

Über Polybenzylbenzole. II¹⁾

VON GERHARD DRECHSLER UND GERHARD GEHRMANN

Inhaltsübersicht

Zunächst wurde die Gewinnung des Tetrachlordurols, des Ausgangsproduktes der folgenden Synthesen, eingehend untersucht. Aus Tetrachlordurol und Homologen des Benzols wurden dann weitere 1, 2, 4, 5-Tetrabenzyl-benzole dargestellt. Die Kondensation von 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol mit *o*-Phenylendiamin führte zu einer interessanten heterocyclischen Verbindung mit zwei achteckigen Ringen. Aus technischem Xylol gewonnenes 1, 2, 4-Tris-chlormethyl-benzol erwies sich als zu wenig rein zur Gewinnung isomerenfreier 1, 2, 4-Tribenzyl-benzole. 2, 4-Bis- und 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol ließen sich mit Benzol und Toluol glatt zu den entsprechenden 2, 4-Di- und 2, 4, 6-Tribenzyl-toluolen umsetzen.

Bei der Darstellung des 1, 2, 4, 5-Tetrakis-chlormethyl-benzols (Tetrachlordurols) als Ausgangsstoff für die Synthese von 1, 2, 4, 5-Tetrabenzylbenzolen¹⁾ war die Ausbeute an dieser Chlormethylverbindung, entgegen den Erwartungen und Angaben in der Literatur³⁾, nur gering. Es wurde deshalb zunächst die Tetrachlordurolsynthese eingehender untersucht:

Die Chlormethylierung von technischem Xylol zum Bis-chlormethyl-xylol-Gemisch²⁾ verlief zufriedenstellend. Es erwies sich aber als vorteilhaft, die Reaktionszeit und die Paraformaldehydmenge zu erhöhen.

Die Chlorierung des 1, 2, 4, 5-Bis-chlormethyl-xylol-Gemisches zum Tetrachlordurol nach³⁾ in der Schmelze verlief, wie Reihenversuche ergaben, am besten bei 115–120° unter Bestrahlung mit einer 1000-W-Lampe. Bei der Chlorierung auftretende Verharzungen konnten durch Zusatz eines Amins⁴⁾ weitgehend vermieden werden. So bewirkte z. B. die Zugabe von 0,2 g β -Naphthylamin zu 334 g Chlorierungsprodukt vor dem Destillieren eine Verminderung des Harzanteils von durchschnittlich 60% auf 28%.

¹⁾ 1. Mitt., E. PROFFT, G. DRECHSLER u. H. OBERENDER, Liebigs Ann. Chem. **634**, 104 (1960).

²⁾ J. V. BRAUN u. J. NELLES, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

³⁾ A. BENNING, H. FRÜHBUSS u. O. GROSSKINSKY, D.B.P. 36895 (1954), Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G.m.b.H., Dortmund—Eving.

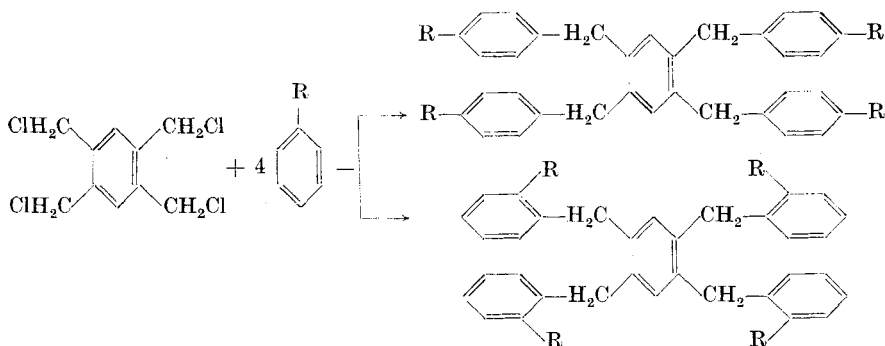
⁴⁾ G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. [4] **19** (291), 284 und 297 (1963).

Diese 28% scheinen bereits während der Chlorierung zu entstehen, denn bei der Destillation wurde in diesem Falle keine Chlorwasserstoffentwicklung festgestellt. Bei Einhaltung der obigen niedrigen Chlorierungstemperatur ist der Harzanteil aber im allgemeinen so gering, daß sich die Zugabe eines Stabilisators erübrigt.

Die Siedetemperatur stieg während der Destillation kontinuierlich an. Es müssen demnach bei der Chlorierung verschiedene Produkte gebildet worden sein. Das Vorliegen von Verbindungen mit Dichlor-methyl-Gruppen wurde nachgewiesen. Die bei 174—178°/1 Torr übergehende Fraktion bestand in der Hauptsache aus Tetrachlordurol, ergab aber bei der Umkristallisation aus Äthanol nur eine Reinausbeute von 12—13% der Theorie. Durch Verwendung von Lösungsmittelgemischen und Einsatz der festen Anteile aller Destillate konnte die Ausbeute auf ~ 25% erhöht werden. Wie die Aufarbeitung der Mutterlösungen ergab, war die Abtrennung des Tetrachlordurols fast quantitativ. Somit scheinen bei der Chlorierung des Bis-chlor-methyl-xylo-l-Gemisches tatsächlich nur ~ 25% Tetrachlordurol neben ~ 75% anderen Chlorierungsprodukten zu entstehen.

Durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Tetrachlordurols mit Homologen des Benzols wurden als Ergänzung zu den bereits beschriebenen 1, 2, 4, 5-Tetrabenzyl-benzolen¹⁾ noch weitere dargestellt.

