

Über Polybenzylbenzole. IV¹⁾²⁾³⁾**Eignung verschiedener FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren zur Polybenzylbenzolsynthese**

VON GERHARD DRECHSLER UND WERNER GERULL

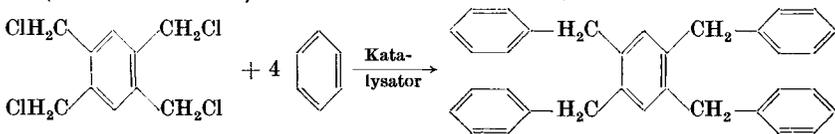
Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Am Beispiel der Synthese des 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzols aus Tetrachlordurol und Benzol wird die Brauchbarkeit verschiedener Katalysatoren zur Darstellung von Polybenzylbenzolen untersucht. Außer FeCl_3 zeigt lediglich SbCl_5 noch eine gleich gute Wirksamkeit. Alle anderen untersuchten Katalysatoren ergaben geringere Ausbeuten oder gar keine Umsetzung. ZrCl_4 erwies sich als sehr aktiver Katalysator, wirkt aber ebenso spaltend wie AlCl_3 .

Durch partielle Vergiftung mit Aceton oder POCl_3 kann die spaltende Wirkung des AlCl_3 herabgesetzt und in gewissem Umfange Tetrabenzylbenzol erhalten werden. Die Mischung von FeCl_3 zum AlCl_3 hat die gleiche Wirkung. Ganz allgemein ist festzustellen, daß optimale Ausbeuten bei Verwendung von jeweils 0,4 Molen des betreffenden Katalysators auf 1 Mol Tetrachlordurol erhalten werden.

Die bisherigen Versuche zur Darstellung von Polybenzylbenzolen waren nur mit Aluminiumchlorid¹⁾, Zinkchlorid¹⁾, Zinn(IV)chlorid¹⁾ und Eisen(III)-chlorid¹⁾²⁾³⁾ durchgeführt worden. Von diesen Katalysatoren hatte sich lediglich Eisen(III)-chlorid als brauchbar für die gewünschte Umsetzung erwiesen. Aluminiumchlorid wirkte spaltend und isomerisierend, und Zinkchlorid und Zinn(IV)-chlorid ergaben keine Reaktion¹⁾. Am Beispiel der Synthese des 1, 2, 4, 5-Tetrabenzyl-benzols aus 1, 2, 4, 5-Tetrakis-chlormethylbenzol (Tetrachlordurol) und Benzol



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

²⁾ 2. Mitt. G. DRECHSLER u. G. GEHRMANN, J. prakt. Chem. [4] **23**, 234 (1964).

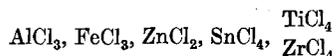
³⁾ 3. Mitt. G. DRECHSLER u. H. KÜHLING, J. prakt. Chem. [4] **23**, 248 (1964).

wurde nun die Eignung weiterer FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren zur Darstellung von Polybenzylbenzolen untersucht bzw. wurden die günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt.

Für die FRIEDEL-CRAFTS-Ketonsynthese aus Toluol und Acetylchlorid fanden DERMER und Mitarbeiter⁴⁾ folgende Aktivitätsreihe:



CALLOWAY⁵⁾ erhielt bei anderen ähnlichen Untersuchungen die Reihe:



Da die Acylierung und Alkylierung nach demselben elektrophilen Reaktionsmechanismus verlaufen und sich im wesentlichen nur durch die erforderliche Katalysatormenge unterscheiden, geben diese Reihen auch Hinweise für die voraussichtliche Wirkung der Katalysatoren bei der Alkylierung.

