

Gerhard Geiseler und Dieter Braun

Über die Alkylierung von Benzol mit 2-Methyl-hepten-(1)¹⁾

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

(Eingegangen am 2. Februar 1967)

Die Monoalkylierung des Benzols mit 2-Methyl-hepten-(1) in Gegenwart konz. Schwefelsäure führt fast ausschließlich zu 2-Methyl-2-phenyl-heptan. Als Nebenprodukte konnten 2-Methyl-4-phenyl-heptan sicher nachgewiesen und die Gegenwart sehr geringer Mengen 2-Methyl-3-phenyl-heptan und 2-Methyl-5-phenyl-heptan wahrscheinlich gemacht werden. Hieraus folgt, daß Doppelbindungsisomerisierung nur untergeordnet stattfindet. Die Ergebnisse aus Versuchen zur Sulfurierung von 2-Methyl-hepten-(1) unter Alkylierungsbedingungen sprechen ebenfalls dafür.

Bei der Alkylierung von Benzol mit Hepten-(1) in Gegenwart hochkonzentrierter Schwefelsäure entsteht ein Gemisch aus den drei möglichen sekundären Phenylheptanen²⁾; 1-Phenylheptan tritt nicht in nachweisbarer Menge auf. Weiterhin wurde an Hand eines vereinfachten kinetischen Modells gezeigt, daß die Isomerisierung etwa 6mal schneller verläuft als die Alkylierung³⁾.

Es drängte sich nunmehr die Frage auf, ob und in welchem Maße die Doppelbindungsisomerisierung wirksam wird, wenn die 2-Stellung des α -Olefins durch eine Methylgruppe substituiert ist. Wir haben daher unter vergleichbaren Bedingungen Benzol mit 2-Methyl-hepten-(1) alkyliert, die Produkte destilliert, gaschromatographisch analysiert und mit allen möglichen synthet. 2-Methyl-phenylheptanen verglichen. Von diesen waren die Isomeren mit der Phenylgruppe in 1-, 4- und 5-Stellung noch nicht beschrieben.

Darstellung der isomeren 2-Methyl-phenylheptane

Aus 2-Methyl-önanthsäurechlorid bzw. 6-Methyl-önanthsäurechlorid wurden nach Schmidt, Hopp und Schoeller⁴⁾ durch Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid α -Methyl-önanthophenon sowie ϵ -Methyl-önanthophenon hergestellt und nach Wolff-Kishner⁵⁾ zu 2-Methyl-1-phenyl-heptan bzw. 2-Methyl-7-phenyl-heptan reduziert.

Die Synthese des 2-Methyl-2-phenyl-heptans erfolgte in Anlehnung an Lynck und McCall⁶⁾ durch Umsetzung von α -Phenyl-isopropylkalium mit n-Amylbromid.

¹⁾ D. Braun, Dissertat., Univ. Leipzig 1965.

²⁾ F. Asinger, G. Geiseler und W. Beetz, Chem. Ber. **92**, 755 (1959).

³⁾ G. Geiseler, P. Herrmann und G. Kürzel, Chem. Ber. **98**, 1695 (1965).

⁴⁾ A. W. Schmidt, G. Hopp und V. Schoeller, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1893 (1939).

⁵⁾ Wolff-Kishner und D. Todd, Org. Reactions **4**, 91 (1949).

⁶⁾ E. R. Lynck und E. B. McCall, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1254.

Zur Darstellung der in 3-, 4- und 5-Stellung phenylsubstituierter Verbindungen wurden aus Phenylketon und Alkylmagnesiumbromid die tertiären Alkohole bereitet und aus diesen durch Dehydratisierung mit Schwefelsäure und anschließende Hydrierung des entstandenen Olefins über Raney-Nickel die zugehörigen Methylphenylheptane erhalten.

Die Synthese des 2-Methyl-6-phenyl-heptans ging vom 6-Methyl-heptanon-(2) aus. Grignardierung mit Phenylmagnesiumbromid, anschließende Dehydratisierung und nachfolgende Reduktion führten zum 2-Methyl-6-phenyl-heptan.

Sämtliche isomeren Methylphenylheptane wurden durch fraktionierte Kolonnendestillation i. Vak. gereinigt. Sie sind durch die in Tab. 1 aufgeführten physikalischen Daten gekennzeichnet.

