

Dieter Hausigk

Polycyclische Kohlenwasserstoffe durch Cycli-Alkylierung, III<sup>1)</sup>

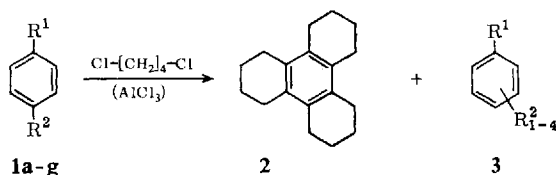
## Notiz über Reaktionen von Mono- und Dialkylbenzolen mit 1.4-Dichlor-butan und Aluminiumchlorid

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

(Eingegangen am 4. September 1969)

Bei der Reaktion von Cyclohexylbenzol (**1d**) mit 1.4-Dichlor-butan und Aluminiumchlorid erhält man nicht, wie es nach der Cycli-Alkylierungsreaktion zu erwarten war<sup>1,2)</sup>, im aromatischen Kern mit dem Cyclohexylrest substituierte Octahydroverbindungen des Phenanthrens und Anthracens. Vielmehr wird der cycloaliphatische Rest abgespalten, und der zurückbleibende Rest des Aromaten reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen 1.4-Dichlor-butan zu symm. Dodecahydrotriphenylen **2**. Aus den methylsubstituierten Benzolen, z. B. Toluol oder Xylol, bilden sich hingegen in geringer Ausbeute die am aromatischen Kern methylierten partiell hydrierten Phenanthren- und Anthracenderivate sowie Monomethyl- und Dimethyl-tetrahydronaphthaline<sup>3)</sup>. Zu im hydrierten Ring substituierten Verbindungen gelangt man durch Anwendung von Methyl- und Dimethyl-1.4-dichlor-butan<sup>4)</sup>.

Andere Alkylseitenketten werden abgespalten und gegen den neuen Substituenten unter Ausbildung hydroaromatischer Ringe ausgetauscht. Gleichzeitig findet noch eine Disproportionierung im Sinne einer Umalkylierung statt. Arbeitet man mit einem Überschuß an 1.4-Dichlor-butan, so ist das Hauptprodukt fast immer symm. Dodecahydrotriphenylen **2**.



R <sup>1</sup> = H	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	R <sup>1</sup> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>g</b>
R <sup>2</sup> =	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	R <sup>2</sup> =	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Die Ausbeute an **2** ist abhängig von der Menge des eingesetzten Aluminiumchlorids. Sie nimmt mit zunehmender Menge der Lewis-Säure auf Grund der stärkeren Spaltwirkung auf die Zwischenprodukte ab. Die Reaktion von **1f** führt nur in geringen Mengen zu **2**; hauptsächlich werden harzartige Produkte gebildet. Dies liegt daran, daß Dodecylbenzol durch die lange Seitenkette nicht mehr ohne weiteres elektrophilen Substitutionen zugänglich ist. Die Cycli-Alkylierung mit gleichzeitiger Spaltung verläuft bei Dialkylaromaten wie **1g** ebenfalls glatt und gibt als Hauptprodukt **2**. Bei allen eingesetzten Verbindungen **1a–g** ist wohl Benzol bzw. das durch Spaltung entstandene Phenylzwischenprodukt die Ausgangssubstanz zur Bildung von **2**. Der Reaktionsablauf wurde an Hand der abgespaltenen Bruch-

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: D. Hausigk, Chem. Ber. 101, 473 (1968).

<sup>2)</sup> D. Hausigk und G. Kölling, Chem. Ber. 101, 469 (1968).

<sup>3)</sup> W. Reppé und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 596, 134 (1955).

<sup>4)</sup> D. Hausigk, Tetrahedron Letters [London] 1969, in Vorbereitung.

stücke untersucht. Als geeignete Verbindung bietet sich Diphenylmethan (**1e**) an, da in diesem Fall die Bruchstücke relativ wenig flüchtig sind und sich somit leicht identifizieren lassen. Bei der Reaktion von **1e** mit überschüssigem 1,4-Dichlor-butan und Aluminiumchlorid erhält man in 64proz. Ausbeute **2**; außerdem neben nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen in geringer Menge *Benzol*, *Toluol*, *Benzylchlorid*, *Benzylalkohol*, *Tetralin*, *symm. Octahydrophenanthren* und *-anthracen* sowie *1,4-Diphenyl-butan*. Das Vorhandensein von Toluol bestätigt die geringe Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung mit 1,4-Dichlorbutan<sup>1,5)</sup>. Benzylchlorid ist das Hauptprodukt; seine Bildung ist durch die Reaktion des Benzyl-Kations mit vorhandenen Chlor-Ionen leicht erklärlich. Benzylalkohol ist ohne Zweifel ein Sekundärprodukt durch die Aufarbeitung mit Wasser. Die teilhydrierten Naphthalin-, Phenanthren- und Anthracenverbindungen sind die Zwischenstufen der Cycli-Alkylierung von Benzol zu **2**. Als lineares Alkylierungsprodukt entsteht in Spuren 1,4-Diphenyl-butan, dessen Bildung energetisch nicht begünstigt ist.

Der größte Teil wird also als Toluol und Benzylchlorid abgespalten. Die Kohlenwasserstoffe und noch mehr deren Halogenverbindungen wurden bei den Reaktionen mit anderen Alkyliaromaten ebenfalls nachgewiesen. Gleichzeitig entstehen bei allen Umsetzungen Polyalkylbenzole verschiedenen Substitutionsgrades, der sich durch den räumlichen Aufbau des Substituenten ergibt. IR-Spektroskopisch konnten di- bis pentasubstituierte Alkybenzole nachgewiesen werden. Hexasubstituierte Benzolderivate wurden nicht gefunden.

Die intermolekulare Wanderung der Alkylgruppen geschieht bei diesen Reaktionen wahrscheinlich nicht nur über die freien Alkylcarbonium-Ionen<sup>6)</sup>; denn sonst müßte bei der Reaktion von **1a**—**c** und **1g** die Ausbeute an **2** wesentlich höher sein, da die abgespaltenen Bruchstücke wegen ihrer leichten Flüchtigkeit aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Es muß also noch ein anderer Mechanismus ablaufen, bei dem die wandernde Gruppe kein freies Ion wird, sondern zunächst eine Teilbindung mit einem anderen aromatischen Kohlenwasserstoff eingeht<sup>7,8)</sup>. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um den Übergang von einem  $\sigma$ -Komplex zu einem lokalisierten  $\pi$ -Komplex und eine anschließende  $S_N2$ -Reaktion des  $\sigma$ -Komplexes mit einem freien Aromaten<sup>9)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Für gaschromatographische Arbeiten wurde ein Gerät der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5750, mit einem FID benutzt. 2-m-Säule, 3 mm Durchmesser, gefüllt mit 10% Silikongummi auf Diatoport S (60–80 mesh), Trägergas Helium.

### 1.2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12-Dodecahydro-triphenylen (**2**)

In a—e) und g) werden jeweils die gleichen Mengen Dichlorbutan und  $AlCl_3$  eingesetzt.

a) Aus *Äthylbenzol* (**1a**): 53 g (0,5 Mol) **1a** und 190 g (1,5 Mol) *1,4-Dichlor-butan* wurden bei Raumtemp. portionsweise mit insgesamt 20 g (0,15 Mol) wasserfreiem *Aluminiumchlorid* versetzt und nach beendeter Zugabe noch 45 Min. auf 70° erwärmt. Die aus dem aufgesetzten Rückflußkühler entweichenden Reaktionsgase werden in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Tiefkühlfalle kondensiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungs-

<sup>5)</sup> K. M. Shadmanov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **4**, 40 (1959), C. A. **54**, 10980 (1960).

<sup>6)</sup> R. L. Burwell und A. D. Shields, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2766 (1955).

<sup>7)</sup> D. A. McCaulay und A. P. Lien, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2411 (1953).

<sup>8)</sup> H. C. Brown und C. R. Smoot, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2176 (1956).

<sup>9)</sup> H. Jungk, C. R. Smoot und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2185 (1956).

mittels wird die Festsubstanz abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert: 66 g (55%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 231° (Lit.<sup>10</sup>): 232–233°).

Die flüssige Phase wird i. Vak. fraktioniert und IR-spektroskopisch untersucht.

Aus der Kühlfalle erhält man nach einer Tieftemperaturdestillation 9 g Äthylchlorid.

Die Verkleinerung des Molverhältnisses Äthylbenzol : Aluminiumchlorid (1 : 0.5; 1 : 0.75; 1 : 1) gibt fallende Ausbeuten an **2** (53%; 40%; 36%).

b) Aus 60 g (0.5 Mol) *Cumol* (**1b**), Ausb. 76 g (63%) **2**; daneben 16 g *Isopropylchlorid*.

c) Aus 67 g (0.5 Mol) *tert.-Butylbenzol* (**1c**), Ausb. 58 g (48%) **2**, sowie *Isobutan* und *tert.-Butylchlorid*.

d) Aus 80 g (0.5 Mol) *Cyclohexylbenzol* (**1d**), Ausb. 80 g (67%) **2**.

e) Aus 84 g (0.5 Mol) *Diphenylmethan* (**1e**), Ausb. 77 g (64%) **2**. Die gaschromatographische Analyse der Zersetzungsprodukte zeigt neben unveränderten Ausgangsprodukten und **2** folgende Verbindungen: *Benzol*, *Toluol*, *Benzylchlorid*, *Benzylalkohol*, *1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin*, *symm. Octahydro-phenanthren* und *-anthracen* sowie *1.4-Diphenyl-butan*.

f) 24.6 g (0.1 Mol) *Dodecylbenzol* (**1f**) und 38 g (0.3 Mol) *1.4-Dichlor-butan* ergeben mit 4 g (0.03 Mol)  $AlCl_3$  960 mg (4%) **2**. Der Rückstand ist harzartig.

g) Aus 81 g (0.5 Mol) *1.4-Diisopropyl-benzol* (**1g**), Ausb. 72 g (60%) **2**; daneben 30 g *Isopropylchlorid*.

*Triphenylen*: Durch Dehydrierung der jeweils gewonnenen Verbindung **2** mit 5proz. *Pd/C* bei 300°. Verfilzte farblose Nadeln vom Schmp. 197° (aus Benzol) (Lit.<sup>11</sup>): 197°. Das UV-Spektrum stimmt mit den Literaturwerten überein<sup>12</sup>).

<sup>10</sup>) C. Mannich, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 153 (1907).

<sup>11</sup>) C. Mannich, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 159 (1907).

<sup>12</sup>) E. Clar, Spectrochim. Acta **4**, 119 (1950).