

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 11

S. 2817–3150

ULRICH KRÜERKE, CORNELIS HOOGZAND und WALTER HÜBEL

Über Organometall-Komplexe, VI¹⁾

1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol^{*)}

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der European Research Associates, Brüssel
(Eingegangen am 2. November 1960)

Durch Abbau eines Organo-kobaltcarbonyl-Komplexes der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ konnte 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol als erstes Benzolderivat mit *o*-ständigen tert.-Butylgruppen dargestellt werden.

Alle in der Literatur beschriebenen Versuche, Benzolderivate mit *o*-ständigen tert.-Butylgruppen darzustellen²⁾, hatten wegen sterischer Hinderung der tert.-Butylgruppen und Umlagerungen bei den Synthesen keinen Erfolg. Als einziges Benzolderivat mit ähnlich sperrigen Substituenten in *o*-Stellung wurde bisher nur die *o*-Phenylen-bis-isobuttersäure bekannt³⁾.

Auch die cyclisierende Trimerisierung von Alkinen unter der katalytischen Einwirkung von Metallcarbonylen versagte bei tert.-Butylacetylen⁴⁾. Unter Verwendung von Kobaltcarbonylquecksilber als Katalysator ergab tert.-Butylacetylen verschiedene neue Organo-kobaltcarbonyle⁵⁾, darunter eine violette Komplexverbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$, die beim vorsichtigen Abbau mit Brom bzw. bei thermischer Zersetzung ein metallfreies Produkt der Zusammensetzung eines Tri-tert.-butyl-benzols lieferte. Diese Verbindung war nicht das bekannte 1.3.5-Isomere⁶⁾ und konnte auf Grund ihrer Bildung aus tert.-Butylacetylen nur 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol sein. Damit gelang es erstmals, ein Benzolderivat mit *o*-ständigen tert.-Butylgruppen über einen Organo-metallcarbonyl-Komplex darzustellen.

^{*)} Auszugsweise vorgetragen auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München, September 1959.

¹⁾ V. Mitteil.: E. WEISS und W. HÜBEL, J. inorg. nucl. Chem. 11, 42 [1959].

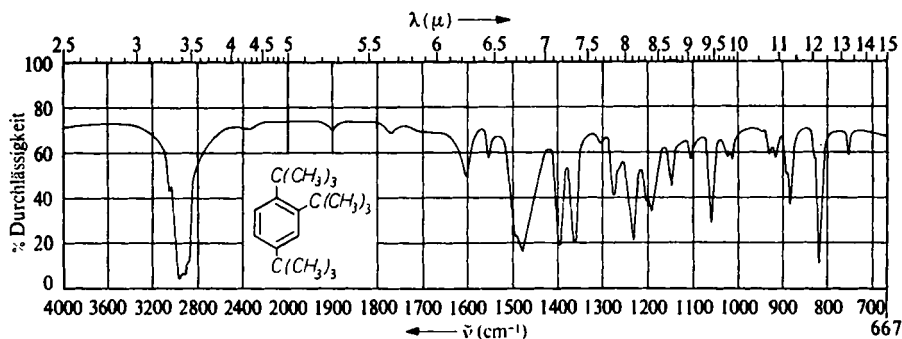
²⁾ M. S. NEWMAN und G. R. KAHLE, J. org. Chemistry 23, 666 [1958]; E. M. ARNETT, ebenda 25, 324 [1960].

³⁾ H. A. BRUSON, F. W. GRANT und E. BOBKO, J. Amer. chem. Soc. 80, 3633 [1958].

⁴⁾ Bei unsymmetrischen Alkinen ergibt diese Reaktion Benzolderivate mit gleichen Substituenten in den Stellungen 1.2.4 bzw. 3.5.6; s. W. HÜBEL und C. HOOGZAND, Chem. Ber. 93, 103 [1960].

⁵⁾ Über diese Organo-kobaltcarbonyle wird demnächst berichtet werden.

1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und kristallisiert aus Methanol/Wasser in farblosen, unregelmäßigen Blättchen vom Schmp. 49–50°⁶⁾. Das IR-Spektrum (Abbild.) besitzt bei 820/cm die für 1.2.4-substituierte Benzolderivate charakteristische Absorptionsbande. Auch das NMR-Spektrum⁷⁾ bestätigt, daß als Substituenten nur tert.-Butylgruppen in 1.2.4-Stellung vorliegen. Mit AlCl₃ tritt bei 0° Umlagerung zu 1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol ein. Bei längerer Einwirkung des Katalysators entsteht auch 1.1.4.4.5.5.8.8-Octamethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen, das bei Friedel-Crafts-Reaktionen von Benzol bzw. tert.-Butyl-benzolen mit tert.-Butylchlorid schon wiederholt isoliert wurde^{6,8)}.