Tab. 1. Physikalische Daten der isomeren Methylphenylheptane

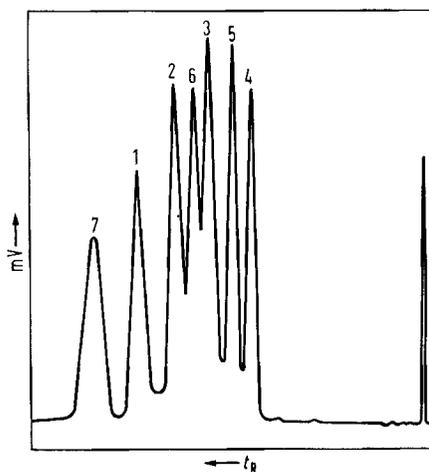
Kohlenwasserstoff	Sdp. ⁷⁵⁵ [°C]	d_4^{20} [g/ccm]	n_D^{20}	Reinheitsgrad in % (gaschromatogr.)
2-Methyl-1-phenyl-heptan	249	0.8607	1.48595	95
2-Methyl-2-phenyl-heptan	245	0.8667	1.48992	95
2-Methyl-3-phenyl-heptan	244	0.8585	1.48486	100
2-Methyl-4-phenyl-heptan	230	0.8575	1.48577	91
2-Methyl-5-phenyl-heptan	235	0.8552	1.48351	100
2-Methyl-6-phenyl-heptan	242	0.8541	1.48300	97
2-Methyl-7-phenyl-heptan	256	0.8558	1.48448	99

Ihre Infrarotspektren sind einander sehr ähnlich. Charakteristische und analytisch verwertbare Banden befinden sich nur im Bereich unterhalb von 700/cm (Tab. 2). Sie sind jedoch von mäßiger bis geringer Intensität und kaum geeignet für die Identifizierung solcher Komponenten, die nur in geringen Mengen vorliegen.

Tab. 2. Charakteristische Infrarotbanden und relative Retentionszeiten der flüssigen Methylphenylheptane

Kohlenwasserstoff	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	t_R
2-Methyl-1-phenyl-heptan	620, 595, 520, 493	1.65
2-Methyl-2-phenyl-heptan	568, 548, 468	1.44
2-Methyl-3-phenyl-heptan	557, 510	1.26
2-Methyl-4-phenyl-heptan	585, 557, 470	1.00
2-Methyl-5-phenyl-heptan	587, 565, 543	1.11
2-Methyl-6-phenyl-heptan	550, 540	1.32
2-Methyl-7-phenyl-heptan	586, 570, 518, 492, 473	1.89

Als geeignet für die Analyse der Alkylierungsgemische erwies sich die Gaschromatographie. Bei Verwendung der im Versuchsteil beschriebenen Säulen ergaben sich die in Tab. 2 aufgeführten relativen Retentionszeiten (Bezugssubstanz 2-Methyl-4-phenyl-heptan). Wie aus der Abbild. zu ersehen ist, lassen sich Gemische aus äquimolaren Anteilen aller Isomeren mit ausreichender Schärfe trennen. Selbst in Gemischen, in denen 80 Vol-% 2-Methyl-2-phenyl-heptan enthalten ist und in denen der restliche Anteil aus den jeweils gleichen Mengen der übrigen Isomeren besteht, sind alle Komponenten eindeutig nachweisbar.



Chromatogramm eines äquimolaren Gemisches aller 2-Methyl-x-phenyl-heptane

Alkylierung des Benzols mit 2-Methyl-hepten-(1)

Die Alkylierung des Benzols erfolgte mit sehr reinem 2-Methyl-hepten-(1)⁷⁾ in Gegenwart von 98- und 100proz. Schwefelsäure wie früher²⁾, und zwar mit 75% Ausbeute. Die gaschromatographische Analyse ergab, daß bei der Alkylierung hauptsächlich 2-Methyl-2-phenyl-heptan gebildet wird. Durch Zusätze an reinen Isomeren ließ sich 2-Methyl-4-phenyl-heptan eindeutig nachweisen und die Gegenwart sehr geringer Mengen von 2-Methyl-3-phenyl-heptan und 2-Methyl-5-phenyl-heptan wahrscheinlich machen. Offensichtlich werden die Peaks der beiden letztgenannten Komponenten und der des 2-Methyl-6-phenyl-heptans von den breiten Peaks des 2-Methyl-2-phenyl-heptans und dem einer Fremdschubstanz — die vermutlich auf ein Dimerisationsprodukt des 2-Methyl-heptens-(1) zurückzuführen ist — nahezu bzw. völlig überdeckt. Unsicher bleibt die Deutung des Peaks, der formal dem 2-Methyl-7-phenyl-heptan zugeordnet werden müßte. Es kann nicht entschieden werden, ob bei dem Alkylierungsvorgang die Regel von *Markownikow* durchbrochen wird — was sehr unwahrscheinlich ist —, oder ob es sich um ein unbekanntes Nebenprodukt handelt.