Von den obigen Katalysatoren wurde bisher bei FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen Aluminiumchlorid am häufigsten verwandt. Die Anwendung von Eisen(III)-chlorid ist erst in geringerem Umfange beschrieben⁷⁾. Antimon(III)-chlorid⁴⁾ und Antimon(V)-chlorid⁴⁾⁶⁾ wurden nur zur Ketonsynthese eingesetzt. Titan(IV)-chlorid diente vornehmlich zur Darstellung von Ketonen⁶⁾⁷⁾, aber auch zur Alkylierung mit Alkylhalogeniden⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾. Zirkon(IV)-chlorid wurde in einigen Fällen ebenfalls bereits zu Acylierungen und Alkylierungen verwandt⁷⁾¹¹⁾. Wismut(III)-chlorid ist vor den Untersuchungen von DERMER und Mitarbeitern⁴⁾ als Katalysator für FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen noch nicht bekannt gewesen.

Wir führten nun im einzelnen folgende Umsetzungen des 1, 2, 4, 5-Tetrakis-chlormethyl-benzols mit Benzol durch:

1. Umsetzung in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid

Als Ergänzung zu den bisherigen Untersuchungen¹⁾ wurden noch die günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt. Die Abhängigkeit der Ausbeute

⁴⁾ O. C. DERMER, D. M. WILSON, F. M. JOHNSON u. V. H. DERMER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2881 (1941).

⁵⁾ N. O. CALLOWAY, Chem. Rev. **17**, 376 (1935).

⁶⁾ O. C. DERMER u. R. A. BILLMEIER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 464 (1942).

⁷⁾ E. WEPTYPOBOCH, I. KOWALSKI u. A. ROESKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1232 (1933).

⁸⁾ G. STADNIKOW u. L. KASCHTANOW, J. russ. phys. chem. Ges. **60**, 1117 (1928); Chem. Zbl. 1929 I, 1089.

⁹⁾ G. STADNIKOW u. L. KASCHTANOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1389 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 241.

¹⁰⁾ N. M. CULLINANE u. D. M. LEYSHON, J. chem. Soc. (London) **1954**, 2942.

¹¹⁾ P. KRISHNAMURTI, J. Madras Agr. Students Union 1928, 40; Chem. Zbl. 1929 I, 2156.

an 1, 2, 4, 5-Tetrabenzyl-benzol von der Katalysatormenge ist in Abb. 1 dargestellt. Wie ersichtlich, ändert sich die Ausbeute erheblich mit der Katalysatormenge. Sie erreicht ein Maximum ($\sim 52\%$) bei 1,6 g (0,01 Mol) FeCl_3 , etwa der Menge, die wir von Anfang an mit dem gleichen Erfolg angewandt hatten¹⁾.

Der Verlauf der Ausbeutekurve in Abb. 1 läßt sich durch die Annahme deuten, daß die vorliegende Alkylierungsreaktion, ähnlich wie die Reaktion zwischen Derivaten des Benzylchlorids und Benzol¹²⁾, eine Reaktion 3. Ordnung ist. Bei Konstanzhaltung der Tetrachlordurol- und Benzolmenge muß sich dabei die Ausbeute an Tetrabenzylbenzol in Abhängigkeit von der Katalysatormenge ändern.

Ein einfacher Ionisationsmechanismus¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾, wie er für die Alkylierungsreaktion angenommen wurde, reicht zur Erklärung des Kurvenverlaufs nicht aus. Man neigt heute mehr zur Annahme des sogenannten Verdrängungsmechanismus¹²⁾¹⁶⁾, der über einen σ -Komplex verläuft und an einigen speziellen Beispielen der Alkylierung mit primären Alkylhalogeniden nachgewiesen wurde¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾.

Das Auftreten einer Maximum-Minimum-Kurve bei der vorliegenden Alkylierung läßt sich dadurch erklären, daß außer der Bildung von Tetrabenzylbenzol gleichzeitig auch die Entstehung harziger Nebenprodukte katalysiert wird. Bei der maximalen Ausbeute an Tetrabenzylbenzol hat die Harzbildung ihren Höhepunkt noch nicht erreicht, so daß sie bei weiterer Vergrößerung der Katalysatormenge noch zunimmt. Dadurch sinkt die Ausbeute an Tetrabenzylbenzol wieder. Wenn auch die Harzbildung ihren Höchstwert erreicht hat, ändern sich Ausbeute und Harzmenge bei weiterer Erhöhung der Katalysatormenge praktisch nicht mehr.

