

## Über Polybenzylbenzole. III<sup>1)2)</sup>

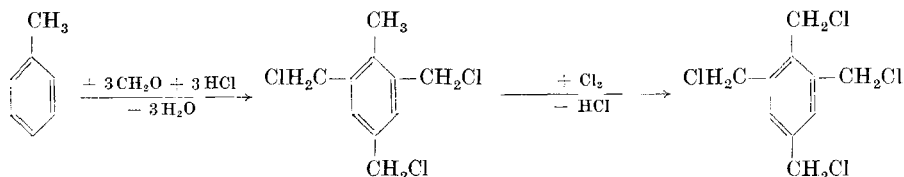
VON GERHARD DRECHSLER UND HARTMUT KÜHLING

### Inhaltsübersicht

Durch Synthese des 1,2,3,5- und 1,2,3,4-Tetrabenzyl-benzols wird bewiesen, daß die von SMYTHE<sup>3)</sup> erhaltene und als „1,2,x,x-Tetrabenzyl-benzol“ bezeichnete Substanz kein Tetrabenzylbenzol gewesen sein kann. Die Darstellung einer Reihe weiterer 1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzole wird beschrieben.

Zum Beweis der in der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> ausgesprochenen Vermutung, daß es sich bei dem von SMYTHE<sup>3)</sup> erwähnten „1,2,x,x-Tetrabenzyl-benzol“ nicht um ein Tetrabenzylbenzol, sondern um 4,4'-Dibenzyl-diphenylmethan handelt, wurden nun die noch fehlenden Tetrabenzylbenzole, das 1,2,3,5- und das 1,2,3,4-Isomere sowie einige ihrer Derivate dargestellt.

Von den als Ausgangsstoffe dienenden beiden Tetrakis-chlormethylbenzolen war nur das 1,2,3,5-Isomere bereits bekannt<sup>4)</sup>. Wir synthetisierten es auf einem neuen, einfacheren Wege, und zwar durch Chlormethylierung von Toluol<sup>5)</sup> und Chlorierung des 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluols gemäß



Die Chlormethylierung des Toluols wurde diesmal in zwei Stufen vorgenommen, um auch diese Variante einmal zu erproben. Dabei trat in der zweiten Stufe keinerlei Verharzung auf, so daß sich hier die Destillation er-

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

<sup>2)</sup> 2. Mitt., G. DRECHSLER u. G. GEHRMANN, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>3)</sup> J. A. SMYTHE, J. chem. Soc. [London] **121**, 1278 (1922).

<sup>4)</sup> A. FUNKE u. C. O. ENGELER, Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 340 (1950); C. 1951 I, 459.

<sup>5)</sup> G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. **19** (291), 283 (1963).

übrigte. Das nachchlormethylierte Produkt brauchte nur umkristallisiert zu werden. Die Chlorierung zum 1,2,3,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (Tetrachlorisodurol) fand in der Schmelze statt. Die Ausbeute war relativ gut.

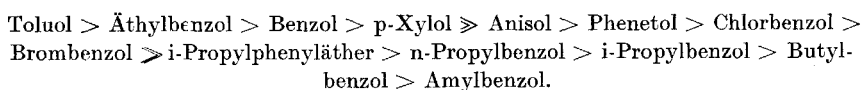
Bei der Umsetzung des Tetrachlorisodurols mit Benzol und seinen Derivaten zu den entsprechenden 1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzolen reagierten Toluol und Äthylbenzol lebhafter, Propyl- und *i*-Propylbenzol dagegen sehr viel langsamer als Benzol, und Butyl- und Amylbenzol selbst bei Zugabe großer Mengen an Eisen(III)-chlorid und Erwärmen auf 40–50° gar nicht mehr. Durch nachträglichen Zusatz von etwas Aluminiumchlorid gelang es aber meist, auch in diesen Fällen neben viel teerigen Produkten in geringer Menge hochsiedende viskose Öle zu erhalten. Sie ließen sich jedoch infolge von Zersetzung destillativ nicht völlig reinigen. Interessant ist, daß durch den Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  offenbar keine Entalkylierung eintrat; denn substituierte Diphenylmethanderivate oder 1,4-Dibenzyl-benzole konnten nicht nachgewiesen werden.