Bei Verwendung monosubstituierter Benzolderivate entstehen dabei immer Gemische aus den o- und p-Substitutionsprodukten:



Da die monosubstituierten Phenylreste aber auch in ein- und demselben Tetrabenzylbenzolekül verschiedenartig gebunden sein können, gibt es außer den beiden formulierten Derivaten noch fünf o-, p-gemischte Isomere. Daß bei den Homologen des Benzols außer der p-Stellung auch die o-Stellung leicht reagiert, folgt u. a. aus dem glatten Verlauf der Synthese des 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[2, 5-dimethyl-benzyl]-benzols¹⁾ aus Tetrachlordurol und p-Xylol, bei der nur Reaktion in o-Stellung möglich ist. Bei den in kristalli-

siertter Form anfallenden Reaktionsprodukten dürfte nach den bisherigen Erfahrungen jeweils das p-Derivat am leichtesten abtrennbar sein.

Die Umsetzung des Tetrachlordurols mit Äthylbenzol und Anisol in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid führte zu den entsprechenden 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzolen (s. Tab. 1, Verbindungen 1 und 2). Da beide Reaktionsprodukte nicht kristallisierten, sind sie als Isomerengemische anzusehen. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität des 1,2,4,5-Tetrakis-[methoxy-benzyl]-benzols. Es zeigte bei 350° noch keine Zersetzung.

Jodbenzol reagierte mit Tetrachlordurol und FeCl₃ weder in Schwefelkohlenstoff bei 45° noch ohne Lösungsmittel bei 110°. Ähnlich verhielt sich auch 1,4-Dichlorbenzol, das in s-Tetrachloräthan bei 120° noch nicht reagierte.

Im Gegensatz hierzu setzte sich 1,2-Dichlorbenzol schon bei 25–30° unter gleichmäßiger Chlorwasserstoffentwicklung um. Da sich das flüssige Reaktionsprodukt bei der Destillation weitgehend zersetzte, konnte es nicht genügend gereinigt werden.

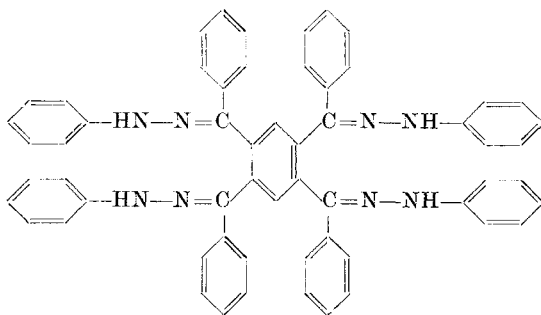
Auch bei der Umsetzung von Tetrachlordurol mit Phenol in Schwefelkohlenstoff, die schon mit katalytischen Mengen an Eisen(III)-chlorid ganz normal verlief, ließ sich infolge von Verharzung keine reine Verbindung isolieren.

Thiophen reagierte unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid auch bei Rückflußtemperatur nicht mit Tetrachlordurol.

Einige der 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzole und ihrer Derivate wurden weiter umgesetzt.

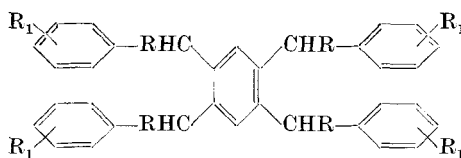
Die Nitrierung und die Kernhalogenierung des 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzols lieferten keine einheitlichen Produkte.

Die Bromierung der Methylengruppen im 1,2,4,5-Tetrabenzyl- und 1,2,4,5-Tetrakis-[4-brom-benzyl]-benzol gelang dagegen mit N-Bromsuccinimid gut (Tab. 1, Verbindungen 3 und 7). Die α -Bromatome konnten durch andere Reste ersetzt werden (Verbindungen 4 bis 6).



I

Tabelle 1
 Substituierte 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzole



Verbindung 1,2,4,5-Tetrakis-	R	R ₁	Siede- punkt °C/1 Torr	Bre- chung n _D ²⁰	Schmelz- punkt °C	Aus- beute %
[äthylbenzyl]-benzol	H	C ₂ H ₅	294—302	~1,5994	—	40
[methoxybenzyl]-benzol	H	OCH ₃	290—330	~1,6217	—	37
[α-brom-benzyl]-benzol	Br	H	—	—	198—199	40
[α-methoxy-benzyl]-benzol	OCH ₃	H	—	—	~150	x)
[α-acetoxy-benzyl]-benzol	OOCCH ₃	H	—	—	~74—76	x)
[α-rhodano-benzyl]-benzol	SCN	H	—	—	~70—72	x)
[4,α-dibrombenzyl]-benzol	Br	Br	—	—	212 (Zers.)	38

x) noch nicht analysenrein

Das 1,2,4,5-Tetrabenzoyl-benzol¹⁾, das diesmal mit Vorteil durch zwei-stufige Oxydation dargestellt wurde, ließ sich glatt mit Phenylhydrazin zum 1,2,4,5-Tetrabenzoyl-benzol-tetra-phenylhydrazon umsetzen (I).

Der echte Hydrazoncharakter dieser Verbindung ist an der rückläufigen Spaltung durch heiße Mineralsäuren zu erkennen. Ein einfacheres Analogon, das 1,2-Dibenzoyl-benzol-di-phenylhydrazon haben GUYOT und CATEL⁶⁾ beschrieben.