2. Umsetzung in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid

Entsprechend der Stellung des SbCl_5 in der ersten Aktivitätsreihe unmittelbar vor dem FeCl_3 wurden auch etwa die gleichen Ausbeuten an 1, 2, 4, 5-Tetrabenzyl-benzol erhalten. Die zugehörige Ausbeutekurve zeigt Abb. 2.

Überraschend ist in Abb. 2 das Auftreten zweier Maxima. Die Kurven in Abb. 1 und 2 verlaufen bis zum Fünffachen der Mindestkatalysatormenge, die molmäßig beim SbCl_5 geringer ist als beim FeCl_3 , weitgehend gleich. Beim Vierfachen erreichen beide ihr Maximum und beim Fünffachen ihr Minimum. In Abb. 2 tritt dann aber beim sechsfachen Wert der Mindest-

¹²⁾ H. C. BROWN u. M. GRAYSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6285 (1953).

¹³⁾ CH. C. PRICE, Org. Reactions, Vol. III, S. 4.

¹⁴⁾ H. C. BROWN, L. P. EDDY u. R. WONG, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6275 (1953).

¹⁵⁾ H. JUNGK, CH. R. SMOOT u. H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2185 (1956).

¹⁶⁾ H. C. BROWN u. H. JUNGK, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5584 (1955).

menge ein neues und zwar noch größeres Maximum auf. Bei der siebenfachen Katalysatormenge ist die Ausbeute wieder minimal. Die Ursache für das Auftreten eines Vormaximums bei Verwendung von Antimon(V)-chlorid ist noch nicht geklärt. Aus beiden Kurven ergibt sich übereinstimmend, daß die maximale Ausbeute jeweils bei Verwendung von 10 Millimolen Katalysator auf 25 Millimole Tetrachlordurol erzielt wird, d. h. daß für die optimale Umsetzung von 1 Mol Tetrachlordurol mit Benzol 0,4 Mole FeCl_3 oder SbCl_5 erforderlich sind.

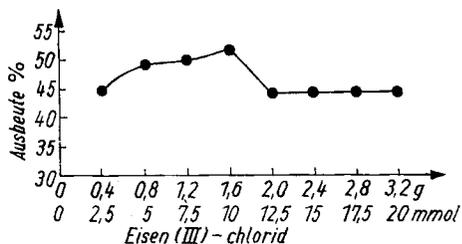


Abb. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrabenzylbenzol von der FeCl_3 -Menge

Eine Verlängerung der meist angewandten Reaktionszeit von 12 Stunden wirkte sich bei Konstanthaltung der übrigen Reaktionsbedingungen zunächst nur unwesentlich aus. Nach Überschreiten einer bestimmten Grenze (20 Stunden) sank die Ausbeute jedoch ziemlich schnell durch vermehrte Bildung harziger Nebenprodukte.

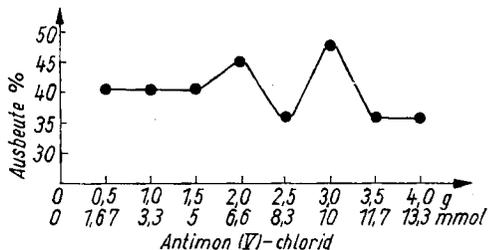


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrabenzylbenzol von der SbCl_5 -Menge

3. Umsetzung in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid

Bei Verwendung von TiCl_4 war eine einigermaßen befriedigende Chlorwasserstoffentwicklung erst bei 80° zu beobachten. Die besten Ergebnisse wurden mit 1,9 g Katalysator erzielt (s. Tab. 1). Eine Erhöhung der Konzentration des Tetrachlordurols sowie der Katalysatormenge wirkten sich auch bei kürzerer Reaktionszeit ungünstig auf die Ausbeute aus. Bei Anwendung der Mindestkatalysatormenge (1,0 g) lagen die Ausbeuten an Tetrabenzylbenzol unter 20%. TiCl_4 ist daher für diese Alkylierungsreaktion wenig geeignet, zumal das isolierte Tetrabenzylbenzol auch nach mehrmaligem Destillieren und Umkristallisieren noch gelb aussieht.

