieb eine kanariengelbe Kristallmasse, die einmal aus Äthanol umkristallisiert wurde (2,65 g). In einem Chromatogramm an der 15fachen Menge Aluminiumoxid Akt. I (WOELM) eluierte Petroläther 1,85 g Hexa-*n*-propylbenzol. Anschliessende Eluierung mit Methanol ergab 0,755 g VII in gelben, klebrigen Kristallen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol in schneeweissen Schuppen (0,642 g; 44%) vom Smp. 88–89,5° anfielen. Sublimation im Hochvakuum bei 80° lieferte sternförmig zusammengewachsene Prismen mit Smp. 89,5°. IR.-Spektrum in KBr (charakteristische Banden): 1660 (s), 1595 (m), 1585 (m), 1205 (s), 1170 (s), 1085 (m), 940 (m), 710 (s) cm^{-1} .

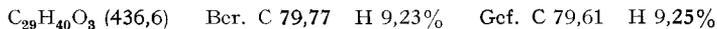
$C_{28}H_{40}O$ (392,6) Ber. C 85,65 H 10,27% Gef. C 85,83 H 10,24%

b) 2,3 g (6,96 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol, 1,58 g (6,98 mMol) Benzoessäureanhydrid und 1,9 g (14,3 mMol) Aluminiumchlorid wurden in 25 ml Tetrachloräthan nach halbstündigem Rühren bei 0° 4 Std. auf dem Wasserbad bei 60° reagieren gelassen. Zersetzen mit Eis-Salzsäure, Wasserdampfdestillation und Ausäthern des Rückstandes ergab 2,51 g Nadelbüschel. Zweimalige Umkristallisation lieferte 2,08 g (76,2%) weisse Schuppen vom Smp. 89,5°, die mit dem unter a) erhaltenen Produkt identisch waren.

β-(Pentapropylbenzoyl)-propionsäure (VIII). 13,25 g (40 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol wurden mit 4 g (40 mMol) Bernsteinsäureanhydrid und 10,66 g (80 mMol) Aluminiumchlorid in 80 ml Schwefelkohlenstoff 15 Std. unter Rühren gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde nach der Hydrolyse mit Eis-Salzsäure ausgeäthert und die dunkelgrüne Ätherschicht mehrmals mit 1N Natronlauge und anschliessend Wasser extrahiert. Die vereinigten Laugenauszüge wurden mit konz. Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase nach dem Neutralwaschen und Trocknen eingedampft. Dabei kristallisierten 9,2 g gelbe Substanz aus, die, zweimal aus Cyclohexan-Petroläther umkristallisiert, 7,0 g (45%) längliche Prismen vom Smp. 129,5–130° ergaben. Die Substanz sublimierte im Hochvakuum bei 105–110° in Kristalldrusen (Smp. 130,5–131°). Beim Stehenlassen der Mutterlauge kristallisierten noch 507 mg weniger reines Produkt aus (Smp. 124–127°). $pK_{MCS}^* = 7,11$; Äquivalentgewicht $_{MCS} = 386,1$. IR.-Spektrum in KBr (charakteristische Banden): 3300–2300 (s), 1705 (s), 1415 (m), 1405 (m), 1270 (m), 1255 (m), 1245 (m), 1225 (m), 1125 (m) cm^{-1} . (Bei der analogen Reaktion in Tetrachloräthan bei 60° wurde nur Harz erhalten.)

$C_{25}H_{40}O_3$ (388,6) Ber. C 77,27 H 10,38% Gef. C 77,42 H 10,16%

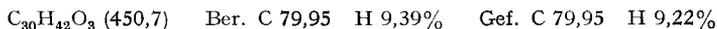
o-(Pentapropylbenzoyl)-benzoesäure (IX). 13,25 g (40 mMol) Hexa-*n*-propylbenzol, 5,92 g (40 mMol) Phtalsäureanhydrid und 10,66 g (80 mMol) Aluminiumchlorid wurden in 80 ml Schwefelkohlenstoff über Nacht unter Rühren und Rückfluss gekocht. Nach Zersetzen der dunkelbraunen Lösung mit Eis-Salzsäure wurden durch Ausäthern des Produktes 17,5 g einer übelriechenden, gelben Kristallmasse erhalten. Viermalige Umkristallisation aus Äthanol lieferte 11,2 g (64,1%) weisser Platten vom Smp. 189–190°. Zur Analyse wurde das Produkt im Hochvakuum sublimiert (längliche Prismen, Smp. 190°). $pK_{MCS}^* = 6,73$; Äquivalentgewicht_{MCS} = 434. IR.-Spektrum in KBr (wichtige Banden): 3200–2400 (s), 1700 (s), 1665 (s), 1590 (w), 1575 (m), 1415 (m), 1290 (s), 940 (m) cm^{-1} .



Die analoge Reaktion in Tetrachloräthan bei 60° über Nacht ergab nach Entfernen des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation und übliche Aufarbeitung 12,72 g (72,7%) Reinprodukt.

o-(Pentapropylbenzoyl)-benzoesäurechlorid (Chlorid von IX). 4,36 g (10 mMol) IX wurden 24 Std. in 50 ml (0,7 Mol) Thionylchlorid gekocht. Nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum verblieben 5,7 g dunkelbraunes Öl, das nach Verreiben mit Petroläther (Sdp. 60–90°) teilweise kristallisierte. Dreimaliges Umkristallisieren aus Petroläther ergab 2,9 g (64,4%) hellbraune Nadeln vom Smp. 118,5–119,5. Die Verbindung sublimierte im Hochvakuum in schneeweissen Prismen.

Zur Herstellung des *Methylesters* von IX wurden 100 mg (0,22 mMol) Säurechlorid in 10 ml Methanol über Nacht unter Rückfluss gekocht. Der Abdampfrückstand (94 mg Rohester) ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 87 mg (87,9%) lanzenförmige Kristalle vom Smp. 102–102,5°. Für die Analyse zwei Tage im Hochvakuum bei 45° getrocknet.



Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium unter der Leitung von Herrn W. MANSER ausgeführt. Die IR.-Spektren verdanken wir der Mitarbeit von Frau H. BÜHLMANN und Frl. H. HAMEL. Für die Ausführung der Mikrotitrationen sind wir der Spezialabteilung des organisch-chemischen Laboratoriums der ETH unter der Leitung von Herrn PD. Dr. W. SIMON zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

Hexa-*n*-propylbenzene undergoes the same anomalous type of FRIEDEL-CRAFTS reactions as hexaethyl and hexamethyl benzene. Acid chlorides and dicarboxylic anhydrides produce under elimination of an alkyl group the corresponding penta-*n*-propyl-phenyl ketones and penta-*n*-propyl-benzoyl carboxylic acids respectively. Reaction of the carbamylchloride-aluminiumchloride complex yields penta-*n*-propylbenzamide which has been hydrolysed to penta-*n*-propylbenzoic acid.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 6. Mitteilung, H. HOPFF & A. GATI, *Helv.* **48**, 509 (1965).
- [2] 1. Mitteilung, H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **43**, 1473 (1960).
- [3] L. H. SCHWARTZMAN & B. B. CORSON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 781 (1954).
- [4] H. HOPFF & H. OHLINGER, *Angew. Chem.* **61**, 183 (1949).
- [5] G. BERGER & S. C. J. OLIVER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **46**, 600 (1927).
- [6] R. HEISE & A. TÖHL, *Liebigs Ann. Chem.* **270**, 155 (1892).