Mit 4-Nitro- und 2,4-Dinitrophenylhydrazin verlief die Kondensation schwieriger. Es wurde kein Tetrahydrazon mehr erhalten. Das erstere lieferte noch ein Dihydrazon (vermutlich das 1,4- oder 1,3-Isomere), das letztere auch dieses nicht mehr in reiner Form.

Die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrabenzoyl-benzol mit o-Phenylendiamin führte zu einem interessanten Kondensationsprodukt mit zwei achtliegrigen stickstoffhaltigen Ringen (II).

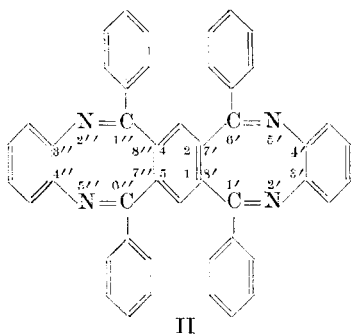
Über diese Art von Ringsystemen ist erst wenig bekannt. HARRIES und KRÜTZFELD⁷⁾ erhielten durch Kondensation von Succindialdehyd mit o-Phenylendiamin eine schwach basische Verbindung, der sie die Struktur III zuschrieben. Diese galt jedoch als unsicher, weil schon früher von THIELE

5) M. KULKA, Can. J. Res. **23**, Sect. B., 106 (1945); C. A. 1945, 4320.

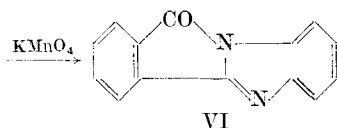
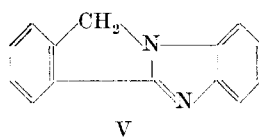
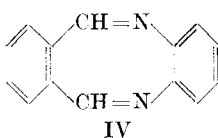
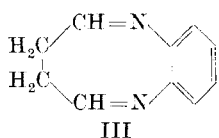
6) A. GUYOT u. J. CATEL, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1132 und 1138 (1906).

7) C. HARRIES u. H. KRÜTZFELD, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3673 (1906).

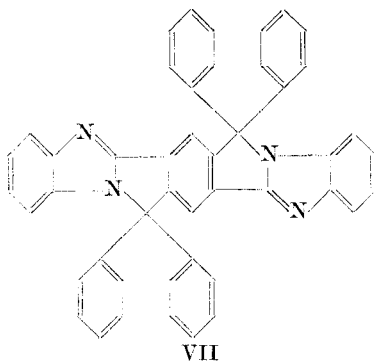
und FALK⁸⁾ aus *o*-Phthaldialdehyd und *o*-Phenylendiamin eine Substanz dargestellt worden war, die nicht als das analog gebaute *o*-Phthalylidenphenylendiamin (IV) mit achtgliedrigem Ring, sondern als *o*-Benzoylenbenz-



imidazol (V) angesehen wurde. Diese Substanz ließ sich nämlich mit Permanganat zu dem konstitutiv gesicherten *o*-Benzoylenbenzimidazol (VI) oxydieren.



Bei einem analogen Verlauf der Umsetzung des 1,2,4,5-Tetrabenzoylbenzols mit *o*-Phenylendiamin, bei dem jedoch eine Wanderung von Phenylresten stattfinden müßte, wäre für unser Reaktionsprodukt noch die Formel VII in Betracht zu ziehen.



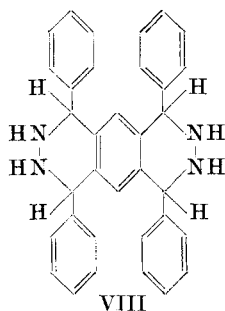
⁸⁾ J. THIELE u. K. G. FALK, *Liebigs Ann. Chem.* **347**, 112 (1906).

Durch die Untersuchungen von BETRABET und CHAKRAVARTI⁹⁾, die nachweisen konnten, daß die THIELE-FALKSche Verbindung doch das achthgliedrige o-Phthalylidenphenylendiamin (IV) gewesen sein muß, und eine Erklärung für dessen Übergang bei der Oxydation in die Verbindung VI gegeben haben, kann aber für unser Produkt die Formel VII ausgeschlossen werden.

Beweisend für die Azomethin-Struktur der Verbindung II ist ihr Verhalten gegen Säuren. Als schwache Base löst sie sich nur in konzentrierten Mineralsäuren, wobei sie aber durch diese (z. B. Salzsäure) schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit unter Abscheidung von 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoylbenzol hydrolysiert wird. Imidazole sind gegenüber Mineralsäuren beständiger.

Die Reduktion der Carbonylgruppen des 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoylbenzols zum 1, 2, 4, 5-Tetrabenzhydrylbenzol lieferte weder mit Natriumamalgam in siedendem Methanol⁶⁾ noch mit Zinkstaub und Ätzkali in absolutem Äthanol¹⁰⁾ ein einheitliches Produkt.

Auch die Reduktion des 1, 4, 5, 8-Tetraphenyl-2, 3, 6, 7-tetraaza-anthracens¹⁾ mit Natriumamalgam¹¹⁾, bei der die Bildung des Oktahydroderivats (VIII) erwartet wurde, verlief nicht zufriedenstellend. Sie konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Tetraphenyl-tetraaza-anthracens in Alkohol erst durch Verwendung eines Gemisches aus N-Dimethylanilin und n-Propanol bei 95 bis 100° erreicht werden. Das kristalline, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Reduktionsprodukt ließ sich jedoch nicht genügend reinigen. Es ergab mit p-Toluolsulfochlorid ein Gemisch alkal unlöslicher Substanzen, ein Zeichen dafür, daß das Ringsystem bei der Reduktion erhalten geblieben ist. Lösungen des Reduktionsproduktes schießen infolgedessen beim Stehen an der Luft das ursprüngliche, schwer lösliche Tetraphenyl-tetraaza-anthracen wieder aus.



⁹⁾ M. V. BETRABET u. G. CH. CHAKRAVARTI, Journ. Indian chem. Soc. **7**, 495 (1930); nach C. 1930 II, 3025.

¹⁰⁾ MONTAGNE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **25**, 402 (1906).

¹¹⁾ S. GABRIEL u. G. PINKUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2110 (1893).

Die Oxydation substituierter Polybenzylbenzole zu den entsprechenden Ketonen verdient ein gewisses Interesse, weil in neuerer Zeit verschiedene Diarylketocarbonsäuren und Hydroxybenzophenoäther als Zwischenprodukte zur Herstellung von Estern und Kunstharzen¹²⁾ oder als Absorptionsmittel für UV-Strahlen¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ eingesetzt wurden. Wir versuchten daher die Oxydation des 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-methyl-benzyl]-benzols¹⁾ mit Chromsäureanhydrid. Es wurden zwei Produkte erhalten, bei denen es sich um das 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-methyl-benzoyl]- und das 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-carboxybenzoyl]-benzol handeln dürfte. Das erstere reagierte mit Hydrazin, entsprechend den vier Ketogruppen, unter beiderseitigem Ringschluß zu einem Tetraaza-anthracen-Derivat. Die völlige Reinigung der drei Verbindungen gelang jedoch nicht.

Bei der Tetrachlordurolsynthese³⁾ fallen bei der Chlormethylierung des Xylois²⁾³⁾ als Nebenprodukte Mono-chlormethyl-xylole an, deren Chlorierung bevorzugt 1, 2, 4-Tris-chlormethyl-benzol ergeben müßte³⁾⁵⁾. Uns interessierte die Frage, ob es möglich ist, aus dem durch Chlormethylierung von technischem Xylol und anschließende Chlorierung gewinnbaren Isomerenmisch, in dem das 1, 2, 4-Isomere überwiegt, reine 1, 2, 4-Tribenzylbenzole darzustellen.

Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Tris-chlormethyl-benzol-Gemisches mit Benzol verlief normal und ergab ein kristallines Tribenzylbenzol. Auf Grund seines unscharfen Schmelzpunktes (54—57°) muß jedoch angenommen werden, daß sich das mitentstandene 1, 2, 3-Isomere bei der Umkristallisation nicht völlig abtrennen ließ.

Mit Toluol und Brombenzol wurden nur viskose Öle erhalten. Reine 1, 2, 4-Tribenzylbenzole können demnach nur aus isomerenfreiem 1, 2, 4-Tris-chlormethyl-benzol (darstellbar durch Chlormethylierung von p-Xylol und anschließende Chlorierung⁵⁾) gewonnen werden.

Die Darstellung von Polybenzyltoluolen aus reinem 2, 4-Bis- und 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol⁴⁾ (Tab. 2) bereitete keine Schwierigkeiten.

Von diesen ist das 2, 4-Dibenzyl-toluol bereits in der Literatur erwähnt. Nach¹⁶⁾ wird es bei der Benzylierung von Toluol mit N-Benzyl-acetamid in 7,7proz. Ausbeute neben 4-Benzyl-toluol (23%) erhalten. In einem eng-

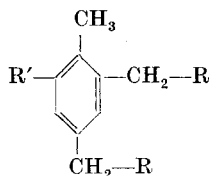
¹²⁾ H. A. BRUSON u. W. F. BRILL, A. P. 2806059 (1954), Olin Mathieson Chemical Corp., V. St. A.; C. 1959, 11072.

¹³⁾ W. B. HARDY, W. SCH. FORSTER u. R. A. COLEMAN, F. P. 1149100 (1956), American Cyanamid Co., V. St. A.; C. 1959, 11070.

¹⁴⁾ W. B. HARDY u. W. SCH. FORSTER, F. P. 1155651 (1958), American Cyanamid Co., V. St. A.; C. 1959, 15508.

¹⁵⁾ E. P. 792653 (1956), American Cyanamid Co., New York, V. St. A.; C. 1959, 16789.

¹⁶⁾ B. PRAJSNAR, Ann Soc. chim. Polonorum **32**, 1283 (1958); C. 1960, 10559.

Tabelle 2
2,4-Di- und 2,4,6-Tribenzyl-toluole

Verbindung	R	R'	Siede- punkt °C/Torr	Bre- chung n_D^{20}	Aus- beute %
2,4-Dibenzyl-toluol	C_6H_5	H	156–157/0,2	1,6012	53
2,4-Bis-[methylbenzyl]- toluol	$C_6H_4 \cdot CH_3$	H	175–176/0,5	1,5878	69
2,4,6-Tribenzyl-toluol	C_6H_5	$C_6H_5 \cdot CH_2$	$\sim 228/0,02$ Fp. 63–64,5°	1,6150	62
2,4,6-Tris-[methyl- benzyl]-toluol	$C_6H_4 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$	266–267/0,9	1,6011	68

lischen Patent¹⁷⁾ über die Herstellung von Anthracen aus Diarylmethan ist 2,4-Dibenzyl-toluol ebenfalls genannt.

Auch bei den dargestellten Polybenzyltoluolen ist die Konstitution nur bei den Umsetzungsprodukten mit Benzol eindeutig. Bei den Reaktionsprodukten mit Toluol dürften p- und o-Derivate im Gemisch vorliegen. Oxydationsversuche mit alkalischer Permanganatlösung gaben darüber bisher keine befriedigende Auskunft. Es konnte lediglich neben viel CO_2 etwas Terephthalsäure (charakterisiert als Dimethylester) isoliert werden.

Beschreibung der Versuche

1,2,4,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (Tetrachlordurol) und 1,2,4-Tris-chlormethyl-benzol (in Anlehnung an ³⁾ und ¹⁸⁾)

a) Chlormethylierung von technischem Xylol

Das Gemisch aus 400 g technischem Xylol, 1600 g konz. Salzsäure und 280 g Paraformaldehyd wurde unter Einleiten von Chlorwasserstoff und lebhaftem Rühren auf 60° erwärmt. Nach 2 Stunden wurden weitere 200 g und nach 6 Stunden nochmals 160 g Paraformaldehyd hinzugefügt. Nach einer Gesamtchlormethylierungsdauer von 28 Stunden bei 60° wurde der Chlorwasserstoffstrom unterbrochen, das Reaktionsgemisch kurz auf 80–90° erwärmt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit je 1 l Wasser von 80–90° gewaschen und in einem Becherglas erkalten gelassen. Absaugen der ausgefallenen Kristallmasse nach 12stündigem

¹⁷⁾ G. SCOTT, E. P. 793 565 (1955), Imperial Chemical Industries Ltd., London; C. 1959, 6296.

¹⁸⁾ H. OBERENDER, Diplomarbeit, Merseburg 1959.

Stehen, Waschen mit 100 ml Äthanol von + 10° und Trocknen im Exsikkator über Calciumchlorid ergab 434 g (56,7% d. Th.) 1, 2, 4, 5-Bis-chlormethyl-xylo-Gemisch; nach dem Umkristallisieren aus 500 ml Äthanol: 390 g (50,9% d. Th.) weiße Nadeln, Fp. 96—98°.

Aus dem Filtrat und alkoholischen Waschfiltrat wurden noch 82 g (14% d. Th.) Mono-chlormethyl-xylo-Gemisch (Kp.₁₄ 105—125°) und 176 g (23% d. Th.) z. T. erstarrendes 1, 2, 3, 4- und 1, 2, 3, 5-Bis chlormethyl-xylo-Gemisch (Kp.₁₄ 140—175°) gewonnen.

b) Chlorierung des Bis-chlormethyl-xylo-Gemischs zum Tetrachlordurol

In 250 g des 1, 2, 4, 5-Bis-chlormethyl-xylo-Gemischs wurde bei 115—120° unter Bestrahlung mit einer 1000-W-Lampe unter Rühren Chlor eingeleitet, bis das Gewicht 334 g betrug (Dauer: ~ 140 Minuten). Dann wurden die in der Schmelze gelösten Gase durch Stickstoff vertrieben, die Chlorierungsprodukte im Ölpumpenvakuum von den Harzanteilen (20 g) bis zur beginnenden Chlorwasserstoffentwicklung (bei etwa 200°/1 Torr) abdestilliert und die Destillate zuerst aus dem 1,8fachen Volumen Äthanol-Chloroform 3 : 1, dann aus dem 6fachen Volumen Tetrachlorkohlenstoff-Benzin (Kp. 100—120°) 3 : 1 umkristallisiert: 81 g (24,3% d. Th.) farblose Tafeln, Fp. 147—149°.

c) Chlorierung des Mono-chlormethyl-xylo-Gemischs zum Tris-chlormethylbenzol

Analog b) aber bei 90°.

250 g des Mono-chlormethyl-xylo-Gemischs (Kp.₁₄ 105—125°) zeigten nach etwa 2 Stunden die berechnete Gewichtszunahme von 111 g. Nach 10 Minuten langem Durchleiten von Stickstoff wurde im Ölpumpenvakuum über eine Vigreux-Kolonne von 40 cm wirksamer Trennhöhe destilliert. In den Fraktionen 3 (74,8 g; Kp.₃ 135—139°; n_D²⁰ 1,5836) und 4 (75,4 g; Kp.₃ 139—143°; n_D²⁰ 1,5877) wurde nach⁵⁾ der ungefähre Gehalt an 1, 2, 4-Tris-chlormethylbenzol bestimmt:

α) 1 g der betreffenden Fraktion wurde mit 3 g Natriumjodid in 20 ml Aceton eine Stunde lang rückfließend gekocht, noch heiß vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Beim Stehenlassen kristallisierte das 1, 2, 4-Tris-jodmethylbenzol aus. Gelbes kristallines Pulver, Fp. 93—94° nach Umkristallisation aus 30 ml Äthanol-Aceton (5 : 1). Ausbeute: 0,35 g (Fraktion 3) und 0,65 g (Fraktion 4).

β) 1 g der betreffenden Fraktion wurde mit 2 g Kaliumcyanid in 20 ml Äthanol-Wasser (3 : 1) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert: 0,29 g (Fr. 3) und 0,50 g (Fr. 4) 1, 2, 4-Tris-cyanmethylbenzol, Fp. 91—92°.

Aus α) und β) folgt, daß die Fraktion 4 etwa doppelt soviel 1, 2, 4-Tris-chlormethylbenzol enthielt wie die Fraktion 3.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[äthylbenzyl]-benzol

6,8 g (0,025 Mol) Tetrachlordurol, 80 ml Äthylbenzol und 80 ml Schwefelkohlenstoff wurden bei 10—15° unter Rühren innerhalb einer Stunde portionsweise mit 2 g Eisen(III)-chlorid versetzt. Es wurde 3 Stunden nachgerührt und anschließend eine Stunde auf 25° erwärmt, das ungelöste FeCl₃ abgesaugt und das Filtrat zweimal mit je 100 ml 2n-Salzsäure und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Das bei 1 Torr zwischen 294 und 302° übergehende, schwach gelbgefärbte, grünlich fluoreszierende Öl

konnte trotz wiederholtem Destillieren nicht zur Kristallisation gebracht werden: 5,5 g (40% d. Th.).