Trotz Anwendung von Reaktionszeiten von 1–2 Tagen war meist eine erhebliche Menge nicht umgesetzten Tetrachlorisodurols verblieben, und zwar nicht nur bei der Umsetzung mit dem schwer reagierenden Butyl- oder Amylbenzol, sondern auch schon bei der Reaktion mit Propyl- oder Chlor- und Brombenzol.

Die beiden Halogenbenzole reagierten noch ziemlich lebhaft. Es gelang aber wegen der Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte nicht, analysenreine Verbindungen zu isolieren.

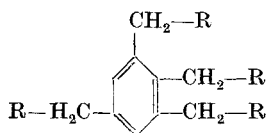
Im Gegensatz zu den genannten Alkyl- und Halogenbenzolen wurden beim Einsatz von Phenoläthern gute Ergebnisse erzielt. Anisol und Phenetol reagierten besser mit Tetrachlorisodurol als die Halogenbenzole, während *i*-Propylphenyläther etwas weniger reaktionsfähig war. In Tab. 1 sind die — mit Ausnahme der Isopropoxyverbindung — analysenrein erhaltenen 1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzole zusammengefaßt. Außer dem Tetrabenzylbenzol und dem Tetrakis-[2,5-dimethyl-benzyl]-benzol dürften sie alle Gemische aus *o*- und *p*-Substitutionsprodukten sein<sup>2)</sup>.

Auf Grund der bisher gesammelten Erfahrungen ergibt sich in bezug auf die Reaktionsbereitschaft der zum Einsatz gelangten aromatischen Verbindungen gegenüber Tetrachlorisodurol die folgende Aktivitätsreihe, in der die niederen Alkylbenzole an der Spitze stehen:



Für die Umsetzung von Tetrachlorisodurol mit den einzelnen Benzolderivaten ist jeweils eine bestimmte Mindestmenge an  $\text{FeCl}_3$  erforderlich, um die Reaktion in Gang zu bringen. In Tab. 2 sind die notwendigen Mindest-

Tabelle 1  
1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzole



Verbindung	R	Siede- bereich °C/1 Torr	Brechung $n_D^{20}$	Schmelz- punkt °C	Aus- beute %
1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzol	$C_6H_5$	257—265	—	97	51
1,2,3,5-Tetrakis-[methyl- benzyl]-benzol	$C_6H_4 \cdot CH_3$	274—283	$\sim 1,6088$	—	47
1,2,3,5-Tetrakis-[2,5-dime- thyl-benzyl]-benzol	$C_6H_3(CH_3)_2$	285—296	—	144	31
1,2,3,5-Tetrakis-[äthyl-ben- zyl]-benzol	$C_6H_4 \cdot C_2H_5$	305—309	$\sim 1,6021$	—	40
1,2,3,5-Tetrakis-[methoxy- benzyl]-benzol	$C_6H_4 \cdot OCH_3$	223—231	$\sim 1,6108$	—	29
1,2,3,5-Tetrakis-[äthoxy- benzyl]-benzol	$C_6H_4 \cdot OC_2H_5$	347—354	$\sim 1,5968$	—	20
1,2,3,5-Tetrakis-[isoprop- oxy-benzyl]-benzol*)	$C_6H_4 \cdot OC_3H_7$	300—304	—	—	20

\*) noch nicht analysenrein

mengen an  $FeCl_3$  und daneben die zweckmäßigerweise anzuwendenden Mengen für die untersuchten Reaktionspartner zusammengestellt. Die Reihenfolge der einzelnen aromatischen Verbindungen in der Tabelle entspricht etwa ihrer Reaktionsfähigkeit. Es ist zweckmäßig, jeweils etwa 50—100% mehr  $FeCl_3$  zu nehmen, als der Mindestmenge entspricht. Ein allzugroßer Überschuß ist aber zu vermeiden, weil dann ein größerer Teil verharzt.

Die Oxydation des 1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzols gelang erst mit einem großen Überschuß an  $CrO_3$  in Eisessig. Arbeiten in konzentrierter Lösung und Erhitzen auf über  $100^\circ$  sowie lange Reaktionszeiten begünstigten die Reaktion. Das erhaltene 1,2,3,5-Tetrabenzoyl-benzol schmilzt bei  $124—125^\circ$ , also etwa  $100^\circ$  tiefer als das von SMYTHE angeführte Keton, und die Analysenwerte sind zutreffender.

Das 1,2,3,5-Tetrabenzoyl-benzol ergab mit Hydrazin zwei Kondensationsprodukte, deren Konstitutionen wegen ihrer geringen Menge noch nicht ermittelt werden konnten.

Das bisher noch unbekanntes 1,2,3,4-Tetrakis-chlormethyl-benzol gewannen wir durch Chlorierung von Prehnilol.

Tabelle 2

Reaktionsfähigkeit der mit Tetrachlorisodurolo (jeweils 6,8 g) umgesetzten Aromaten, gemessen an Katalysatormenge, Konzentration, Reaktionstemperatur und -zeit sowie Menge des nicht umgesetzten Tetrachlorisodurolo (Tid) und Ausbeute an Tetrabenzylbenzol (Tbb)

Aromatische Verbindung	I Menge ml	II CS <sub>2</sub> ml	III Temp. °C	IV Zeit h	V Katalysator			VI Nicht umgesetztes Tid g	VII Ausbeute an Tbb %
					Mindestmenge g	FeCl <sub>3</sub> angewandt g	AlCl <sub>3</sub> angewandt g		
Toluol	150	200	0	5	0,3	0,8	—	—	47,3
Äthylbenzol	50	150	0	8	0,3	1,0	—	0,5	39,9
Benzol	200	—	0	24	0,3	1,0	—	—	50,6
p-Xylol	75	120	3—5	20	0,5	1,5	—	—	31,2
Anisol	100	100	3—5	24	0,5	1,5	—	1,0	29,4
Phenetol	50	150	40	30	1,5	3,0	—	3,1	20,2
Chlorbenzol	50	80	15	48	1,2	2,0	—	3,5	10,0
Brombenzol	50	80	15	48	1,2	2,0	—	3,0	11,1
i-Propyl-phenyl-äther	60	100	40	48	2,0	4,0	—	0,5	19,7
n-Propylbenzol	75	100	25	30	} mit FeCl <sub>3</sub> allein keine Reaktion	5,0	0,5	3,5	4,0
i-Propyl-benzol	75	100	30	48		5,0	0,5	3,4	4,7
n-Butyl-benzol	50	100	50	30		5,0	0,5	4,1	3,0
n-Amyl-benzol	50	100	50	30		5—8	0,5—1	keine Reaktion	

Das Prehnitol erhielten wir durch Chlormethylierung von technischem Xylol zum Bis-chlormethyl-xylol-Gemisch und dessen Reduktion zum Durolo<sup>6)</sup> sowie JACOBSEN-Reaktion<sup>7)</sup> des letzteren.

Bei der Reduktion des Bis-chlormethyl-xylol-Gemischs konnte ohne Nachteil in konzentrierterer Lösung und mit weniger Ätznatron und Zinkstaub gearbeitet werden, was sich vor allem bei größeren Ansätzen vorteilhaft auswirkt.

Die Chlorierung des Prehnitols verlief leichter als die von schon Chlormethylgruppen enthaltenden Methylbenzolen, wie Bis-chlormethyl-xylol oder 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol. Die exotherme Reaktion mußte zur Vermeidung von Verharzungen durch äußere Kühlung so gebremst werden, daß die Innentemperatur nicht über 100° anstieg. Bei richtiger Lenkung der Chlorierung wurden die vier CH<sub>3</sub>-Gruppen fast ausschließlich monochloriert.

<sup>6)</sup> J. v. BRAUN u. J. NELLES, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

<sup>7)</sup> L. HORNER u. W. SPIETSCHKA, Liebigs Ann. Chem. **579**, 165 (1953).

Erst unter schärferen Bedingungen und bei längeren Reaktionszeiten wurden in größerem Umfange weitere Wasserstoffatome ersetzt. Verharzung wurde durch schnelles Chlorieren im kräftigen Chlorstrom und sofortige Destillation vermieden. Die Ausbeute an 1, 2, 3, 4-Tetrakis-chlormethyl-benzol (bezogen auf Prehnilol) betrug 70—75%.

Bei der Umsetzung des Tetrachlorprehnilols mit Benzol zum 1, 2, 3, 4-Tetrabenzyl-benzol mußten schärfere Bedingungen angewandt werden als bei der Darstellung der anderen beiden Isomeren. Die 1, 2, 3, 4-Verbindung konnte zudem nur bei Einsatz sehr reinen Tetrachlorprehnilols kristallisiert erhalten werden (Fp. 111—112°).

Die Oxydation des 1, 2, 3, 4-Tetrabenzyl-benzols gelang trotz Erhöhung der Konzentration und der Temperatur sowie Verlängerung der Reaktionszeit nur teilweise. Es wurde ein zähes, allmählich amorph erstarrendes gelbes Produkt erhalten, das sich nicht genügend reinigen ließ.

Die Umsetzung des rohen Oxydationsproduktes mit Hydrazin ergab ebenfalls kein einheitliches Produkt.

Wird die in der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> angegebene Tab. 1 durch die von uns neu synthetisierten Tetrabenzyl- und -benzoyl-benzole, das

	Fp. °C		Fp. °C
1, 2, 3, 5-Tetrabenzyl-benzol	97	sowie 1, 2, 3, 5-Tetrabenzoyl-benzol	124—125

und das

1, 2, 3, 4-Tetrabenzyl-benzol 111—112 sowie 1, 2, 3, 4-Tetrabenzoyl-benzol schmierig ergänzt, so ergibt sich klar, daß SMYTHE<sup>3)</sup> kein Tetrabenzylbenzol in Händen gehabt haben kann.

### Beschreibung der Versuche

#### 1, 2, 3, 5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (Tetrachlorisodurool)

a) Chlormethylierung von Toluol zum 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol nach<sup>5)</sup>, aber in 2 Stufen

##### 1. Stufe:

In das Gemisch aus 1380 g (15 Mol) Toluol, 4,5 l reinem Tetrachlorkohlenstoff, 1350 g (45 Mol) Paraformaldehyd und 2045 g (15 Mol) wasserfreiem Zinkchlorid wurde unter lebhaftem Rühren bei 50—52° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 2 Stunden wurden innerhalb von etwa 10 Stunden portionsweise insgesamt 1785 g (15 Mol) Thionylchlorid zugegeben. Nach 14stündiger Gesamtreaktionszeit wurde 3mal mit je 10 l Wasser, 4mal mit je 5 l 2 n Natronlauge, 2mal mit je 10 l Wasser, 2mal mit je 5 l 2proz. Kaliumhexacyanoferratlösung<sup>5)</sup> und noch 2mal mit je 10 l Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es wurden zwei Hauptfraktionen erhalten:

Fraktion 1	1390 g	Kp. <sub>1</sub>	100—143°
Fraktion 2	1100 g	Kp. <sub>1</sub>	143—215°

Die erste Fraktion, in der Hauptsache 2, 4-Bis-chlormethyl-toluol, lieferte bei nochmaliger Destillation 1285 g (45% d. Th.) Destillat vom Kp.<sub>1</sub> 122—129°, Fp. 38—45°.

Aus der zweiten Fraktion wurden durch Fraktionierung 960 g (26,9% d. Th.) 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol vom  $K_{p,1}$  160–200°, Fp. 70–80°, erhalten.

#### 2. Stufe:

1230 g (6,5 Mol) des Bis-chlormethyl-toluols vom Fp. 38–45° wurden mit 2 l Tetra-chlorkohlenstoff, 195 g (6,5 Mol) Paraformaldehyd und 885 g (6,5 Mol) Zinkchlorid vermischt und durch 12stündiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei  $\sim 60^\circ$  unter Rühren und portionsweiser Zugabe von insgesamt 775 g (6,5 Mol) Thionylchlorid erneut chlormethyliert. Dabei trat keinerlei Verharzung ein. Nach dreimaligem Waschen mit Wasser und 2 n Natronlauge wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben 1110 g (72,5% d. Th., bezogen auf Bis-chlormethyl-toluol) hellgelbe Blättchen zurück, Fp. 70–80°.

Gesamtausbeute an 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 70–80°: 2070 g (58,1% d. Th., bezogen auf eingesetztes Toluol), daraus durch 3maliges Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther (4 : 1): 1404 g (39,4% d. Th., bezogen auf eingesetztes Toluol) 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol, Fp. 95–96°.

#### b) Chlorierung des 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluols zum 1, 2, 3, 5-Tetrakis-chlormethyl-benzol

In 95 g (0,4 Mol) 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol wurde unter kräftigem Rühren und Belichten mit einer 1000-Watt-Lampe in der Schmelze bei 110–115° Chlor eingeleitet. Nach 60–70 Minuten hatte das Tris-chlormethyl-toluol pro Mol  $\frac{1}{2}$  Mol Chlor aufgenommen. Es wurde noch 10 Minuten Stickstoff durchgeleitet und entweder sofort fraktioniert ( $K_{p,1}$  159 bis 165°) oder, bei sehr hellgelben Produkten, nur aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol und Petroläther im Verhältnis 1 : 2 : 3 umkristallisiert:

66,5 g (61% d. Th.), Fp. 99–101° (Schmelzpunkt laut Literatur<sup>4</sup>): 101°.

Wie später durch weitere Umkristallisation einer Restprobe festgestellt wurde, schmilzt die reine Verbindung erst bei 110–110,5°:

$C_{10}H_{10}Cl_4$  (272,0) ber.: C 44,15; H 3,71;  
gef.: C 44,11; H 3,76.

Äthanol ist für die Umkristallisation nur bedingt geeignet. Aus dem Rohprodukt konnte mit Äthanol allein lediglich ein Produkt von konstanten Fp. 80–90° erhalten werden. Erst durch Anwendung des erwähnten Lösungsmittelgemischs ließ sich der Schmelzpunkt weiter erhöhen.

#### 1, 2, 3, 5-Tetrabenzyl-benzol

13,6 g (0,05 Mol) Tetrachlorisodurool wurden in 400 ml thiophenfreiem Benzol gelöst und im Verlauf von zwei Stunden unter Rühren portionsweise in Abständen von 20 Minuten mit insgesamt 2 g Eisen(III)-chlorid versetzt, wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlung bei 0–3° gehalten wurde. Nach 8stündigem Rühren bei Eistemperatur wurde noch 16 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt (die HCl-Entwicklung ließ merklich nach, hörte aber nicht vollständig auf), das  $FeCl_3$  abfiltriert und das Filtrat zweimal mit je 200 ml 2 n HCl und zweimal mit 200 ml Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Destillieren im Schwertkolben ging bei 1 Torr zwischen 257 und 265° ein schwach rötlich gefärbtes Öl über, das beim Abkühlen zum größten Teil erstarrte. Das Destillat wurde durch Verreiben mit wenig Petroläther und Absaugen von den roten Ölen befreit und aus 100 ml Petroläther umkristallisiert: 11,1 g (50,6% d. Th.), farblose Nadeln, Fp. 97°.

$C_{24}H_{30}$  (438,6) ber.: C 93,11; H 6,89;  
gef.: C 93,12; H 6,89.

Leicht löslich in Benzol Eisessig, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in der Kälte in Methanol, Äthanol, Benzin und Petroläther.

### 1, 2, 3, 5-Tetrakis-[methyl-benzyl]-benzol

Analog aus 6,8 g (0,025 Mol) Tetrachlorisodurol, 150 ml Toluol und 200 ml Schwefelkohlenstoff durch Zugabe von 0,8 g  $\text{FeCl}_3$  in 2 Portionen innerhalb einer Stunde bei Eistemperatur, 2stündiges Nachrühren bei Eistemperatur und 2stündiges Nachrühren bei Raumtemperatur. Die Destillation ergab 5,85 g (47,3% d. Th.) Rohprodukt vom  $Kp_{-1}$  255—287°.

Bei der dritten Destillation ging die Substanz beim  $Kp_{-1}$  274—283° als farbloses Öl über: 3,9 g (32% d. Th.)

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}$  (494,7) ber.: C 92,26; H 7,74;  
gef.: C 92,52; H 7,76.

### 1, 2, 3, 5-Tetrakis-[2, 5-dimethyl-benzyl]-benzol

Analog aus 6,8 g Tetrachlorisodurol, 75 ml p-Xylol, 120 ml Schwefelkohlenstoff und 1,5 g  $\text{FeCl}_3$  innerhalb einer Stunde, aber Reaktionszeit insgesamt 8 Stunden bei 0—5°, dann 12 Stunden bei Raumtemperatur: 4,3 g (31,2% d. Th.) stark fluoreszierendes, gelborangefarbenes Öl,  $Kp_{-1}$  285—296°.

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}$  (550,8) ber.: C 91,58; H 8,42;  
gef.: C 91,63; H 8,41.

### 1, 2, 3, 5-Tetrakis-[äthyl-benzyl]-benzol

Aus 6,8 g Tetrachlorisodurol, 50 ml Äthylbenzol, 150 ml Schwefelkohlenstoff und 1 g  $\text{FeCl}_3$  innerhalb einer Stunde, Reaktionszeit 6 Stunden bei 0° und 2 Stunden bei Raumtemperatur: 5,5 g (39,9% d. Th.) gelb fluoreszierendes Öl,  $Kp_{-1}$  305—309°.

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}$  (550,8) ber.: C 91,58; H 8,42;  
gef.: C 91,18; H 8,50.

### 1, 2, 3, 5-Tetrakis-[methoxy-benzyl]-benzol

Aus 6,8 g Tetrachlorisodurol, 100 ml Anisol, 100 ml Schwefelkohlenstoff und 1,5 g  $\text{FeCl}_3$  innerhalb einer Stunde bei 3—5°, dann 9 Stunden bei Eistemperatur und 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt: 4,1 g (29,4% d. Th.) gelbes fluoreszierendes Öl,  $Kp_{-1}$  223—231°.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_4$  (558,7) ber.: C 81,69; H 6,86;  
gef.: C 81,59; H 6,93.

### 1, 2, 3, 5-Tetrakis-[äthoxy-benzyl]-benzol

Aus 6,8 g Tetrachlorisodurol, 50 ml Phenetol, 150 ml Schwefelkohlenstoff und 3 g  $\text{FeCl}_3$  innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur, dann 30 Stunden bei 30—40°: 3,1 g (20,2% d. Th.) orangegelbes, stark fluoreszierendes, hochviskoses Öl,  $Kp_{-1}$  347—354°.

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_4$  (614,8) ber.: C 82,05; H 7,54;  
gef.: C 82,15; H 7,66.

**1, 2, 3, 5-Tetrakis-[isopropoxy-benzyl]-benzol**

Aus 6,8 g Tetrachlorisodurol, 60 ml *i*-Propylphenyläther, 100 ml Schwefelkohlenstoff und 4 g FeCl<sub>3</sub> innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur, dann 48 Stunden bei Siedetemperatur des CS<sub>2</sub>. Filtrat dreimal mit 200 ml 2 n HCl und dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen. Bei der Destillation trat teilweise Zersetzung ein. Nochmalige Destillation ergab 3,3 g (19,7% d. Th.) gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 300–304°, dessen Analyse aber wegen der Zersetzung unbefriedigend ausfiel.

C<sub>46</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub> (670,9) ber.: C 82,35; H 8,11;  
gef.: C 81,52; H 8,03.

**1, 2, 3, 5-Tetrakis-[propyl-, butyl- und amyl-benzyl]-benzol**

Die Umsetzung mit *n*- und *i*-Propyl-, *n*-Butyl- und *n*-Amylbenzol wurde in konzentrierter Lösung (50 ml Alkylbenzol in 100 ml CS<sub>2</sub>) bei ~ 50° und unter Zusatz von 5–8 g FeCl<sub>3</sub> auf 6,8 g Tetrachlorisodurol versucht. Da keine merkliche Reaktion einsetzte, wurden noch 0,5–1 g AlCl<sub>3</sub> zugegeben. Darauf war bei allen Ansätzen geringe HCl-Entwicklung zu verzeichnen. Nach 30–48 Stunden wurde wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation im Schwertkolben wurden 60–70% des eingesetzten Tetrachlorisodurols zurückgewonnen. Dann stieg die Temperatur auf über 300° bei 1 Torr an und gingen die Tetrabenzylbenzole unter starker Zersetzung in Form viskoser, fluoreszierender Öle über. Die Analysen ergaben zu niedrige Werte. Im einzelnen wurden erhalten:

1, 2, 3, 5-Tetrakis-[*n*-propyl-benzyl]-benzol Kp.<sub>1</sub> 308–314, Rohausbeute 4%  
1, 2, 3, 5-Tetrakis-[*i*-propyl-benzyl]-benzol Kp.<sub>1</sub> 270–280, Rohausbeute 4,7%  
1, 2, 3, 5-Tetrakis-[*n*-butyl-benzyl]-benzol Kp.<sub>1</sub> 300–315, Rohausbeute 3%  
1, 2, 3, 5-Tetrakis-[*n*-amyl-benzyl]-benzol: Amylbenzol reagierte nicht.

**1, 2, 3, 5-Tetrakis-[brom-benzyl]-benzol**

Aus 6,8 g Tetrachlorisodurol, 50 ml Brombenzol, 80 ml CS<sub>2</sub> und 3 g FeCl<sub>3</sub> innerhalb einer Stunde bei 10–15°. Nach 8 Stunden wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch 36 Stunden stark gerührt: 2,1 g (11,1% d. Th.) gelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 351–360° unter starker Zersetzung. Noch nicht alalysenrein.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>4</sub> (754,2) ber.: C 54,14; H 3,48;  
gef.: C 53,26; H 3,93.

**1, 2, 3, 5-Tetrakis-[chlor-benzyl]-benzol**

Analog mit 50 ml Chlorbenzol. Das Tetrakis-[chlor-benzyl]-benzol war noch weniger temperaturbeständig als das Tetrakis-[brom-benzyl]-benzol und zersetzte sich bei 330 bis 350°/1 Torr zum größten Teil.

**1, 2, 3, 5-Tetrabenzoyl-benzol**

Zu 5 g 1, 2, 3, 5-Tetrabenzylbenzol in 70 ml Eisessig wurden unter Rühren und Erwärmen auf 110° anteilweise innerhalb von 5 Stunden 15 g CrO<sub>3</sub> gegeben. Dann wurde noch 55 Stunden bei 110° nachgerührt, filtriert und das Keton durch Zusatz von 50proz. wäßriger Methanollösung zum Filtrat ausgefällt. Das schmierige, unreine Produkt wurde nochmals 50 Stunden in Eisessig bei 110° mit 15 g CrO<sub>3</sub> oxydiert, dann abgesaugt und in der Kälte er-



neut mit wäßrigem Methanol gefällt. Von den anhaftenden und mitgefällten Chromsalzen ließ es sich durch mehrmaliges Auflösen in heißem Eisessig und Wiederausfällen mit wäßrigem Methanol befreien. Der nach Umkristallisieren aus Methanol (50 ml pro g) unter Zusatz von wenig Eisessig erhaltene weiße, grobkörnige Stoff schmolz bei 124–125°. Ausbeute: 2,8 g (49,7% d. Th.)

$C_{34}H_{22}O_4$  (494,5) ber.: C 82,57; H 4,49;  
gef.: C 82,37; H 4,54.

### Umsetzung von 1,2,3,5-Tetrabenzoyl-benzol mit Hydrazin

0,5 g 1,2,3,5-Tetrabenzoyl-benzol wurden in 40 ml Äthanol in der Hitze gelöst und mit 2 ml etwa 90proz. Hydrazin versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb. Nach Ansäuern mit 3 ml Eisessig wurde die Farbe immer intensiver und nach halbstündigem Kochen war sie orange. Nun wurde noch 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und über Nacht stehen gelassen. Dabei fiel ein kristalliner, stark voluminöser Niederschlag von intensiv rotoranger Farbe aus; Fp. 300–304° unter Dunkelfärbung (Äthanol).

Analyse: gef.: N 11,66.

Durch Eineingen der alkoholischen Mutterlauge konnte noch ein gelber Stoff erhalten werden; Fp. 180–183° (Methanol/Eisessig).

Analyse: gef.: N 12,45.

Beide Analysen lassen noch keine sinnvolle Deutung zu.

### 1,2,3,4-Tetrakis-chlormethyl-benzol (Tetrachlorprehnitol)

#### a) Durol

Nach<sup>8)</sup>, aber mit 200 g Ätznatron, 150 g Zinkstaub und 1,5 l Wasser auf 100 g Bis-chlormethyl-xylo-Gemisch. Reaktionszeit 8 Stunden, Temperatur 100°, Ausbeute ~ 80%.

#### b) Prehnitol (nach ?) und <sup>8)</sup>)

100 g reines Durol wurden unter Rühren mit einer Mischung von 70 ml konz. Schwefelsäure und 30 ml 65proz. Oleum übergossen. Die Lösung färbte sich sofort dunkel, und die Temperatur stieg auf 70–80°. Der entstandene schwarze Sirup wurde 10 Stunden auf dem Wasserbad bei 75° gerührt und nach Abkühlen in 1,5 l Eiswasser eingetragen. Die gelbbraune, stark saure Lösung wurde mit wäßriger Natronlauge versetzt (bis zum pH 8) und sodann vom ungelösten schwarzen Rückstand abfiltriert. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbad bis zum Beginn der Kristallisation schieden sich 160 g (91% d. Th.) Natriumphrenitolsulfonat aus.