4. Umsetzung in Gegenwart von Zirkon(IV)-chlorid

Zirkon(IV)-chlorid, das in der zweiten Aktivitätsreihe⁵⁾ an derselben Stelle steht wie TiCl_4 , zeigte wider Erwarten eine große Aktivität. Eine solche war auch schon früher bei der Umsetzung von Toluol mit Acetylchlorid zum 4-Methylacetophenon¹⁷⁾ beobachtet worden, bei der ZrCl_4 bes-

¹⁷⁾ H. W. HEINE, D. L. COTTLE u. H. L. VAN MATER, J. Amer. chem. Soc. 68, 524 (1946).

sere Ausbeuten ergab als AlCl_3 . Bei der Umsetzung von Tetrachlordurol mit Benzol wirkte ZrCl_4 aber ebenso isomerisierend wie AlCl_3 . Schon bei großer Verdünnung, kurzer Reaktionszeit und der tiefsten Temperatur, bei der eine Reaktion zu beobachten war ($20\text{--}22^\circ$), trat bei Verwendung von 1,25 g ($\sim 0,005$ Mol) ZrCl_4 auf 6,8 g Tetrachlordurol in 200 ml Benzol eine fast quantitative Spaltung unter Bildung von Diphenylmethan ein. Daneben wurde etwas Harz erhalten, und es entstand auch immer in ganz geringer Menge ein Gemisch aus 1,2- und 1,4-Dibenzyl-benzol. Dieses Gemisch, das eine bestimmte Kristallform und einen scharfen Schmelzpunkt (83°) besitzt, wird schon von ZINCKE¹⁸⁾ erwähnt, der es beim Einwirkenlassen von Zinkstaub auf eine Lösung von Benzylchlorid in Benzol erhielt. Er trennte die beiden Isomeren durch langwierige fraktionierte Kristallisation und bewies ihre Struktur, indem er sie zu den entsprechenden Ketonen oxydierte¹⁹⁾.

Durch Erhöhung der Konzentration des Tetrachlordurols, Verlängerung der Reaktionszeit und Erhöhung der Temperatur ließ sich die spaltende Wirkung des ZrCl_4 nicht vermindern. Zwar wurde etwas weniger Diphenylmethan erhalten, aber dafür nahmen die Mengen an Harz und 1,2- sowie 1,4-Dibenzyl-benzol zu. Als von entscheidendem Einfluß erwies sich aber die Änderung der Katalysatormenge. Durch Einsatz von nur 0,9 g ZrCl_4 , der für den Eintritt der Reaktion erforderlichen Mindestmenge, konnte die Spaltung vermindert und unter günstigsten Bedingungen (s. Tab. 1) neben etwas Diphenylmethan und harzigen Produkten 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzol in Ausbeuten von etwa 30% der Theorie erhalten werden. Dibenzylbenzole ließen sich dabei nicht isolieren. Dieses Beispiel zeigt, daß schon eine geringfügige Erhöhung der Katalysatormenge die Nebenreaktionen stark beschleunigen und der Gesamtreaktion einen anderen Verlauf geben kann.

5. Umsetzung in Gegenwart von Wismut(III)-chlorid

Die Anwendung von BiCl_3 war wenig erfolgversprechend; denn es steht in der Aktivitätsreihe unmittelbar vor dem ZnCl_2 , das sich ja als unwirksam erwiesen hatte¹⁾. Mit der üblichen Konzentration an Tetrachlordurol konnte selbst bei längerem Erhitzen auf 80° und bei wesentlicher Erhöhung der Katalysatormenge keine Reaktion beobachtet werden. Erst als die Konzentration des Tetrachlordurols verdoppelt wurde, trat bei der Siedetemperatur des Benzols Reaktion ein (s. Tab. 1).