IR-Spektrum von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol (fest in KBr)

Wie sich am Modell zeigen läßt, ist der Raumbedarf der tert.-Butylgruppen so groß, daß am ungestörten Benzolring eine *o*-Stellung unmöglich ist. Der große Unterschied im UV-Spektrum des 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzols gegenüber den Spektren anderer 1.2.4-substituierter Alkyl-benzole⁹⁾ weist auf eine Verzerrung des Benzol-systems hin und läßt den Schluß zu, daß der Ring nicht mehr eben ist. Wie zu erwarten war, ergab die Bestimmung der Verbrennungswärmen für das 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol einen höheren Wert (2657.5 ± 0.8 kcal/Mol) als für das 1.3.5-Isomere (2640.7 ± 0.9 kcal/Mol)¹⁰⁾. Die Energiedifferenz der beiden Tri-tert.-butyl-benzole ist mit 16.8 ± 1.7 kcal/Mol demnach wesentlich größer als zwischen *cis*- und *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen (10.5 ± 0.5 kcal/Mol)¹¹⁾. Für die Spannungsenergie eines *o*-Di-tert.-butyl-benzols wurde von H. C. BROWN und Mitarbb.¹²⁾ ein Wert von 25.5 kcal/Mol geschätzt.

⁶⁾ P. O. BARTLETT, M. ROHA und R. M. STILES, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2349 [1954]; 1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol schmilzt bei 72.5–73°.

⁷⁾ Die NMR-Untersuchungen wurden freundlicherweise in den Laboratorien der SHELL OIL COMPANY, Houston (Texas, USA), durchgeführt.

⁸⁾ L. R. C. BARCLAY und E. E. BETTS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5735 [1955]; F. E. COUDON, J. org. Chemistry **21**, 761 [1956]; L. R. C. BARCLAY und J. W. HILCHIE, ebenda **22**, 633 [1957].

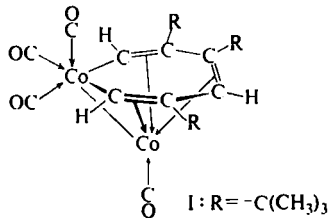
⁹⁾ Über die UV-Spektren sowie Anomalien im IR-Spektrum von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol berichtet J. DALE (European Research Associates, Brüssel) nachstehend: Chem. Ber. **94**, 2821 [1961].

¹⁰⁾ Für die Bestimmungen der Verbrennungswärmen danken wir Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER sowie Herrn Dipl.-Chem. A. RECKZIEGEL, Univ. München.

¹¹⁾ W. H. PUTERBAUGH und M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1613 [1959].

¹²⁾ H. C. BROWN, D. GINTIS und L. DOMASH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5387 [1956].

$\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ wird durch Erhitzen von $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]^{13)}$ mit überschüssigem tert.-Butylacetylen in Ausbeuten bis zu 30% erhalten. Der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Komplex bildet tiefviolette, diamagnetische Prismen, die bei 81° scharf schmelzen. Sein IR-Spektrum besitzt 3 intensive Absorptionsbanden der CO-Valenzschwingungen bei 2045, 2012 und 1972/cm. Auf Grund des Dipolmoments (2.20 ± 0.16 D in Benzol) wird für $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ in Anlehnung an früher beschriebene Organo-eisencarbonyle¹⁴⁾ eine unsymmetrische Struktur (I) angenommen: Das Kobaltatom der $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe bildet mit drei Alkin-Molekülen einen nichtebenen 7-Ring, an dem benachbarte tert.-Butylgruppen sterisch nicht gehindert sind. Beim Abbau des Komplexes durch Brom wird Kobalt als CoBr_2 eliminiert, wobei sich der organische Ligand zum Benzolring schließt. Für die Bildung von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol sind 3 verschiedene Substituentenstellungen möglich, von denen eine in Formel I wiedergegeben ist. Der reduzierende Abbau des Komplexes mit LiAlH_4 verhindert den Ringschluß, und man erhält ölige Verbindungen, die nach ihren IR-Spektren als aliphatische Kohlenwasserstoffe anzusehen sind. Daraus geht hervor, daß in der Komplexverbindung das Benzolsystem selbst noch nicht vorliegt.



Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms durchgeführt, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, danken wir für die Förderung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

(Mitbearbeitet von GILBERT VANHEE)

$\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$: 5.1 g (15 mMol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit ca. 2 g (24 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$ in 100 ccm Petroläther (90–100°) unter Rühren bei Raumtemperatur in 5 Stdn. zu $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]^{13)}$ umgesetzt. Nach Zugabe von weiteren 4 g (50 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$ und 3 stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß kristallisierte aus der heiß filtrierten Lösung orangefarbenes $\text{Co}_2(\text{CO})_6[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_4^{5)}$. Der Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ wurde chromatographisch aus dem Filtrat isoliert: Von Al_2O_3 eluierten wir mit Petroläther ca. 2.1 g (30%). Die Benzol/Äther-Fraktion enthielt als Nebenprodukt geringe Mengen einer farb. organischen Verbindung vom Schmp. 114°, die nach Analyse und IR-Spektrum ein Diketon der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3(\text{CO})_2$ war.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (302.5) Ber. C 79.43 H 9.99 O 10.58

Gef. C 79.59 H 9.66 O 10.79 Mol.-Gew. 366 (Mikro-Rast)

*) Die Analysen wurden von D. GRAF, F. GOES und R. HOUQUET in unserem Laboratorium ausgeführt.