$C_{42}H_{46}$ (550,8) ber.: C 91,58; H 8,42;
gef.: C 91,13; H 8,37.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[methoxy-benzyl]-benzol

Aus 6,8 g (0,025 Mol) Tetrachlordurol, 150 ml Anisol und 2 g $FeCl_3$ bei Raumtemperatur (4 Stunden) und anschließend 30° (2 Stunden). Das rotbraune Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat dreimal (wegen der guten Löslichkeit des Katalysators in Anisol) mit je 100 ml 2n Salzsäure behandelt. Nach Zugabe von 100 ml Äther wurde die organische Phase mit 100 ml 2n Natronlauge und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Die Fraktion $275-330^\circ/1$ Torr (5,6 g) ging bei nochmaliger Destillation bei $290-330^\circ/1$ Torr über: 5,2 g (37% d. Th.).

$C_{38}H_{38}O_4$ (558,7) ber.: C 81,69; H 6,86;
gef.: C 81,21; H 6,67.

Sie Substanz ist thermisch sehr stabil, kristallisiert auch bei -40° noch nicht und ist in Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan leicht, in Petroläther und Alkohol schwer löslich.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -brom-benzyl]-benzol

5 g 1, 2, 4, 5-Tetrabenzyl-benzol, 8,1 g N-Bromsuccinimid und 40 ml getrockneter reiner Tetrachlorkohlenstoff (aus technischem Tetrachlorkohlenstoff durch 8stündiges Rückflußkochen über Phosphorpentoxid und anschließendes Fraktionieren über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne¹⁹⁾) wurden 90 Minuten lang im Sieden gehalten, bis eine klare rotbraune Lösung entstanden war und eine Probe des Gemisches aus einer wäßrigen Kaliumjodid-Lösung kein Jod mehr in Freiheit setzte. Es wurde noch warm filtriert, das Filtrat auf 20 ml eingeeengt, mit 40 ml Benzin (Kp. $100-120^\circ$) versetzt und das Ganze in Eis gestellt. Nach mehreren Stunden hatte sich durch wiederholtes Reiben (Glasstab) ein kristalliner Niederschlag abgesetzt. Dieser ergab, zweimal aus (120 bzw. 80 ml) Tetrachlorkohlenstoff-Benzin (1 : 3) umkristallisiert, 3,4 g (39,5% d. Th.) winzige weiße Kristalle, Fp. $198-199^\circ$ (Z.).

$C_{34}H_{26}Br_4$ (754,2) ber.: C 54,14; H 3,48;
gef.: C 54,20; H 3,43.

In Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Benzol und Dioxan in der Hitze gut, in Äthanol und Benzin dagegen praktisch unlöslich.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -methoxy-benzyl]-benzol

0,5 g 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -brom-benzyl]-benzol, 20 ml Natriummethylat-Methanol (1,5 g Natrium) und 10 ml Dioxan wurden 3 Stunden unter Rückfluß erwärmt, danach mit Wasser versetzt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und auf Ton getrocknet. Der ätherlösliche Teil wurde nach dem Entfernen des Äthers aus wenig Äthanol umkristallisiert: 0,26 g gelbes Pulver, Fp. 150° (noch nicht analysenrein).

¹⁹⁾ L. HORNER u. E. H. WINKELMANN, Angew. Chem. **71**, 357 (1959).

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -acetoxy-benzyl]-benzol

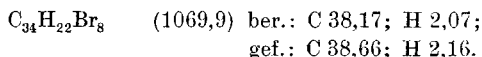
0,5 g 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -brom-benzyl]-benzol, 0,9 g Kaliumacetat und 10 ml Eisessig wurden 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt: 0,31 g weiße Blättchen, Fp. 74—76° (Methanol/Wasser), (noch nicht analysenrein); außerordentlich leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -rhodano-benzyl]-benzol

Durch 2stündiges Kochen von 0,5g 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -brom-benzyl]-benzol, 2,5g Kaliumrhodanid, 5 ml Dioxan und 15 ml Äthanol, Ausfällen mit Wasser und Umlösen mit wenig Äthanol: 0,32 g gelbes Pulver, Fp. 70—72° (noch nicht analysenrein); leicht löslich in Dioxan, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4, α -dibrom-benzyl]-benzol

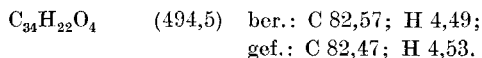
1,5 g 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-brom-benzyl]-benzol und 1,4 g N-Bromsuccinimid in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, analog dem 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[α -brom-benzyl]-benzol: 0,8 g (37,6% d. Th.) winzige weiße Kristalle (Tetrachlorkohlenstoff/Benzin), Fp. 212° (Z.).



Leicht löslich in Dioxan und Benzol, schwer in Eisessig und Aceton, praktisch unlöslich in Alkohol, Äther und Benzin. (In einem Falle trat bei der Bromierung Reaktionsverzögerung auf. Sie konnte durch Zugabe einer Spur Azoisobutyronitril schnell beseitigt werden.)

1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol (in 2 Stufen)

Ein Gemisch aus 10 g 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol, 4 g gepulvertem Chromsäureanhydrid und 200 ml Eisessig wurde unter ständigem Rühren langsam auf 70—80° erwärmt. Nach 2 Stunden wurden weitere 2 g CrO₃ hinzugefügt und so im gleichen Zeitabstand fortgefahren, bis insgesamt 22 g des Oxydationsmittels zugegeben waren. Nach 20 Stunden wurde weitere 20 Stunden auf 100° erwärmt, filtriert und der Rückstand (5,1 g) sowie der durch Zusatz von 200 ml Wasser zum Filtrat noch erhaltene Niederschlag (3,4 g) zusammen mit 8,5 g Chromsäureanhydrid in 200 ml Eisessig bei 100° 20 Stunden weiter oxydiert. Dann wurde bei 70° filtriert, wobei das 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol schon sehr rein anfiel, mit etwas Eisessig, viel Wasser und etwas Äthanol gewaschen und aus 1 l Eisessig umkristallisiert: 8,9 g (79% d. Th.) winzige weiße Nadeln; Fp. 261—263°.

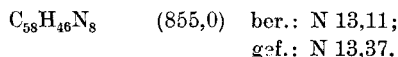


Leicht löslich in Chloroform, Dioxan und heißem Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Äthanol.

1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol-tetra-phenylhydrazon

1 g 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol, 20 ml Äthanol und 5 ml Eisessig wurden auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden des Alkohols erhitzt. Nach Zugabe von 2,6 g Phenylhydrazin wurde noch eine Stunde rückfließend gekocht, der gebildete Niederschlag zweimal mit je 30 ml heißem Dioxan digeriert und der dabei verbliebene schwerlösliche Rückstand aus Dimethylformamid-Äthanol (1 : 9) umgefällt:

1,18 g (68,2% d. Th.) gelbes Pulver, Fp. 235—236° (Z.).



Leicht löslich in Dimethylformamid, mäßig in Benzol, schwer in Äthanol, Äther, Aceton und Eisessig. Wird durch konz. Salzsäure schon in der Kälte, durch verdünnte Mineralsäuren erst in der Wärme rückläufig gespalten.

1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol-di-[4-nitrophenyl]-hydrazon

Das Gemisch aus 0,2 g 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol, 0,3 g 4-Nitro-phenylhydrazin, 8 ml Äthanol und 2 ml Eisessig wurde 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Äthanol ausgekocht:

0,26 g (84,1% d. Th.) braunrotes feinkristallines Pulver; Zp. 208°.

$C_{46}H_{32}N_6O_6$ (764,8) ber.: N 10,99;
gef.: N 11,06.

Leicht löslich in Dioxan und Dimethylformamid, schwer in Alkohol und Eisessig.

3', 4', 3'', 4''-Dibenzo-1', 6', 1'', 6''-tetraphenyl-2', 5', 2'', 5''-tetraaza-[dicyclopentadieno(Δ 1', 5', 1'', 5'')-8', 7': 1, 2; 8'', 7'']; 4, 5-benzol]

1 g (0,002 Mol) 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol und 1,3 g (0,012 Mol) o-Phenylendiamin wurden in der Hitze in 30 ml Dioxan gelöst, mit 5 ml Eisessig versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert, die sechsfache Menge Wasser zugegeben, der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 100 ml Äthanol digeriert, filtriert und in 60 ml siedendem Aceton gelöst. Nach dem Verdunstenlassen eines Teils des Lösungsmittels wurde durch Reiben (Glasstab) die Kristallisation eingeleitet, die erst nach längerem Stehen beendet war. Das Kristallisationsverfahren wurde wiederholt: 0,92 g (72% d. Th.) gelbe Kristalle, Fp. 331—332°.

$C_{46}H_{30}N_4$ (638,7) ber.: N 8,77;
gef.: N 8,86.

Leicht löslich in Dimethylformamid, mäßig in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äthanol. Lösungen der Substanz in konz. Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) werden schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell unter Abscheidung von 1, 2, 4, 5-Tetrabenzoyl-benzol zersetzt.

Oxydation des 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-methyl-benzyl]-benzols

Das Gemisch von 4,8 g (0,001 Mol) 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-methyl-benzyl]-benzol, 18 g Chromsäureanhydrid (in Portionen von 2 g in zweistündigen Abständen zugegeben) und 100 ml Eisessig wurde 30 Stunden unter Rühren auf 70—100° erhitzt, noch warm filtriert und der kristalline Rückstand mit etwas Eisessig und viel Wasser gewaschen. Er wurde sodann in 20 ml 2n Natronlauge digeriert, erneut filtriert und mit viel Wasser und etwas Eisessig gewaschen. Durch Umkristallisieren aus 200 ml Eisessig wurden 0,7 g (13,1% d. Th.) 1, 2, 4, 5-Tetrakis-[4-methyl-benzoyl]-benzol erhalten; Fp. 286° (noch nicht analysenrein).

$C_{38}H_{30}O_4$ (550,6) ber.: C 82,88; H 5,49;
gef.: C 81,58; H 5,41.

Leicht löslich in Chloroform und Dioxan, schwer löslich in Äthanol und Äther.

Aus dem Filtrat schied sich beim Versetzen mit 500 ml konz. Salzsäure ein gelbes Pulver ab, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war.