6. Umsetzung in Gegenwart von Antimon(III)-chlorid

Während in Gegenwart von SbCl_3 gute Ausbeuten an 1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzol erzielt wurden, fand in Gegenwart von SbCl_3 , wie zu erwarten

¹⁸⁾ TH. ZINCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 119 (1873).

¹⁹⁾ TH. ZINCKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 31 (1876).

Tabelle 1

Optimale Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an 1,2,4,5-Tetrabenzylbenzol bei der Umsetzung von Tetrachlordurol mit Benzol in Gegenwart verschiedener Katalysatoren

Art	Katalysator				Tetra- chlordurol		Ben- zol	Reaktions-		Reinausbeute an 1,2,4,5-Tetra- benzylbenzol	
	erforderliche Mindestmenge		angewandte Menge		g	Mol		temp. °C	zeit h	g	% d. Th.
	g	Mol	g	Mol							
FeCl ₃	0,4	0,0025	1,6	0,01	6,8	0,025	200	8—10	12	5,7	51,8
SbCl ₅ ²⁰⁾	0,5	0,00167	3,0	0,01	6,8	0,025	200	6—7	12	5,8	52,7
TiCl ₄ ²⁰⁾	1	~0,005	1,9	0,01	6,8	0,025	200	80	40	2,6	23,6
ZrCl ₄	0,9	~0,004	0,9	~0,004	6,8	0,025	200	20—22	20	(gelblich) 3,3 ²¹⁾	30,0 ²¹⁾
BiCl ₃	3,1	0,01	3,1	0,01	6,8	0,025	100	80	10	2,8	25,4
AlCl ₃ ver- giftet mit Aceton	—	—	1,3	0,01	6,8	0,025	200	7—8	12	3,6 ²²⁾	32,7 ²²⁾
AlCl ₃ ver- giftet mit POCl ₃	—	—	1,3	0,01	6,8	0,025	200	7—8	12	1,6 ²³⁾	14,5 ²³⁾
Gemisch ²⁴⁾ von AlCl ₃ und FeCl ₃	—	—	1,45 bis 1,60	0,01	6,8	0,025	200	7—8	12	0 bis 5,7 ²⁴⁾	0 bis 51,8 ²⁴⁾

war²⁵⁾, auch bei Änderung der Reaktionsbedingungen, keine Umsetzung statt.

7. Umsetzung in Gegenwart vergifteter Katalysatoren

Durch teilweise Vergiftung des Aluminiumchlorids mit Aceton oder Phosphoroxychlorid²⁶⁾ läßt sich seine spaltende Wirkung vermindern. Auf diese Weise konnte auch bei der Umsetzung von Tetrachlordurol mit Benzol die Bildung von Diphenylmethan zurückgedrängt und in gewissem Umfange Tetrabenzylbenzol erhalten werden (s. Tab. 1).

²⁰⁾ In Benzol gelöst zugetropft.

²¹⁾ Außerdem 0,5 g (3%) Diphenylmethan, Fp. 27°, erhalten.

²²⁾ Außerdem 2 g (12%) Diphenylmethan, Fp. 27°, erhalten.

²³⁾ Neben viel Diphenylmethan und Harz und einer geringen Menge des Gemischs aus 1,2- und 1,4-Dibenzylbenzol.

²⁴⁾ S. Abb. 3.

²⁵⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4/2, 68 (1955).

²⁶⁾ C. D. NENITZESCU u. J. P. CANTUNIARI, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1449 (1932).

8. Umsetzung in Gegenwart von Mischkatalysatoren

Das umfangreiche Gebiet der Mischkatalysatoren ist namentlich von RIDDELL und NOLLER²⁷⁾²⁸⁾ sehr eingehend bearbeitet worden. Sie fanden, daß FeCl_3 im Gemisch mit AlCl_3 bei der Ketonsynthese die Ausbeuten herabsetzt und diese zwischen den mit reinem AlCl_3 und reinem FeCl_3 erhaltenen liegen.