¹³⁾ Zur Darstellung des Komplexstyps $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{R}')$ vgl. H. W. STERNBERG, H. GREENFIELD, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 76, 1457 [1954], sowie H. GREENFIELD, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, ebenda 78, 120 [1956].

¹⁴⁾ W. HÜBEL und E. H. BRAYE, J. inorg. nucl. Chem. 10, 250 [1959].

$\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ kristallisierte nur nach wiederholter chromatographischer Reinigung aus Methanol in tiefvioletten Prismen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Co}_2$ (476.3) Ber. C 55.47 H 6.35 O 13.44 Co 24.75

Gef. C 55.47 H 6.13 O 13.63 Co 24.97

Mol.-Gew. 495 (kryoskop. in Benzol)

1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol: In eine Lösung von 1.4 g (3 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ in 30 ccm CCl_4 ließ man unter kräftigem Rühren bei 0° langsam (1 Stde.) 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Brom (6 mMol) in CCl_4 eintropfen. Das gesamte Kobalt wurde dabei als grünes CoBr_2 ausgeschieden (0.33 g Co, 96%). Die filtrierte Lösung ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. ein farbl. Öl. Es wurde in Äthanol gelöst, mit wenig Wasser bis zum Eintreten einer schwachen Trübung versetzt und durch Kühlen auf -10° zur Kristallisation gebracht. Ausb. ca. 0.5 g *1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol*, entspr. 70% d. Th. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei -40° zeigte das Produkt Schmp. 49–50°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (246.4) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.64 H 12.17 Mol.-Gew. 232 (Mikro-Rast)

Durch langsamerer Eintropfen der Bromlösung (ca. 3 Stdn.) und bei einer Reaktionstemperatur von -15° ließ sich die Rohausbeute an *1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol* bis auf 90% steigern. Ein Überschuß an Brom ist zu vermeiden, da sonst nur nichtkristallisierbare Öle erhalten werden. Vermutlich begünstigt die Gegenwart von CoBr_2 die Abspaltung von tert.-Butylgruppen durch Brom.

Zur thermischen Zersetzung wurden 1.5 g (3 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ unter N_2 4 Stdn. auf 150–170° erhitzt. Aus dem noch tiefvioletten, öligen Rückstand ließen sich durch Chromatographie in Petroläther neben dem unveränderten Komplex 0.43 g (56%) *1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol* isolieren. 2stdg. Erhitzen auf 120° zersetzte den Komplex nur geringfügig.

Umlagerung in *1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol*: 5.0 g (20 mMol) *1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol* wurden mit 2.7 g (21 mMol) AlCl_3 in 12 ccm CCl_4 bei 0° 2 Stdn. gerührt. Die Hydrolyse mit Eiswasser ergab ein gelbliches Öl, das durch Destillation bei ca. 1 Torr in zwei Fraktionen (Sdp. 76–80° und 82–92°) getrennt wurde. Aus beiden Destillaten kristallisierte beim Kühlen auf -20° ca. 1 g einer farbl. Verbindung, die aus Methanol den Schmp. 71–72° zeigte. Sie erwies sich identisch mit einem nach P. O. BARTLETT und Mitarbb.⁶⁾ dargestellten *1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol*. Auch die restlichen Öle bestanden nach ihren IR-Spektren im wesentlichen aus einem Gemisch von *1.2.4-* und *1.3.5-Tri-tert.-butyl-benzol*.

Bei 12stdg. Einwirkung von AlCl_3 auf *1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol* konnte durch Chromatographie des öligen Reaktionsproduktes aus der Petrolätherfraktion auch *1.1.4.4.5.5.8.8-Octamethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen*^{6,8)} in geringen Mengen isoliert werden. Schmp. ca. 205°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}$ (298.5) Ber. C 88.52 H 11.48 Gef. C 88.56 H 11.51

Zum hydrierenden Abbau wurden 0.5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_3$ in 100 ccm siedendem Äther portionsweise mit 0.3 g LiAlH_4 versetzt und anschließend noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung blieb wenig eines farbl. nichtkristallisierbaren Öls zurück. Nach dem IR-Spektrum enthielt es keine tert.-Butyl-benzole, sondern bestand aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen.