

Zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution  
und oberflächenaktiven Eigenschaften von Alkylarylsulfonaten. I

**Darstellung der (1-7)-Phenyl-n-tetradecane,  
der (2-7)-Benzyl-n-tridecane und der isomeren  
p-Di-n-alkylbenzole mit insgesamt 14 C-Atomen  
in den Seitenketten**

VON FRIEDRICH ASINGER, WERNER BERGER<sup>1)</sup>, EGON FANGHÄNEL<sup>1)</sup> und  
KLAUS R. MÜLLER<sup>1)</sup>

**Inhaltsübersicht**

Es wird über die Herstellung von Alkylbenzolen mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten berichtet. Sie umfassen 3 Gruppen, nämlich die (1-7)-Phenyl-n-tetradecane, (2-7)-Benzyl-n-tridecane und die theoretisch möglichen p-Di-n-alkylbenzole.

Die (2-7)-Phenyltetradecane wurden durch Umsetzung des jeweils passenden n-Alkylphenylketons mit der entsprechenden GRIGNARD-Verbindung zum Carbinol, Dehydratisierung dieses mit Phosphorsäure und katalytische Hydrierung des dabei entstehenden Gemisches bindungsisomerer Olefine hergestellt. Das 1-Phenyltetradecan ließ sich sowohl durch Reduktion des n-Tridecyl-phenylketons nach dem Verfahren von HUANG-MINLON als auch durch WURTZ-FITTIG-Synthese gewinnen.

Die (2-7)-Benzyltridecane waren aus den entsprechenden  $\omega,\omega$ -Dialkylacetophenonen durch katalytische Hydrierung zu den Carbinolen, Wasserabspaltung und erneute Hydrierung zugänglich. Für die Herstellung der Dialkylacetophenone wurden zwei unabhängige Synthesewege beschritten.

Die p-Di-n-alkylbenzole konnten durch Reduktion der verschiedenen n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketone nach HUANG-MINLON und diese Ketone durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der n-Alkylbenzole mit dem entsprechenden Säurechlorid hergestellt werden.

---

Um die Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Konstitution und oberflächenaktiven Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten gleicher Molekülgröße zu erweitern, wurde eine größere Anzahl reiner definierter Alkyl-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertationen Technische Universität Dresden 1962: W. BERGER, (1-7)-Phenyl-n-tetradecane; E. FANGHÄNEL, p-Di-n-alkylbenzole, und K. R. MÜLLER, (2-7)-Benzyl-n-tridecane.

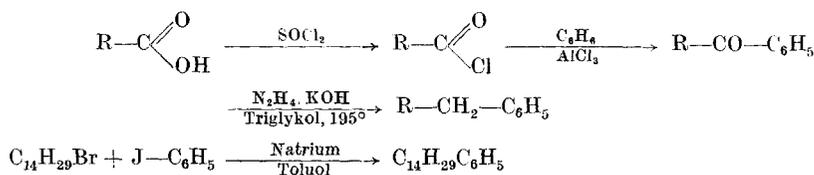
benzolsulfonate mit jeweils insgesamt 14 C-Atomen im Alkylteil dargestellt und geprüft. In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung der als Ausgangsprodukte für die Sulfonate benötigten Alkylbenzole beschrieben. In weiteren Mitteilungen werden wir über die Sulfonierung dieser Kohlenwasserstoffe und ihre grenzflächenaktiven Eigenschaften berichten und schließlich eine ausführliche Diskussion unserer Ergebnisse im Zusammenhang mit bereits vorliegenden Literaturangaben folgen lassen.

Die untersuchten Alkylbenzolsulfonate unterscheiden sich in ihrem molekularen Aufbau nur wenig, und es war demzufolge von vornherein zu erwarten, daß die einzelnen Verbindungen in ihren Eigenschaften ebenfalls nur wenig verschieden sein würden.

Um die geringen Unterschiede dennoch unverfälscht und mehr oder weniger quantitativ bestimmen zu können, mußten die zu untersuchenden Sulfonate und damit auch die Alkylbenzole in hoher Reinheit dargestellt werden. Es war dabei notwendig, in jedem Falle sehr reine Ausgangsmaterialien einzusetzen und wenn möglich, nur solche Synthesewege zu beschreiten, die einen eindeutigen Verlauf nehmen. Darüber hinaus wurden stets nur solche Fraktionen von Zwischenprodukten weiter verarbeitet, deren Reinheit und Identität durch entsprechende Konstanz der physikalischen Eigenschaften bzw. durch unabhängige Synthesen gesichert war.

### 1. Darstellung der n-Alkylbenzole

Die n-Alkylbenzole wurden durch HUANG-MINLON-Reduktion<sup>2-9)</sup> der n-Alkyl-phenyl-ketone und das 1-Phenyl-n-tetradecan zusätzlich durch WURTZ-FITTING-Synthese<sup>3)5)</sup> aus Tridecylbromid und Jodbenzol dargestellt:



<sup>2)</sup> HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

<sup>3)</sup> W. GRIESS, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **57**, 24, 168, 236 (1955).

<sup>4)</sup> R. G. PAQUETTE, E. C. LINGAFELTER u. H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **65**, 686 (1943).

<sup>5)</sup> H. GILMAN u. R. N. MEALS, J. org. Chemistry **8**, 126 (1943).

<sup>6)</sup> F. W. GRAY, J. E. GERECHT u. I. J. KREMS, J. org. Chemistry **20**, 511 (1955); **26**, 209 (1961).

<sup>7)</sup> H. KÖLBEL u. P. KÜHN, Angew. Chem. **71**, 211 (1959).

<sup>8)</sup> P. KÜHN, Dissertation TU Berlin 1956.

<sup>9)</sup> F. ASINGER, G. GEISELER u. W. BETTZ, Chem. Ber. **92**, 755 (1959).

Die Reduktion der n-Alkyl-phenyl-ketone verläuft eindeutig und mit hohen Ausbeuten (80–85%). Die physikalischen Konstanten der erhaltenen Kohlenwasserstoffe stimmen gut mit Literaturwerten überein (s. Tab. 1).

Bei der Synthese nach WURTZ-FITTING ließ sich die Ausbeute an Alkylbenzol auf 40% erhöhen, wenn wir an Stelle von Natriumstückchen eine im Ultra-Turrax-Rührer<sup>10)</sup> hergestellte Natrium-Emulsion einsetzten. Die bei dieser Umsetzung entstehenden Nebenprodukte (C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>, Diphenyl) konnten durch rektifizierende Destillation und durch Ausfrieren aus absolutem Methanol bei – 20° abgetrennt werden.

Tabelle 1  
Physikalische Konstanten der n-Alkylbenzole

Alkylbenzol	Sdp. °C/mm	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		
		gef.	Lit.-Werte	(Zitat)
n-Propylbenzol	38–39/8	1,4922	1,4922	11)
n-Butylbenzol	56–57/8	1,4900	1,4899	11)
n-Amylbenzol	73–74/8	1,4885	1,4887	11)
n-Hexylbenzol	90/8	1,4871	1,4868	11)
n-Heptylbenzol	105/8	1,4858	1,4860	11)
n-Octylbenzol	120/8	1,4848	1,4851	11)
n-Nonylbenzol	136/8	1,4841	1,4838	12)
n-Decylbenzol	148/8	1,4834	1,4832	13)
n-Undecylbenzol	160/8	1,4828	1,4824	14)
n-Dodecylbenzol	176/8	1,4822	1,4822	11)
n-Tetradecylbenzol	203–4/12	1,4815	1,4814	11)
	(Schmp. + 8,7)			
n-Tetradecylbenzol (WURTZ-FITTING)	203–4/12 (Schmp. + 8,5)	1,4815		

## 2. Darstellung der (2-7)-Phenyl-n-tetradecane

Die  $\alpha$ -verzweigten Tetradecylbenzole synthetisierten wir auf folgendem Wege<sup>5) 6) 15) 16) 17)</sup>:

<sup>10)</sup> Hersteller Janke und Kunkel KG, Stauffen/Br.

<sup>11)</sup> A. W. SCHMIDT, G. HOPP u. U. SCHOELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1893 (1939).

<sup>12)</sup> H. TODA u. Y. KOSAKA, J. chem. Soc. Japan, ind. chem. Sect. **53**, 89 (1950).

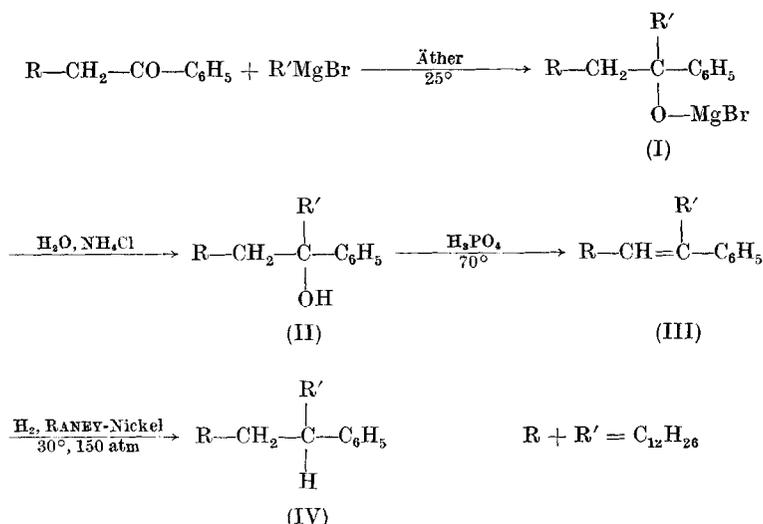
<sup>13)</sup> D. L. CAMIN, A. F. FORZIATI u. F. D. ROSSINI, J. physic. Chem. **58**, 440 (1954).

<sup>14)</sup> A. A. MORTON, J. B. DAVIDSON u. K. J. BEST, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2239 (1942).

<sup>15)</sup> J. J. TJEKEMA, B. PAULIS u. H. W. HUIJSER, 5. Welt-Erdölkongreß 1959, New York, Sect. IV, Paper 21.

<sup>16)</sup> A. W. SCHMIDT u. A. GROSSER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 829 (1942).

<sup>17)</sup> F. N. BAUMGARTNER, Ind. Engng. Chem. **46**, 1349 (1954).



Die Hydrolyse von (I) wurde bei 0–5 °C mit einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung ausgeführt, um eine Dehydratisierung von (II) zu verhindern. Die als Nebenprodukte entstehenden Paraffinkohlenwasserstoffe trennten wir, wie oben beschrieben, ab.

Eine Charakterisierung der tertiären Alkohole durch Derivate war nicht möglich, da beim Versuch deren Herstellung, wie z. B. der 3,5-Dinitrobenzoesäureester oder der N-Phenylurethane, stets Dehydratisierung zum Olefin eintrat. Die Wasserabspaltung aus den tertiären Alkoholen mit Phosphorsäure und die katalytische Hydrierung der Olefine zu den entsprechenden Phenyl-n-tetradecanen verlief unter den angeführten Reaktionsbedingungen ohne Schwierigkeiten<sup>16)</sup>.

Zum Strukturbeweis der (2–7)-Phenyl-n-tetradecane stellten wir die (2–7)-Phenyl-n-tetradecanole-(2–7) auf zwei unabhängigen Synthesewegen dar. Die physikalischen Konstanten der erhaltenen Alkohole stimmen gut überein (siehe Tab. 2).

Die Infrarotspektren der (1–7)-Phenyl-n-tetradecane zeigen die für monosubstituierte Benzole typischen Banden und lassen keine Verunreinigungen erkennen.

Zur weiteren Prüfung der Kohlenwasserstoffe auf Einheitlichkeit benutzten wir darüber hinaus die Adsorptionschromatographie an Silicagel. Auf eine 150 cm lange Säule wurden 10–15 g des Alkylbenzols aufgegeben und mit Hexan entwickelt und eluiert. Von den etwa 20 aufgefangenen Fraktionen zeigten im allgemeinen nur die ersten 3–5 geringfügig tiefere Brechungsindices als die restlichen Fraktionen konstanter Lichtbrechung.

Tabelle 2  
Syntheseweg, physikalische Konstanten und Elementaranalysen der (2-7)-Phenyl-n-tetradecanole-(2-7)

Carbinol $C_{20}H_{34}O$ (290,5)	Keton	Alkylhalogenid	Sdp. °C/ 0,01 mm	$n_D^{20}$	% C ber. 82,76	% H ber. 11,72
2-Phenyl-n-tetradecanol-(2)	Methylphenylketon Dodecylphenylketon	Dodecylbromid Methyljodid	137-139 136-139	1,4918 1,4919	82,51 —	11,85 —
3-Phenyl-n-tetradecanol-(3)	Äthylphenylketon Undecylphenylketon	Undecylbromid Äthyljodid	136-138 136-138	1,4921 1,4920	82,77 —	11,85 —
4-Phenyl-n-tetradecanol-(4)	Propylphenylketon Decylphenylketon	Decylbromid Propylbromid	135-136 134-136	1,4923 1,4923	82,63 —	11,67 —
5-Phenyl-n-tetradecanol-(5)	Butylphenylketon Nonylphenylketon	Nonylbromid Butylbromid	134-136 134-136	1,4925 1,4927	82,81 —	12,0 —
6-Phenyl-n-tetradecanol-(6)	Amylphenylketon Octylphenylketon	Octylbromid Amylbromid	131-133 132-133	1,4925 1,4925	83,02 —	11,94 —
7-Phenyl-n-tetradecanol-(7)	Hexylphenylketon Heptylphenylketon	Heptylbromid Hexylbromid	129-130 129-130	1,4921 1,4928	82,82 —	11,85 —

Tabelle 3

Physikalische Konstanten und Elementaranalysen der (2–7)-Phenyl-n-tetradecene

Phenyl-n-tetradecen $C_{20}H_{32}$ (272,5)	Sdp. °C	$n_D^{20}$	% C ber. 88,25	% H ber. 11,75
2-Phenyl-n-tetradecen	198	1,5005	88,0	11,94
3-Phenyl-n-tetradecen	192	1,4999	88,33	11,86
4-Phenyl-n-tetradecen	186	1,5006	88,32	11,78
5-Phenyl-n-tetradecen	184	1,4996	88,38	11,76
6-Phenyl-n-tetradecen	182	1,4992	88,31	11,76
7-Phenyl-n-tetradecen	181	1,4990	88,26	11,51

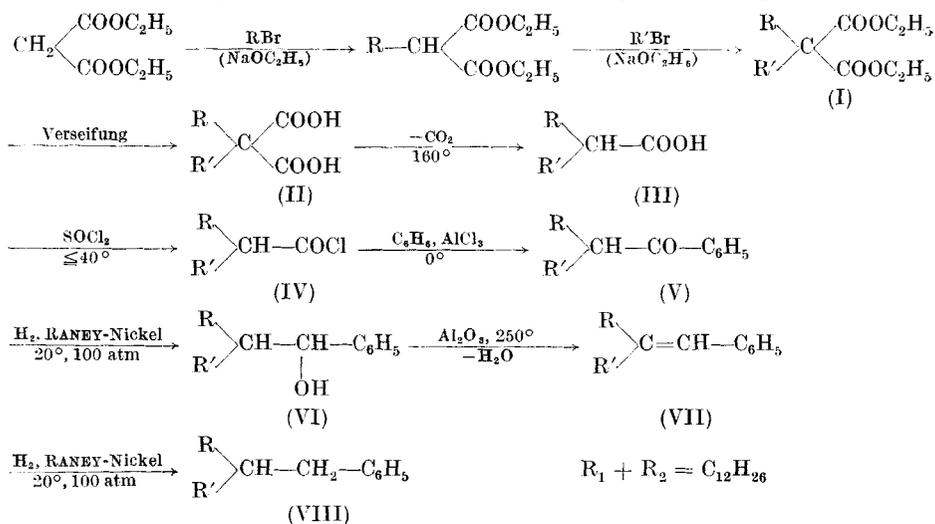
Tabelle 4

Physikalische Konstanten und Elementaranalysen der (1–7)-Phenyl-n-tetradecane

Phenyl-n-tetradecan $C_{26}H_{34}$ (274,5)	Sdp. °C/ 12 mm	$n_D^{20}$	Schmp. °C	% C ber. 87,51	% H ber. 12,49
1-Phenyl-n-tetradecan	203–204	1,4815	+ 8,7	87,73	12,50
2-Phenyl-n-tetradecan	197–198	1,4810	– 1,5	87,47	12,56
3-Phenyl-n-tetradecan	193–194	1,4815	– 3,0	87,57	12,29
4-Phenyl-n-tetradecan	191–192	1,4818	– 4,0	87,70	12,24
5-Phenyl-n-tetradecan	188–189	1,4820	– 5,1	87,67	12,42
6-Phenyl-n-tetradecan	186–187	1,4821	– 6,2	87,56	12,27
7-Phenyl-n-tetradecan	184–185	1,4823	– 7,2	87,40	12,28

### 3. Darstellung der (2–7)-Benzyl-n-tridecane

Die  $\beta$ -verzweigten Alkylbenzole wurden auf folgendem Weg erhalten:



Die Eigenschaften der nach Literaturangaben<sup>18-23</sup>) dargestellten Dialkyl-essigsäuren (III), ihrer Vorprodukte und Derivate sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Die Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten ist gut<sup>24</sup>).

Die Schmelzpunkte der dargestellten Dialkylmalonsäuren und Dialkyl-essigsäuren werden mit Ausnahme der Methyl-undecylessigsäure erstmalig mitgeteilt.

Tabelle 5

Physikalische Konstanten und Elementaranalysen der Dialkylmalonsäure-diäthylester

Dialkylmalonester C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> (328,5)	Sdp. °C/ mm	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	% C ber. 69,47	% H ber. 11,05
Methyl-undecyl-malonester	191/9	1,4396	69,77	11,32
Äthyl-decyl-malonester	198/14	1,4403	69,59	11,27
Propyl-nonyl-malonester	195/14	1,4400	69,43	11,06
Butyl-octyl-malonester	181/10	1,4398	69,40	11,21
Amyl-heptyl-malonester	176/8	1,4394	69,25	11,08
Dihexyl-malonester	174/8	1,4394	69,46	10,90

Das durch Titration der Dialkylelessigsäuren mit 0,2 molarer methanolischer Natronlauge in wasserhaltigem Methanol als Lösungsmittel ermittelte Äquivalentgewicht wich höchstens  $\pm 0,5\%$  vom theoretischen Wert ab.

Wurden die Dialkylelessigsäuren unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt, erstarrten sie zunächst zu einem sehr unscharf schmelzenden Kristallinat, dessen Schmelzpunkt stetig anstieg, bis nach einiger Zeit ein gut reproduzierbarer Höchstwert erreicht wurde und das Schmelzintervall nur noch wenige Zehntel Grad betrug. Diese Erscheinung ist besonders bei den stärker verzweigten Dialkylelessigsäuren ausgeprägt. Vergleiche dazu auch<sup>20</sup>).

<sup>18</sup>) H. HENECKA in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., Bd. 8, S. 600 (1952).

<sup>19</sup>) G. WEITZEL u. J. WOJAHN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 220 (1959); **287**, 65 (1951).

<sup>20</sup>) F. L. BREUSCH u. E. ULUSOY, Chem. Ber. **86**, 688 (1953); A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. (4), **2**, 168, 293 (1955).

<sup>21</sup>) F. ASINGER u. D. BOCHNIA, J. prakt. Chem. (4), **13**, 1 (1961).

<sup>22</sup>) E. CHARGAFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 745 (1932).

<sup>23</sup>) R. ADAMS, W. M. STANLEY u. H. A. STEARNS, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1477 (1928); R. ADAMS, W. M. STANLEY, S. G. FORD u. W. R. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2937 (1927).

<sup>24</sup>) Auf die Wiedergabe der großen Zahl Literaturwerte in den Tabellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Sie sind in der Dissertation von K. R. MÜLLER zusammengestellt.

Tabelle 6  
Physikalische Konstanten, Derivate und Elementaranalysen der Dialkylmalonsäuren, Schmelzpunkte der Dialkylmalonsäuren

Disubstit. Malonsäure $C_{15}H_{28}O_4$ (272,4)	Schmp. °C <sup>+</sup> )	Dialkyllessig- säure $C_{14}H_{28}O_2$ (228,4)	Sdp. °C/mm	$n_D^{20}$	Schmp. °C	% C ber. 73,63	% H ber. 12,36	Schmp. °C d. Amids	Schmp. °C d. Anilids
Methyl-unde- cyl-malonsäure	89	$\alpha$ -Methyltri- decansäure	134/0,25	1,4442 <sup>++</sup> )	32	73,49	12,26	93,5	79
Äthyl-decyl- malonsäure	82–82,5	$\alpha$ -Äthyl- laurinsäure	130/0,15	1,4434	11	73,42	12,56	110	70
Propyl-nonyl- malonsäure	86	$\alpha$ -Propyl-un- decansäure	140/0,7	1,4432	6,5–7	73,54	12,50	105	70
Butyl-octyl- malonsäure	116,5–117	$\alpha$ -Butyl- caprinsäure	132/0,2	1,4431	–1	73,69	12,40	108	70
Amyl-heptyl- malonsäure	84,5–85	$\alpha$ -Amyl-pe- largonensäure	128/0,2	1,4429	3,5	73,88	12,10	104–104,5	75–75,5
Dihexyl- malonsäure	112–112,5	$\alpha$ -Hexyl- caprinsäure	120/0,1	1,4428	13	73,34	12,49	123	96

<sup>+</sup>) Mehrfach umkristallisierte Proben. Die Schmelzpunkte der zur Decarboxylierung verwendeten Produkte lagen im allgemeinen um 0,5–1° tiefer.

<sup>++</sup>) Unterkühlte Schmelze.

Tabelle 7

Physikalische Konstanten der Dialkylacetylchloride  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ CH-CO-Cl \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$  und der  $\omega, \omega'$ -Dialkylacetophenone  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ CH-CO- \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$   
 $R_1 \begin{matrix} \diagup \\ CH_2-CO-C_6H_5 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ , Elementaranalysen und Schmelzpunkte der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNPH) der  $\omega, \omega'$ -Dialkylacetophenone

$R_1/R_2$	Dialkylacetylchloride $C_{14}H_{27}OCl$ (246,8)		Dialkylacetophenone $C_{20}H_{32}O$ (288,5)		% C ber. 83,27	% H ber. 11,18	Schmp. °C DNPH*)		
	Sdp. °C/ mm	Schmp. °C	$n_D^{20}$	Sdp. °C/ mm				Schmp. °C	
Methyl-/Undecyl-	155/10	-31,5 bis -31,0	1,4478	203/8	-6	1,4930	83,27	11,38	87,5-88,5
Äthyl-/Decyl-	144/8	-42,5 bis -42	1,4478	201/9	-9,5 bis -9	1,4938	83,27	11,18	54-55
Propyl-/Nonyl-	142/8	-	1,4473	198/9	-	1,4936	83,44	11,40	65,5-66,5
Butyl-/Octyl-	147/10	-	1,4471	205/12	-	1,4938	83,53	11,30	50-51
Amyl-/Heptyl-	141/9	-	1,4469	194/8	-	1,4933	83,27	11,18	56-59
Hexyl-/Hexyl-	140/9	-	1,4468	192/8	-	1,4932	83,55	11,05	65-66

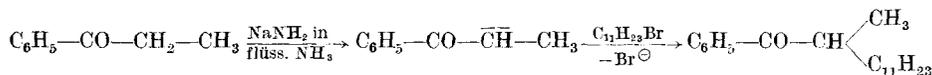
\*) Mischschmelzpunkt der DNPH der 3- und 6-Tridecyl-phenyl-ketone 38-45°, der 4- und 7-Tridecylphenyl-ketone 48-58°.

Die Dialkyllessigsäuren lassen sich mit Thionylchlorid sehr leicht in ihre Säurechloride (IV) überführen. In frisch destilliertem Zustand sind dies wasserklare, geruchlose Flüssigkeiten. Ihre Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu den (2-7)-Tridecyl-phenylketonen (V) verlief im Gegensatz zu Literaturangaben<sup>25)</sup> völlig glatt, wenn praktisch ohne Katalysatorüberschuß und bei möglichst tiefen Temperaturen (0-3 °C) gearbeitet wurde. Andernfalls bildete sich ein merklicher höhersiedender Rückstand. Tab. 7 enthält die Eigenschaften der dargestellten Dialkylacetylchloride und der sich daraus ableitenden Ketone. Von den Dialkylacetylchloriden sind das Äthyl-decyl- und das Amylheptyl-acetylchlorid bereits aus der Literatur bekannt<sup>3)25)</sup> und durch ihre Siedepunkte charakterisiert. Bei den Ketonen sind uns Angaben nur über das 6-Tridecylphenylketon zugänglich gewesen<sup>3)</sup>.

Die Ketone neigen stark zur Unterkühlung und kristallisieren auch sehr langsam. Die Überführung in die Dinitrophenylhydrazone nach<sup>26)</sup> gelingt mit zunehmendem Verzweigungsgrad immer schwerer. So war bei dem 7-Tridecyl-phenylketon erst nach mehrstündigem Kochen eine teilweise Kondensation mit dem Dinitrophenylhydrazin erfolgt, während sich das Derivat des 2-Tridecyl-phenylketons wie üblich beinahe momentan und in hoher Ausbeute bildete.

Offenbar ist die Reaktion mit steigender Verzweigung der Kohlenstoffkette zunehmend sterisch gehindert.

Als unabhängiger Strukturbeweis für die nach FRIEDEL-CRAFTS erhaltenen Ketone und zur Beurteilung ihrer Reinheit diene folgende Synthese des 2-Tridecyl-phenylketons:



Der Vergleich des so erhaltenen Präparats mit dem nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellten Keton (siehe Tab. 8) zeigt eine so weitgehende Übereinstimmung, daß beide Verbindungen identisch sein und darüber hinaus in hoher Reinheit vorliegen müssen. Erhärtet wird diese Aussage durch die vollständige Identität der IR-Spektren.

Es war nicht zu erwarten, daß sich die Ketone nach CLEMMENSEN zu Kohlenwasserstoffen hoher Reinheit reduzieren lassen würden. Es ist bekannt, daß bei dieser Methode häufig in beträchtlichem Ausmaß Nebenpro-

<sup>25)</sup> N. P. BUU-HOI u. P. CAGNIANT, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 689 (1943).

<sup>26)</sup> F. WILD, Characterisation of Organic Compounds, University Press, Cambridge 1948.

Tabelle 8

Vergleich der Eigenschaften von 2-Tridecyl-phenyl-keton, synthetisiert durch FRIEDEL-CRAFTS -Acylierung bzw. durch Alkylierung von Propiophenon mit Undecylbromid

2-Tridecylphenylketon $C_{20}H_{32}O$ (288,5)	Sdp. °C/ mm	Schmp. °C	$n_D^{20}$	% C ber. 83,27	% H ber. 11,18
Nach FRIEDEL-CRAFTS (vgl. Tab. 7)	203/8 211/10	- 6	1,4930	83,27	11,38
Durch Alkylierung	215/12	- 6	1,4932	83,12	11,24

Mischschmelzpunkt: - 6

dukte gebildet werden und oft ein großer Teil der Carbonylverbindung unverändert zurückbleibt<sup>11)</sup> 27-29).

Die bewährte Methode nach HUANG-MINLON (siehe S. 154), die uns zur Darstellung der n-Alkylbenzole aus den n-Alkylphenylketonen ausgezeichnete Dienste geleistet hatte, ließ sich zur Darstellung der (2-7)-Benzyltridecane aus den entsprechenden Ketonen ebenfalls nicht allgemein anwenden. So ergab zwar die Reduktion des 2-Tridecyl-phenyl-ketons nach HUANG-MINLON glatt den Kohlenwasserstoff in hoher Reinheit und frei von nicht umgesetztem Keton, wie das IR-Spektrum beweist; jedoch scheiterten Versuche, z. B. das 5-Tridecyl-phenyl-keton in der gleichen Weise zur Reaktion zu bringen. Die verschiedensten Variationen der Arbeitsvorschrift ergaben stets nur einen kleinen Umsatz und das Reaktionsprodukt bestand noch zu einem großen Prozentsatz aus dem Keton. In der bereits bei der Bildung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone beobachteten sterischen Hinderung der Additionsreaktion an die Carbonylgruppe mit zunehmendem Verzweigungsgrad der Ketone dürfte auch hier der Grund zu suchen sein. Wir wählten daher zur Überführung der Ketone in die Alkylbenzole den in der Formelübersicht (vgl. Seite 158) bereits dargelegten Weg. Die Hydrierungsprodukte der Ketone enthielten kleine Mengen des Kohlenwasserstoffs, die jedoch infolge der beträchtlichen Siedepunktsunterschiede zwischen den Carbinolen und den Alkylbenzolen bei der Destillation in den ersten Fraktionen übergingen. Die in Tab. 9 angegebenen Konstanten der Carbinole sind die der reinen Produkte. Es sind sehr viskose Flüssigkeiten mit außerordentlichen Kristallisationshemmungen. Nur den ersten Vertreter der verzweigungsisomeren Reihe konnten wir zum Erstarren bringen. Sie sind sämtlich in der Literatur noch nicht beschrieben.

<sup>27)</sup> Autorenkollektiv der TU Dresden, „Organikum“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962, S. 403.

<sup>28)</sup> D. STASCHEWSKI, Angew. Chem. **71**, 726 (1959).

<sup>29)</sup> E. L. MARTIN, Org. Reactions **1**, 155 (1942).

Tabelle 9

Physikalische Konstanten und Elementaranalysen der (2-7)-Tridecylphenyl-carbinole

Tridecylphenyl-carbinol $C_{20}H_{34}O$ (290,5)	Sdp. °C/ mm	Schmp °C	$n_D^{20}$	% C ber. 82,69	% H ber. 11,80
2-Tridecylphenyl-carbinol	218/11	21,5-22	1,4923	82,57	11,80
3-Tridecylphenyl-carbinol	217/14	—	1,4928	82,23	11,84
4-Tridecylphenyl-carbinol	210/11	—	1,4921	82,33	11,82
5-Tridecylphenyl-carbinol	211/14	—	1,4918	82,66	11,92
6-Tridecylphenyl-carbinol	203/10	—	1,4918	82,66	11,95
7-Tridecylphenyl-carbinol	207/11	—	1,4917	82,70	11,78

Die Dehydratisierung der Carbinole erfolgte mit Aluminiumoxyd bei 250 °C. Unter diesen milden Bedingungen ist nicht mit Veränderungen des Kohlenstoffgerüsts zu rechnen. Vergleiche hierzu<sup>27) 30)</sup>. Zur Hydrierung zu den (2-7)-Benzyltridecanen wurden die Roholefine verwendet.

In Tab. 10 sind die Eigenschaften der so gewonnenen Alkylbenzole angegeben und mit Literaturwerten verglichen, soweit solche zur Verfügung standen. Es gelang wiederum nur, das Anfangsglied der Reihe, das 2-Benzyltridecan, zur Kristallisation zu bringen. Es zeigten sich auch hier ähnliche

Tabelle 10

Physikalische Konstanten, Derivate und Elementaranalysen der (2-7)-Benzyltridecane, dargestellt über die Carbinole und Olefine.

Benzyltridecane $C_{20}H_{34}$ (274,5)	Sdp. °C/mm	$n_D^{20}$	% C ber. 87,51	% H ber. 12,49	Schmp. °C d. DNPH <sup>+</sup> )
2-Benzyl-tridecan	196/11 Schmp. = - 15°	1,4816	87,88	12,46	101,5-102
3-Benzyl-tridecan	199/14 (134-137/1 nach <sup>31)</sup> )	1,4831 (1,4840 nach <sup>31)</sup> )	87,47	12,75	82-82,5
4-Benzyl-tridecan	192/12	1,4824	87,65	12,75	87-88,5
5-Benzyl-tridecan	195/14	1,4821	87,56	12,70	77-78
6-Benzyl-tridecan	187/11 (191-194/11 nach <sup>3)</sup> )	1,4820	87,51	12,74	80-81
7-Benzyl-tridecan	189/11	1,4818	87,66	12,74	106

<sup>+</sup>) p-( $\beta$ -Dialkyläthyl)-acetophenon-2, 4-dinitrophenylhydrazone

<sup>30)</sup> L. BERANEK, M. KRAUS, K. KOCHLOEFL u. V. BAZANT, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2513 (1960).

<sup>31)</sup> H. A. LUDEMANN, JA. BALOG u. J. C. SHERILL, J. Amer. Oil Chemists Soc. **35**, 5 (1958).

Polymorphieerscheinungen, wie sie bereits bei den Dialkylelessigsäuren beschrieben wurden.

Durch Vergleich der in Tab. 11 zusammengestellten Eigenschaften des nach HUANG-MINLON bzw. über das Carbinol und das Olefin synthetisierten 2-Benzyltridecans und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die IR-Spektren beider Produkte völlig identisch sind, ergibt sich die Zuverlässigkeit des gewählten Syntheseweges und die hohe Reinheit der Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 11

Vergleich der Eigenschaften von 2-Benzyltridecan, synthetisiert aus dem 2-Tridecyl-phenylketon nach HUANG-MINLON bzw. über das Carbinol und Olefin

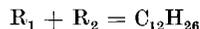
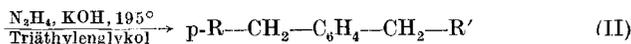
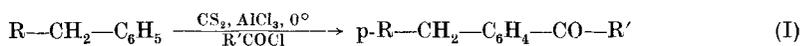
2-Benzyl-tridecan C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> (274,5)	Sdp. °C/ mm	Schmp. °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	% C ber. 87,51	% H ber. 12,49
Nach HUANG-MINLON	197/11	— 15	1,4816	87,51	12,70
Über das Carbinol/Olefin	196/11	— 15	1,4815	87,88	12,46

Mischschmelzpunkt: — 15

Die chromatographische Feinreinigung der Alkylbenzole (siehe Seite 156) bestätigte diese Feststellung noch einmal. Weiterhin wurden die Kohlenwasserstoffe sämtlich durch IR-Spektren charakterisiert. Es ergaben sich keine Hinweise auf Verunreinigungen.

#### 4. Darstellung der p-Di-n-alkylbenzole mit insgesamt 14 Kohlenstoffatomen in den Seitenketten

Die isomeren p-Di-n-alkylbenzole wurden wie folgt synthetisiert:



Es war zu erwarten, daß die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der n-Alkylbenzole (vgl. hierzu <sup>32-38</sup>) zu keinem völlig einheitlichen Reaktionsprodukt führt:

<sup>32</sup>) H. KÖLBEL, D. KLAMANN u. E. WAGNER, III. Int. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Vol. I, 27 (1960).

<sup>33</sup>) K. ZIEGLER, F. DRESCH u. H. WOLLTHAN, Liebigs Ann. Chem. **511**, 36 (1934).

<sup>34</sup>) C. WEYGAND u. L. MENS DORF, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1825 (1935).

<sup>35</sup>) A. ZAKI u. H. FAKIM, J. chem. Soc. (London) **1942**, 307.

<sup>36</sup>) G. BADDELEY u. E. WRENSCH, J. chem. Soc. (London) **1956**, 4943.

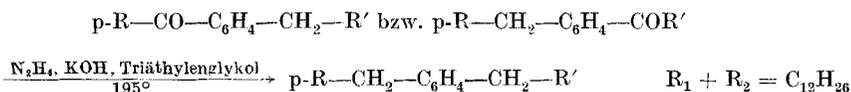
<sup>37</sup>) H. PINES u. A. W. SHAW, J. org. Chemistry **20**, 373 (1955).

<sup>38</sup>) M. OGAWA, J. chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sect. **59**, 134 (1956).

Neben dem p-Acylalkylbenzol (I) bilden sich auch in geringem Umfang das o- und m-Isomere<sup>39)</sup>. Darüber hinaus tritt bei erhöhten Reaktionstemperaturen Des- und Transalkylierung, Isomerisierung und Dehydrierung des eingesetzten Kohlenwasserstoffs ein<sup>40)42)</sup>. Wir arbeiteten deshalb bei möglichst niedrigen Temperaturen (0 °C) und unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß, da durch Wasser aktiviertes Aluminiumchlorid besonders stark kettenisomerisierend wirkt<sup>43)</sup>.

Die anfallenden Ketone überführten wir nach einer rektifizierenden Destillation in ihre Semicarbazone und kristallisierten diese bis zur Schmelzpunkt Konstanz um. Die saure Hydrolyse ergab die reinen n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketone.

Die angewandten Reinigungsoperationen gestatteten es, die entstandenen Nebenprodukte weitgehend abzutrennen, wie die Reduktion isomerer Ketone mit gleicher Kohlenstoffverteilung in den Seitenketten zu identischen Kohlenwasserstoffen beweist (siehe Tab. 13):



Die n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketone sind farblose, gut kristallisierende Substanzen. In der isomeren Reihe schmelzen Ketone mit gerader C-Zahl im Acylrest höher als die jeweils folgenden Verbindungen mit ungerader C-Zahl (vgl. Tab. 12). Ähnliche Beobachtungen machten L. BREUSCH und M. OGUZER<sup>44)</sup> an n-Alkylphenylketonen.

Von den isomeren n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketonen wurde das n-Dodecyl-(p-methylphenyl)-keton bereits von OVERBERGER u. Mitarb. dargestellt<sup>45)</sup>.

Die IR-Spektren der aus den n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketonen durch Reduktion nach HUANG-MINLON (siehe Seite 154) dargestellten p-Di-n-alkylbenzole zeigen bei 810, 830–840, 1187, 1795 und 1895  $\text{cm}^{-1}$  die für 1,4-Sub-

<sup>39)</sup> H. C. BROWN u. G. MARINO, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5611 (1959).

<sup>40)</sup> R. M. ROBERTS, G. A. ROPP u. O. R. NEVILLE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1964 (1955).

<sup>41)</sup> R. M. ROBERTS u. S. G. BRANDENBERGER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5484 (1957).

<sup>42)</sup> R. M. ROBERTS, S. G. BRANDENBERGER u. S. G. PANAYIDES, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2507 (1958).

<sup>43)</sup> R. C. WACKHER u. H. PINES, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1642 (1946).

<sup>44)</sup> L. BREUSCH u. M. OGUZER, Chem. Ber. **87**, 1225 (1954).

<sup>45)</sup> C. G. OVERBERGER, C. FACIER, J. MANDELMAN u. H. H. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3326 (1953).

Tabelle 12

Physikalische Konstanten, Derivate und Elementaranalysen der n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketone

n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-keton, C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O (288,5)	Sdp. °C/mm	Schmp. °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Schmp. °C d. Semicarbazone	% C ber. 83,27	% H ber. 11,18
n-Dodecyl-(p-methylphenyl)-keton	218/8	42	1,4867	138,5	83,26	11,26
n-Undecyl-(p-äthylphenyl)-keton	217/8	45,5	1,4876	105	83,47	11,27
n-Decyl-(p-n-propylphenyl)-keton	216/8	26	1,4877	123,5	83,43	11,33
n-Nonyl-(p-n-butylphenyl)-keton	216/8	28- 29,5	1,4879	117,5	83,55	11,33
n-Octyl-(p-n-amylphenyl)-keton	216/8	27- 27,5	1,4880	137	83,27	11,26
n-Heptyl-(p-n-hexylphenyl)-keton	216/8	38- 38,5	1,4880	141,5	83,31	11,23
n-Hexyl-(p-n-heptylphenyl)-keton	216/8	19	1,4880	145	83,33	11,09
n-Amyl-(p-n-octylphenyl)-keton	216/8	29 29,5	1,4880	139	83,41	11,34
n-Butyl-(p-n-nonylphenyl)-keton	216/8	14- 14,5	1,4880	146	83,39	11,26
n-Propyl-(p-n-decylphenyl)-keton	216/8	34,5- 35	1,4880	138,5	83,33	11,19
Äthyl-(p-n-undecylphenyl)-keton	217/8	25- 25,5	1,4880	125,5	83,38	11,10
Methyl-(p-n-dodecylphenyl)-keton	217/8	47	1,4880	168	83,32	11,32

stitution am Benzol typischen Absorptionsbanden. Die chromatographische Feinreinigung des n-Propyl-n-undecylbenzols ergab keinen Hinweis auf Verunreinigungen im Kohlenwasserstoff.

Das p-Di-n-heptylbenzol<sup>46)</sup> 47) sowie das p-n-Dodecyl-äthylbenzol<sup>11)</sup> 48) sind in der Literatur beschrieben (vgl. auch Tab. 13).

<sup>46)</sup> A. D. PETROW, G. I. NIMISCHIN u. W. D. WOROBJEW, Mitt. Akad. Wiss. UdSSR 1960, 717.

<sup>47)</sup> C. LA LAU, J. Physique Radium 15, 623 (1954).

<sup>48)</sup> S. NAGATA u. Y. TOMODA (Osaka Univ.) Ovo Butsuri 21, 403 (1950); (C. A. 1953, 9600g).

Tabelle 13  
Physikalische Konstanten und Elementaranalysen der  
p-Di-n-alkylbenzole

p-Di-n-alkyl-benzol, C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> (274,4)	Sdp. °C/ mm	Schmp. °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	% C ber. 87,51	% H ber. 12,49
p-n-Tridecyl-methylbenzol	196/8	14,5	1,4835	87,83	12,49
p-n-Dodecyl-äthylbenzol (aus p-Acetyl-n-dodecylbenzol)	194/8	0,0 bis 0,3	1,4842	87,57	12,36
p-n-Dodecyl-äthylbenzol (aus p-Lauroyl-äthylbenzol)	194/8	– 0,1 bis + 0,3	1,4841	–	–
p-n-Undecyl-propylbenzol	193/8	– 9,2 bis – 9,0	1,4839	87,42	12,36
p-n-Decyl-n-butylbenzol	192/8	– 12,2 bis – 12,0	1,4839	87,48	12,49
p-n-Nonyl-n-amylbenzol	192/8	– 14,8 bis – 14,5	1,4841	87,57	12,57
p-n-Octyl-n-hexylbenzol	192/8	– 13,0 bis – 12,6	1,4840	87,65	12,54
p-n-Diheptyl-benzol	192/8	– 7,2 bis – 7,9	1,4840	87,48	12,55
p-n-Diheptyl-benzol nach <sup>46)</sup>	179/4	– 13	1,4858		

### 5. Versuchsteil

Die angegebenen Schmelzpunkte sind im Gegensatz zu den Siedepunkten korrigiert. Soweit Polymorphieerscheinungen der beschriebenen Art auftraten, wurde die Substanzprobe vor der Schmelzpunktbestimmung durch Abkühlen in einer geeigneten Kältemischung zum Erstarren gebracht und dann 2–4 Tage wenige Grade unterhalb des erwarteten, durch einen Vorversuch annähernd ermittelten Schmelzpunktes gehalten.

Die Ultrarotspektren der Alkylbenzole und ihrer Vorprodukte wurden im Bereich von 400–3600 cm<sup>-1</sup> mit dem Infrarot-Doppelstrahl-Prismenspektrograph vom VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen.

Die katalytischen Hydrierungen führten wir in einem Magnet-Rührautoklaven der Firma Hofer, Mülheim/Ruhr, aus. Den verwendeten alkalihaltigen sehr aktiven RANEY-Nickel-Katalysator stellten wir nach <sup>27)</sup> her. Als Lösungsmittel dienten Methanol, Äthanol, bzw. Isopropanol.

Die als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Alkylmagnesiumbromide bzw. zur Alkylierung der Malonester verwendeten Alkylbromide und die für die Synthese der n-Alkylphenylketone benötigten Säurechloride waren sorgfältig durch rektifizierende Destillation gereinigt und stimmten in ihren physikalischen Konstanten (Schmp., n<sub>D</sub>, Sdp.) mit den zuverlässigsten Literaturwerten gut überein.

Die Darstellung der n-Alkylphenylketone erfolgte nach <sup>3-8)</sup>. Die Rohketone wurden durch mehrfache rektifizierende Destillation über eine 30-cm-VIGREUX-Kolonnen ge-

reinigt. Vom Nonyl- bis zum Tridecyl-phenyl-keton kristallisierten wir die einmal fraktionierten Ketone aus Methanol um. Die physikalischen Konstanten der verwendeten Alkylphenylketone stimmten gut mit den Angaben in den oben zitierten Literaturstellen überein.

### Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der (2–7)-Phenyl-n-tetradecanole-(2–7)

In eine in der üblichen Weise aus 1,5 Mol Alkylbromid, 1,5 Mol Magnesiumspänen und 500 cm<sup>3</sup> Äther hergestellte GRIGNARD-Lösung<sup>5) 9)</sup> tropft man unter Rühren bei 0–5° 1 Mol Alkylphenylketon, gelöst in 250 cm<sup>3</sup> Äther, innerhalb von 2 Stunden zu.

Danach wird die Reaktionsmischung unter Rückfluß 2 Stunden zum Sieden erhitzt, auf 0° abgekühlt und mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die ätherische Phase wird abgetrennt, mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels destilliert man das Carbinol über eine 20-cm-VIGREUX-Kolonne im Feinvakuum. Bei Verwendung der Nonyl- bis Tridecylmagnesiumbromide lassen sich die als Nebenprodukt der GRIGNARD-Synthese entstandenen Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch Ausfrieren aus absolutem Methanol bei –20° abtrennen. Ausbeuten 75%.

### Dehydratisierung der (2–7)-Phenyl-n-tetradecanole-(2–7) mit Phosphorsäure und katalytische Hydrierung der entsprechenden Olefine zu den (2–7)-Phenyl-n-tetradecanen

Die Carbinole werden mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorsäure versetzt und unter Rühren 4 Stunden auf 70° erwärmt. Die organische Phase wird mit wäßriger Sodaauflösung und danach mit Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über eine 30-cm-VIGREUX-Kolonne destilliert und anschließend hydriert. Die Phenyl-n-tetradecane reinigten wir durch 4stündiges Erhitzen mit metallischem Natrium und anschließender Destillation über eine 60-cm-VIGREUX-Kolonne. Ausbeute 90%.

### Darstellung des 1-Phenyl-n-tetradecans nach WURTZ-FITTING

Man erhitzt 0,1 Mol frisch destilliertes Jodbenzol, 0,1 Mol Myristylbromid und 50 cm<sup>3</sup> Toluol unter Rückfluß und tropft eine mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Rührers hergestellte Emulsion von 6 g Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Toluol unter Stickstoff zu. Nach weiterem 4stündigem Erhitzen wird das 1-Phenyl-n-tetradecan durch direkte Destillation des Reaktionsgemisches über eine 20-cm-VIGREUX-Kolonne isoliert und erneut feinfractioniert. Ausbeute 40%.

### Chromatographische Feinreinigung der Alkylbenzole (modifiziert nach<sup>9)</sup>)

In eine 150 cm lange Chromatographiesäule wurde durch 3stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 110 bzw. 150° aktiviertes Silikagel (Korngröße etwa 0,1 mm) mit gereinigtem Hexan eingeschlämmt. Wir gaben 10–15 g des Kohlenwasserstoffes auf die Säule, entwickelten und eluierten mit Hexan. Die jeweils etwa 20 aufgefangenen kohlenwasserstoffhaltigen Fraktionen wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Typischer Verlauf eines Experimentes:

Ausgangsprodukt: 6-Benzyltridecan ( $n_D^{20}$  1,4819)

Die Brechungsindices der einzelnen Fraktionen betragen:

Fraktion	1	2	4	7–17
$n_D^{20}$	1,4809	1,4818	1,4819	1,4820

### Darstellung der Dialkyllessigsäuren

Propyl-, Butyl-, Amyl- und Hexylmalonester erhielten wir durch Alkylierung von Malonester nach<sup>49)</sup>, Methyl- und Äthylmalonester durch Oxalestersynthese nach<sup>19) 50) 51)</sup>. Die Zweitsubstitution der Monoalkylmalonester erfolgte nach<sup>19) 20)</sup>. Propyl- und Butylmalonester wurden durch Rektifikation an einer 1 m hohen, mit 4-mm-Sattelkörpern gefüllten Kolonne feingereinigt, alle übrigen Produkte nach zweimaliger Destillation über eine 60-cm-VIGREUX-Kolonne weiterverarbeitet. Den Hexylmalonester isolierten wir nicht, sondern alkylierten ihn gleich in der Reaktionslösung.

Die Verseifung der Dialkylmalonester und die Decarboxylierung der entstandenen Malonsäuren führten wir ebenfalls in bekannter Weise<sup>19) 20) 23)</sup> durch. Die schnell kristallisierenden Dialkylmalonsäuren wurden mindestens zweimal aus wenig Aceton umkristallisiert. Die Dialkyllessigsäuren destillierten wir im Feinvakuum über eine 30-cm-VIGREUX-Kolonne. Die Ausbeuten, berechnet auf Dialkylmalonester, betragen 70–75%.