Mit Alkylhalogeniden wurden, soweit wir feststellen konnten, noch keine derartigen Untersuchungen durchgeführt. Wir ermittelten daher die Wirkung von AlCl_3 - FeCl_3 -Gemischen bei der Tetrabenzylbenzolsynthese. Die Verhältnisse liegen hier komplizierter als bei der Ketonsynthese, weil beide Katalysatoren die Bildung verschiedener Produkte begünstigen: Mit reinem

AlCl_3 entsteht aus Tetrachlordurol und Benzol nur Diphenylmethan und mit reinem FeCl_3 nur 1, 2, 4, 5-Tetrabenzylbenzol.

Abb. 3 zeigt, daß die Spaltung in Diphenylmethan(II) bei einer äquimolekularen Mischung der Metallchloride noch erheblich ist und noch kein Tetrabenzylbenzol(I) gebildet wird. Neben dem Diphenylmethan konnte hierbei auch eine ganz geringe Menge

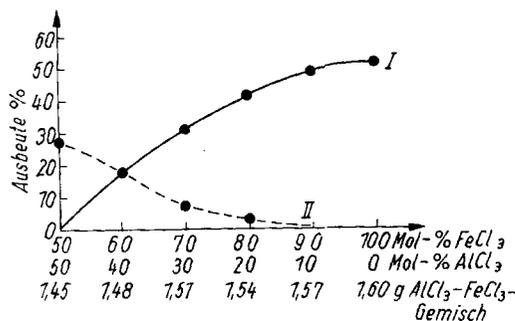


Abb. 3. Abhängigkeit der Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrabenzylbenzol (I) und Diphenylmethan (II) vom FeCl_3 -Gehalt eines AlCl_3 - FeCl_3 -Katalysatorgemisches

des Gemisches aus 1,2- und 1,4-Dibenzylbenzol isoliert werden. Bei Erhöhung der Menge des zugesetzten FeCl_3 wird die spaltende Wirkung des AlCl_3 dann immer weiter zurückgedrängt. Die Tetrabenzylbenzolkurve nähert sich schließlich der Ausbeute, die man mit reinem FeCl_3 erhält.

Beschreibung der Versuche

Die Lösung des Tetrachlordurols in thiophenfreiem Benzol (Mengen s. Tab. 1) wurde unter Rühren bei der angegebenen Temperatur im Verlaufe von 2 Stunden jeweils portionsweise mit dem Katalysator versetzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit (die HCl-Entwicklung hatte noch nicht aufgehört!) wurde das Reaktionsprodukt mit 50 ml 2 n Salzsäure zersetzt, vom ungelösten Katalysator abgesaugt, je zweimal mit 100 ml 2 n Salzsäure und 100 ml Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, destilliert (Schwertkolben) und aus Benzin (Kp. 110–120°) umkristallisiert: farblose Nadeln von 1,2,4,5-Tetrabenzyl-

²⁷⁾ W. A. RIDDELL u. C. R. NOLLER, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4365 (1930).

²⁸⁾ W. A. RIDDELL u. C. R. NOLLER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 290 (1932).

benzol, Fp. 140°. (Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf das umkristallisierte, reine Produkt.)

Zur Ermittlung der Ausbeutekurven (Abb. 1 und 2) wurde unter sonst gleichen Bedingungen zunächst die geringste Katalysatormenge bestimmt, die notwendig ist, um die Reaktion einzuleiten (Tab. 1, Spalten 2 und 3). Dann wurde jeweils das Zwei-, Drei-, Vier-, Fünffache usw. der Mindestkatalysatormenge angewandt.

Die Vergiftung des AlCl_3 wurde nach²⁶⁾ durch Verrühren von 1,3 g AlCl_3 mit 0,3 g Aceton bzw. 1,4 g Phosphoroxychlorid unter Köhlen vorgenommen.

Als Mischkatalysatoren wurden lose Mischungen aus gepulvertem AlCl_3 und FeCl_3 benutzt, die nach RIDDELL und NOLLER²⁸⁾ ebenso wirksam sind wie verschmolzene Gemische. Menge und Zusammensetzung der Gemische siehe Abb. 3.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1963.