Die 160 g Sulfonat wurden in 500 ml Wasser aufgeschlämmt und vorsichtig zu einer Lösung von 200 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser gegeben, die sich in einem 1-Liter-Dreihalskolben in einem Ölbad von 200° befand und durch die ein kräftiger Strom überhitzten Wasserdampfes (200°) geleitet wurde. Die Sulfonatlösung wurde derart zugegeben, daß die Temperatur im Kolben zwischen 140 und 160° blieb. Die Hydrolyse erfolgte sofort,

<sup>8)</sup> L. I. SMITH u. A. R. LUX, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2999 (1929).

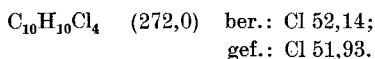
und der Kohlenwasserstoff wurde als hellgelbes Öl übergetrieben: 57,6 g (63,5% d. Th., bezogen auf Natriumprehnitol-sulfonat).

Die Fraktionierung des Rohproduktes ergab u. a. 34,5 g Destillat vom Kp.<sub>12</sub> 69–85°, aus dem durch noch zweimalige Destillation 26,8 g Prehnitol vom Kp.<sub>12</sub> 77–80°, Fp. – 7,2° (26,8% d. Th., bezogen auf Durol) erhalten wurden.

(SMITH und CASS<sup>9)</sup> geben für reines Prehnitol an: Kp.<sub>25</sub> 96,4°, Fp. – 7,2°. SMITH und LUX<sup>8)</sup> fanden zuvor für ganz reines Prehnitol: Fp. – 6,4°.)

#### c) Chlorierung des Prehnitols zum 1,2,3,4-Tetrakis-chlormethyl-benzol

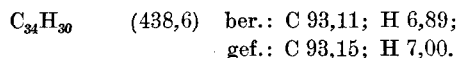
26,8 g (0,2 Mol) reines Prehnitol wurden im kräftigen Chlorstrom unter Rühren und Belichten mit einer 1000-Watt-Lampe bei 80–90° bis etwa zur Verdoppelung des Einsatzgewichtes chloriert (zeitweiliges Kühlen erforderlich). Nach 15 Minuten langem Durchleiten von Stickstoff bei 80° wurde destilliert, wobei das Tetrachlorprehnitol beim Kp.<sub>1</sub> 153–159° als farbloses Öl überging: 44,5 g (81% d. Th.). Durch Verreiben mit Petroläther und Stehenlassen im Dewargefäß konnte es zur Kristallisation gebracht werden. (Beim Einsatz von weniger reinem Prehnitol war die Kristallisation sehr erschwert.) Zweimaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und Äthanol (2 : 1) lieferte 39,5 g (74% d. Th.) reines 1,2,3,4-Tetrakis-chlormethyl-benzol, Fp. 118–119°.



Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Aceton, in der Kälte schwer löslich in Äthanol, Benzin, Petroläther und Ligroin.

#### 1,2,3,4-Tetrabenzoyl-benzol

Aus 6,8 g (0,025 Mol) Tetrachlorprehnitol, 200 ml Benzol und 2 g FeCl<sub>3</sub> im Verlauf von 2 Stunden bei 8–10°, wie beim 1,2,3,5-Tetrabenzyl-benzol beschrieben, Reaktionszeit aber 30 Stunden (während der letzten Stunden auf 15–20° erwärmt). Zweimalige Destillation im Schwertkolben ergab 3,4 g (31% d. Th.) zähes, gelbes Öl vom Kp.<sub>1</sub> 261–270°.



Das hellgelbe, fluoreszierende Öl konnte durch Verreiben mit Petroläther und langes Stehen in der Kälte zur teilweisen Kristallisation gebracht werden. Umkristallisieren aus wenig Aceton und anschließend aus Benzin (100–120°) ergab durchsichtige Nadeln vom Fp. 111–112°.

#### 1,2,3,4-Tetrabenzoyl-benzol

5 g 1,2,3,4-Tetrabenzyl-benzol wurden unter Rühren in 50 ml Eisessig in der Wärme gelöst. Innerhalb von 5 Stunden wurde anteilweise mit insgesamt 20 g CrO<sub>3</sub> versetzt und 70 Stunden bei 115–120° gerührt. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit 50 ml Eisessig

<sup>9)</sup> L. I. SMITH u. O. W. CASS, J. Amer. chem. Soc. 54, 1620 (1932).

verdünnt und das Reaktionsprodukt durch Zusatz von wäßrigem Methanol ausgefällt. Das schmierige Produkt wurde nochmals unter den gleichen Bedingungen oxydiert. Trotz aller Bemühungen war es nicht kristallin zu erhalten.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1963.