### Darstellung der Dialkylacetylchloride

Zu 1,0 Mol der betreffenden Dialkyllessigsäure, die auf 10° abgekühlt ist, gibt man unter Umschütteln langsam 1,5 Mol gereinigtes Thionylchlorid. Die Reaktion setzt sofort unter starker Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxydentwicklung ein, wobei sich die Lösung stark abkühlt. Wenn die Umsetzung abklingt, wird die Mischung noch 2 Stunden auf 40° erwärmt und destillativ aufgearbeitet (60-cm-VIGREUX-Kolonne). Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

### Darstellung der (2–7)-Tridecyl-phenylketone durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Benzol

In eine auf –10° abgekühlte Lösung von 1 Mol des betreffenden Dialkylacetylchlorides in 500 cm<sup>3</sup> thiophenfreiem, über Natrium getrocknetem Benzol trägt man unter Umschwenken schnell 1,05 Mol gut pulverisiertes, wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Danach wird unter dauerndem guten Rühren und Feuchtigkeitsausschluß auf 0–3°C erwärmt, wodurch die Reaktion in Gang kommt und noch 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann leitet man 2 Stunden gut getrockneten Stickstoff durch die Lösung, läßt über Nacht bei 0–4° verschlossen im Eisschrank stehen und zersetzt mit Eis. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, noch einmal mit Benzol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen. Um die rohen Dialkylacetophenone von beigemengten Anteilen der Dialkyllessigsäuren zu befreien, versetzt man die Benzollösung mit 100 cm<sup>3</sup> 5 molarer methanolischer Kalilauge und stellt durch Zugabe weiteren Methanols (etwa 400–500 cm<sup>3</sup>) eine homogene Lösung her. Nach etwa einstündigem Stehen erfolgt durch Zugabe von 2 l Wasser eine Schichtentrennung. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels über eine 60-cm-VIGREUX-Kolonne destilliert. Ausbeute: 70–80% Reinketon.

### Darstellung der n-Alkyl-(p-n-alkylphenyl)-ketone mit insgesamt 14 Kohlenstoffatomen in den Seitenketten. (Modifizierte Vorschrift nach<sup>32) 33) 34) 37)</sup>

Zu einer Lösung von 1,25 Mol Carbonsäurechlorid und 1,25 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in 500 cm<sup>3</sup> trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man unter Rühren und Kühlen

<sup>49)</sup> R. ADAMS u. R. M. KAMM in R. Asmus, Organische Synthesen, Verl. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1937, S. 243.

<sup>50)</sup> D. E. FLOYD u. S. E. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2354 (1947).

<sup>51)</sup> R. F. B. COX u. S. M. Mc ELWAIN, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 272 (1943).

1 Mol n-Alkylbenzol so schnell zu, daß die Reaktionstemperatur  $0^{\circ}$  nicht überschreitet. Danach rührt man bei dieser Temperatur noch weitere 4 Stunden und arbeitet wie üblich auf. Die Ketone werden im Vakuum über eine 30-cm-VIGREUX-Kolonne destilliert.

Zur weiteren Reinigung erhitzt man 1 Mol Keton mit einer Lösung von 1,3 Mol Semicarbid-Hydrochlorid und 2 Mol Natriumacetat in  $300\text{ cm}^3$  Wasser und 2,5 l Methanol 5 Stunden unter Rückfluß.

Nach dem Abkühlen wird das Semicarbazon abgesaugt und aus Methanol, Äthanol bzw. Isopropanol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert und anschließend mit halbkonzentrierter Salzsäure zersetzt. Das Keton wird mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Wasser und Sodalösung neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausbeute 60–65% Reinketon.

### Darstellung von 2-Tridecyl-phenylketon durch Umsetzung von Propiophenon mit Undecylbromid in Gegenwart von Natriumamid in flüssigem Ammoniak

In eine nach<sup>52)</sup> durch Lösen von 0,5 Mol Natrium in  $300\text{ cm}^3$  flüssigem Ammoniak dargestellte Suspension von Natriumamid wird bei  $-40^{\circ}$  unter kräftigem Rühren 0,5 Mol gut gereinigtes Propiophenon langsam direkt in die Flüssigkeit eingetropft. Danach hält man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde kurz unterhalb des Siedepunktes der Lösung (etwa  $-35^{\circ}$ ) und tropft unter Rühren und ohne weitere Kühlung eine Mischung von 0,5 Mol Undecylbromid und  $100\text{ cm}^3$  über Natrium getrockneten Toluols ein. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wird noch 2 Stunden unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, über Nacht stehen gelassen, mit 1molarer Salzsäure, anschließend mit Wasser bzw. Kochsalzlösung gewaschen und über eine 60-cm-VIGREUX-Kolonne 2mal rektifizierend destilliert. Die Ausbeute an reinem Keton beträgt 53%.

Zur Darstellung der n-Alkylbenzole, der p-Di-n-alkylbenzole und des 2-Benzyl-n-tridecans durch HUNG-MINLON-Reduktion (modifiziert nach<sup>6-9)</sup>) wird 1 Mol des entsprechenden Ketons mit 3 Mol Hydrazinhydrat in einer alkalischen Di- oder Triäthylenglykollösung (140 g KOH auf 1 Liter Lösungsmittel und 200 g Keton) unter Rückfluß gekocht, bis sich der Brechungsindex der organischen Phase nicht mehr ändert (4–9 Stunden). Danach destilliert man überschüssiges Hydrazinhydrat und das Reaktionswasser so lange ab, bis die Temperatur im Kolben auf  $195^{\circ}$  gestiegen ist. Bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch 5–8 Stunden intensiv gerührt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist.

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, äthert aus und reinigt den Kohlenwasserstoff durch rektifizierende Destillation. Ausbeute: 75–85% (beim 2-Benzyltridecan 62%).

Bei der Destillation des aus der Reaktionsmischung abgetrennten rohen Kohlenwasserstoffs verbleiben die Azine der eingesetzten Ketone als Destillationsrückstand. Sie werden durch Schütteln mit halbkonzentrierter Salzsäure gespalten. Die entstehenden Ausgangsketone nimmt man mit Äther auf und gewinnt sie durch Destillation zurück.

### Dehydratisierung der (2-7)-Tridecyl-phenylcarbinole an Aluminiumoxid und Hydrierung der entstehenden Olefine zu den (2-7)-Benzyltridecanen

Die Carbinole werden mit einem Viertel ihrer Gewichtsmenge Aluminiumoxid (zur Chromatographie, Aktivitätsstufe I, neutral) bei 50–100 Torr unter Rückfluß zum leichten Sieden erhitzt. Durch entsprechende Regulierung des Vakuums erreicht man, daß eine In-  
nentemperatur von  $245\text{--}250^{\circ}$  eingehalten wird. Das bei der Dehydratisierung gebildete

<sup>52)</sup> E. M. HANCOCK u. A. C. COPE, Org. Syntheses **25**, 25 (1945).

Wasser destilliert laufend ab. Den Fortgang der Reaktion kontrolliert man von Zeit zu Zeit durch den Brechungsindex. Nach 3–4 Stunden ist er von anfänglich etwa 1,492 auf 1,50 bis 1,51 angestiegen und ändert sich nicht mehr. Zu diesem Zeitpunkt wird der Versuch abgebrochen, das Aluminiumoxid nach dem Abkühlen abgesaugt, mit etwa 150 ml Isopropanol gut ausgekocht und diese Waschflüssigkeit mit dem Roholefin vereinigt. Dieses Gemisch wird ohne weitere Reinigung zum Kohlenwasserstoff hydriert und in der üblichen Weise über eine 60-cm-VIGREUX-Kolonne rektifiziert.

Die **p-Acetyl-alkylbenzole** wurden nach <sup>37)</sup> durch Acetylierung der (2–7)-Benzyltridecane in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Wir verlängerten lediglich die Reaktionszeit auf 30–45 Minuten. Die Rohprodukte konnten in der üblichen Weise <sup>26)</sup> in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt werden.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität und

Aachen, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1963.