3,6 g davon wurden in 100 ml Eisessig bei 100° im Verlauf von 25 Stunden mit insgesamt 8 g CrO_3 erneut oxydiert. Dabei bildete sich ein in Eisessig praktisch unlöslicher Nieder-

schlag, der aus 2n Natronlauge mit konz. Salzsäure umgefällt, mit viel Wasser gewaschen und mit je 50 ml Eisessig und Aceton ausgekocht wurde: 1,9 g weißes amorphes Pulver, Fp. 364 bis 370° (Z.), wahrscheinlich in der Hauptsache 1,2,4,5-Tetrakis-[4-carboxy-benzoyl]-benzol, aber noch nicht analysenrein. Praktisch unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Basen.

Tribenzyl-benzol

Aus 10 g der Fraktion 4 des Tris-chlormethyl-benzol-Gemisches (Kp.₃ 139—143°) und 200 ml thiophenfreiem Benzol durch Zugabe von 2 g FeCl₃ unter Rühren innerhalb von 2 Stunden bei 10—15° und 6stündiges Nachrühren, Absaugen, Waschen mit je zweimal 200 ml 2nHCl und 200 ml Wasser, Trocknen über CaCl₂ und Destillieren: 5,2 g gelbliche viskose Flüssigkeit vom Kp.₁ 258—270°, die nach Verrühren mit 20 ml Petroläther bei —25° kristallin erstarrt. Nach noch zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Petroläther: 4,7 g (30% d. Th.), Fp. 54—57°. Das Tribenzylbenzol dürfte überwiegend aus dem 1,2,4-Isomeren bestehen. Vermutlich ist aber noch etwas 1,2,3-Tribenzyl-benzol beigemischt.

C₂₇H₂₄ (348,5) ber.: C 93,06; H 6,94;
gef.: C 93,26; H 6,87; MG 361 (nach RAST).

Leicht löslich in Benzol, Äther, Dioxan, Eisessig, Chloroform und Benzin, schwer in Alkohol.

Die analoge Umsetzung von 10 g der Fraktion 3 (Kp.₃ 135—139°) des Tris-chlormethyl-benzol-Gemischs lieferte 2,2 g Tribenzylbenzol. Aus den Petroläther-Mutterlaugen konnten in diesem Falle durch Ausfrieren bei —50° noch 1,6 g einer weißen, wachsartigen Substanz isoliert werden, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Tris-[methyl-benzyl]-benzol

Analog aus 10 g der Fraktion 4, 80 ml Toluol, 120 ml Schwefelkohlenstoff und 3 g FeCl₃ innerhalb von 2 Stunden bei 15—20° unter 4stündigem Nachrühren. Das bei 262—285°/1 Torr übergehende schwach gelb gefärbte Öl wurde durch erneute Destillation von Harzspuren befreit und farblos erhalten:

6,5 g (37% d. Th.) Isomerengemisch.

C₃₀H₃₀ (390,5) ber.: C 92,26; H 7,74;
gef.: C 92,21; H 7,74.

2,4-Dibenzyl-toluol

Aus 18,9 g (0,1 Mol) 2,4-Bis-chlormethyl-toluol, 320 g Benzol und 4 g FeCl₃ innerhalb von 2 Stunden bei 12°. 1 Stunde nachgerührt: 4,7 g (17,2% d. Th.), farblose Flüssigkeit, Kp._{0,2} 156—157°; n_D²⁰ 1,6012.

C₂₁H₂₀ (272,4) ber.: C 92,60; H 7,40;
gef.: C 92,72; H 7,35.

Fast ohne Geruch und ohne Geschmack, völlig mischbar mit Äther, Benzol, Cyclohexan, Pyridin und Chloroform, schwer löslich in kaltem Äthanol, praktisch unlöslich in Wasser.

2,4-Bis-[methyl-benzyl]-toluol

Wie vorstehend beschrieben, aber mit 320 g Toluol an Stelle des Benzols und bei 14—16° (Dauer der Zugabe des FeCl₃: 1³/₄ Stunden): 10 g (33,3% d. Th.) farblose Flüssigkeit, Kp._{0,5} 175,5—176°, n_D²⁰ 1,5921.

$C_{23}H_{24}$ (300,4) ber.: C 91,95; H 8,05;
gef.: C 91,73; H 8,19.

Eigenschaften sonst wie beim 2,4-Dibenzyl-toluol.

2,4,6-Tribenzyl-toluol

Analog aus 12 g (0,05 Mol) 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol, 350 g Benzol und 3 g $FeCl_3$ in $1\frac{1}{2}$ Stunde bei $14-15^\circ$, 1 Stunde nachgerührt: 3,8 g (20,7% d. Th.) farblose Kristalle, Fp. $63-64,5^\circ$.

$C_{28}H_{26}$ (362,5) ber.: C 92,77; H 7,23;
gef.: C 92,90; H 7,14.

Ohne Geruch und Geschmack, sehr leicht löslich in Benzol, Pyridin und Chloroform, leicht löslich in Äther, Cyclohexan und heißem Äthanol, schwer löslich in kaltem Äthanol, praktisch unlöslich in Wasser.

2,4,6-Tris-[methyl-benzyl]-toluol

Wie vorstehend beschrieben, aber mit 215 g Toluol an Stelle des Benzols: 2,8 g (13,7% d. Th.), gelbliche trübe Flüssigkeit von sirupartiger Konsistenz, $Kp_{0,9}$ $266-267^\circ$, n_D^{20} 1,6011.

$C_{31}H_{32}$ (404,6) ber.: C 92,03; H 7,97;
gef.: C 91,84; H 8,02.

Ohne Geruch und Geschmack, völlig mischbar mit Äther, Benzol, Cyclohexan, Pyridin und Chloroform, schwer löslich in kaltem Äthanol, nicht merklich löslich in kaltem und heißem Wasser.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1963.