Aus den Analysen folgt indessen eindeutig, daß unter vergleichbaren Bedingungen bei der Alkylierung mit 2-Methyl-hepten-(1) die simultane Doppelbindungsisomerisierung sehr viel langsamer verläuft als mit Hepten-(1) und wahrscheinlich neben 2-Methyl-2-phenyl-heptan alle übrigen zu erwartenden Isomeren, wenn auch nur in sehr geringen Mengen (<1%), entstehen. Die 1-Protonierung führt zu dem begünstigten tert. Carbonium-Ion, das offenbar sehr schnell unter Alkylierung weiter reagiert. Es kann aber auch durch Eliminierung des 3-Protons leicht in das gleichfalls begünstigte 2-Methyl-hepten-(2) übergehen. Durch dessen Protonierung wird das tert. Carbonium-Ion aber wieder zurückgebildet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung muß also der Übergang von 2-Methyl-hepten-(2) zum 2-Methyl-hepten-(3) sein.

⁷⁾ F. C. Whitmore und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 62, 798 (1940).

Als weitere Bestätigung für die nur geringe Neigung zur Doppelbindungsisomerisierung kann das Verhalten des 2-Methyl-heptens-(1) bei der Sulfierung unter Alkylierungsbedingungen angesehen werden. Würde hierbei ein merklicher Anteil der Doppelbindungsisomerisierung unterliegen, müßten neben den Polymerisationsprodukten Gemische von Heptylsulfaten entstehen und die aus ihnen durch Hydrolyse erhältlichen isomeren Alkohole leicht nachweisbar sein. Da keine Alkohole gefunden wurden und offenbar nur Polymerisationsprodukte entstehen, muß die Polymerisation des 2-Methyl-heptens-(1) sehr viel schneller als die Isomerisierung erfolgen.

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Organischen Abteilung der *Leuna-Werke* durchgeführt; für die Bereitstellung der Mittel danken wir der *Werkleitung*.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der stellungsisomeren 2-Methyl-phenylheptane

a) 2-Methyl-1-phenyl-heptan⁵⁾: 56 g α -Methyl-önanthophenon, 56 g KOH, 43 ccm Hydrazinhydrat (75proz.) und 373 ccm Triglykol wurden zunächst $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 130° erhitzt. Nach destillativer Entfernung des Wassers erhitzte man 4 Stdn. auf 195°. Aufarbeitung: Nach Verdünnen mit 380 ccm Wasser Eingießen in 220 ccm 6*n* HCl bei Eiskühlung; Destillation des gewaschenen und getrockneten Kohlenwasserstoffs i. Vak. über eine 20-cm-Vigreuxkolonne. Ausb. 58%; Sdp.₅ 108°.

$C_{14}H_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.66 H 11.54

b) 2-Methyl-2-phenyl-heptan^{6,8)}: In eine Suspension von 34 g Kalium in 300 ccm absol. Isooctan wurden bei 30° unter Stickstoffspülung 70 g Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther (gelöst in 100 ccm absol. Isooctan) im Verlauf 1 Stde. so eingetropt, daß die Temperatur nicht über 70° anstieg; das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 5 Stdn. auf gleicher Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 35° wurden 80.5 g *n*-Amylbromid in absol. Isooctan zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde vorsichtig mit 250 ccm Wasser hydrolysiert und die mehrfach gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete organische Phase unter einem Rücklaufverhältnis von 1 : 20 über eine 40-cm-Füllkörperkolonne rektifiziert. Ausb. 29%, Sdp.₅ 102°.

c) 2-Methyl-3-phenyl-heptan

2-Methyl-3-phenyl-heptanol-(3): In eine Ätherlösung von *n*-Butylmagnesiumbromid (hergestellt aus 30 g Mg-Spänen und 137 g *n*-Butylbromid) wurden bei 6° unter intensivem Rühren 118 g *Isobutyrophenon* in 150 ccm absol. Äther eingetropt. Nach üblicher Aufarbeitung in 10proz. NH_4Cl -Lösung wurde das rohe Carbinol i. Vak. über eine 40-cm-Kolonne unter einem Rücklaufverhältnis von 1 : 10 rektifiziert. Ausb. 67%, Sdp.₁ 125°; n_D^{20} 1.5033.

2-Methyl-3-phenyl-hepten-(2) 2): 110 g 2-Methyl-3-phenyl-heptanol-(3) und 206 g 60proz. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade unter intensivem Rühren solange erhitzt, bis die organische Phase nicht mehr getrübt war. Nach ihrer Abtrennung von der Säure wurde sie gewaschen, getrocknet und i. Vak. über eine 40-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Ausb. 30%; Sdp.₁₀ 116°.

2-Methyl-3-phenyl-heptan^{2,9)}: 35 g 2-Methyl-3-phenyl-hepten-(2), gelöst in 150 ccm absol. Methanol, wurden in Gegenwart von 26 g aktivem Raney-Nickel über 7 Stdn. bei 20° mit strömendem Wasserstoff reduziert. Darauf folgte Rektifikation i. Vak. über eine 40-cm-Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis 1 : 10. Ausb. 81%, Sdp.₁₀₋₁₁ 113°.

8) K. Ziegler und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **437**, 227, 239, 255 (1924); **473**, 1, 18 (1929).

9) C. Du Pont, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1021 (1936).

d) *2-Methyl-4-phenyl-heptan*: Herstellung wie unter c), ausgehend von *Isovalerophenon* und *n-Propylmagnesiumchlorid*, etwa gleiche Ausbeute, Sdp.₁₂ 106°.

C₁₄H₂₂ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.40 H 11.51

e) *2-Methyl-5-phenyl-heptan*: Herstellung wie unter c), ausgehend von *Propiophenon* und *Isoamylmagnesiumbromid*, etwa gleiche Ausbeute, Sdp.₃ 78–80°.

C₁₄H₂₂ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.55 H 11.61

f) *2-Methyl-6-phenyl-heptan*: Herstellung analog wie unter c), ausgehend von *6-Methyl-heptanon-(2)* und *Phenylmagnesiumbromid*, Ausbeute in entsprechender Höhe, Sdp.₈ 107°.

g) *2-Methyl-7-phenyl-heptan*: Darstellung entsprechend, wie unter a) beschrieben, durch Reduktion von *ε-Methyl-önanthophenon* nach Wolff-Kishner, Ausb. 79%, Sdp.₄ 108°.

2. Darstellung von 2-Methyl-hepten-(1) ⁷⁾

Zu 181 g *Methallylchlorid* in 400 ccm absol. Äther wurde eine aus 53.5 g Mg-Spänen und 274 g *n-Butylbromid* hergestellte ätherische *n-Butylmagnesiumbromid*-Lösung langsam zuge-
tropft. Die Mischung verblieb unter ständigem Rühren etwa 4 Tage bei –5 bis 0°. Nach Hydrolyse mit Eis und Vorfraktionierung wurde über eine 2-m-Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 60 rektifiziert und eine gaschromatographisch reine Substanz erhalten. Ausb. 40%, Sdp.₇₆₀ 119°, n_D^{20} 1.4119 (Lit.¹⁰): Sdp.₇₆₀ 119.22°, n_D^{20} 1.41195).

3. Alkylierung von Benzol mit 2-Methyl-hepten-(1)

Die Alkylierung erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie früher²⁾. Mit Hilfe einer 15-cm-Vigreux-Kolonnen wurde das Alkylierungsprodukt durch Vakuumdestillation bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 10 und 10 Torr in eine größere Zahl von Fraktionen zerlegt. 35% der Gesamtmenge verblieben als Rückstand. Nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen setzt er sich hauptsächlich aus Dialkylverbindungen und aus Polymerisationsprodukten zusammen.

4. Zur Analytik

Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand der Gaschromatograph G CHF 18/2 der Firma W. Giede, Berlin, zur Verfügung. Es wurden Säulen von 6 m Länge und 6 mm lichter Weite verwendet. Als Füllung diente Ton, der mit alkoholischer Kalilauge behandelt und mit 15proz. Sopal imprägniert worden war. Als Schlepplgas diente Wasserstoff (7 l/Stde). Gearbeitet wurde bei 220°.

Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit dem Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma Carl Zeiss, Jena. Die Schichtdicken der als Flüssigkeitsfilme vermessenen Substanzen betragen 8 bzw. 38 μ .

¹⁰⁾ J. P. Schuhmacher und J. P. Wibaut, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 1037 (1953).