

ÜBER REAKTIONEN MIT ALUMINIUMALKYLEN XII*. KONKURRIERENDE EIGENSCHAFTEN VON ALKYLALUMINIUM- VERBINDUNGEN: REAKTIONSPARTNER UND FRIEDEL-CRAFTS- KATALYSATOR**

HEINZ REINHECKEL UND RITA GENSIKE

Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof (DDR)
(Eingegangen den 15. Januar 1968)

SUMMARY

The double effect of ethylaluminium sesquichloride on ω -phenylcarboxylic acid chlorides with a chain length of C_3 to C_6 , namely alkylation and Friedel-Crafts cyclization was investigated. It was established that the two alternatives are possible only with 4-phenylbutyryl chloride. Depending on the reaction conditions, both alkylation and cyclization yield 6-phenyl-3-hexanone, as well as 1-tetralone. The other three ω -phenylcarboxylic acid chlorides (C_3 , C_5 and C_6) yield the corresponding ω -phenyl-3-alkanone exclusively.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Doppelwirkung von Äthylaluminiumsesquichlorid an ω -Phenylcarbonsäurechloriden der Kettenlänge C_3 bis C_6 untersucht, nämlich Alkylierung und Friedel-Crafts-Ringschluss. Von beiden Alternativen ist nur beim 4-Phenylbuttersäurechlorid der Ringschluss gegenüber der Alkylierung konkurrenzfähig, und es entstehen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen 6-Phenyl-3-hexanon und 1-Tetralon nebeneinander. Die anderen drei ω -Phenylcarbonsäurechloride (C_3 , C_5 und C_6) geben ausschliesslich die entsprechenden ω -Phenyl-3-alkanone.

EINLEITUNG

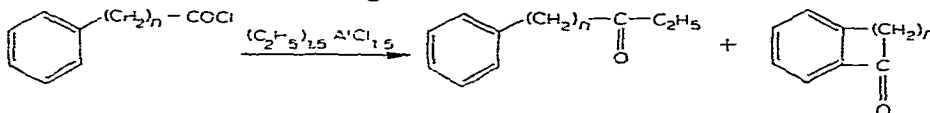
In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, dass sich aluminiumorganische Verbindungen vorzüglich für die Darstellung von Ketonen aus Carbonsäurechloriden eignen^{1,2}. Wir konnten weiterhin zeigen, dass bei diesen Reaktionen die Wahl des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung ist¹. Arbeitet man nämlich in einem aromatischen Lösungsmittel, so kann dieses im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion durch das Säurechlorid acyliert werden^{3,4}. Derartige mit der metallorganischen Ketonbildung konkurrierende Nebenreaktionen können bei aromatischen Säurechloriden unter besonderen Bedingungen zur Hauptreaktion werden, wenn

* Für XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Vorgetragen von H. Reinheckel auf der Chemie-Dozenten-Tagung, Dresden, 21.6.1967.

mit steigender Lewisäurenstärke der aluminiumorganischen Verbindung und durch Substituenten 2. Ordnung im aromatischen Kern die Elektronendichte des Carbonyl-Kohlenstoffatoms im Säurechlorid stark vermindert wird. Die Abhängigkeit der Reaktion von der Ladung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms wurde von Pasynkiewicz und Mitarbeitern⁴ eingehend untersucht.

Beide Möglichkeiten, nämlich Alkylierung zum Kettenketon bzw. Acylierung eines aromatischen Kerns nach Friedel-Crafts, sind in den ω -Phenylcarbonsäurechloriden in einem Molekül vereinigt. Die Friedel-Crafts-Reaktion äussert sich hier



in einem Ringschluss zu Benzocyclenonen, die neben ω -Phenylalkyl-äthylketonen gebildet werden können. Die Entstehung der Benzocyclenone ist dabei jedoch nicht mehr von der Ladung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms im Säurechlorid, sondern von der Grösse bzw. Spannung des zu bildenden Cyclenonringes abhängig.

Wir haben uns in letzter Zeit mit dem Problem Alkylierung und Ringschluss als Konkurrenzreaktion befasst. Ausgehend von Hydrozimt-, 4-Phenylbutter-, 5-Phenylvalerian- und 6-Phenylcapronsäurechlorid ($n=2, 3, 4, 5$) erwarteten wir besonders bei den ersten drei Säurechloriden mit Alkylaluminiumchloriden neben der Bildung des Kettenketons Ringschluss zu 1-Indanon, 1-Tetralon und 2,3-Benzocyclohepten-2-on-1; die Umsetzung der vierten Verbindung und mögliche Bildung von 2,3-Benzocycloocten-2-on-1 sollte zur Abgrenzung des Arbeitsgebietes dienen.

ERGEBNISSE

Als Lösungsmittel für die Umsetzungen der genannten 4 Phenylcarbonsäurechloride diente stets das bewährte Methylenchlorid¹, als metallorganischer Reaktionspartner kam Äthylaluminiumsesquichlorid zur Anwendung.

Das Molverhältnis von Äthylaluminiumsesquichlorid zu Säurechlorid betrug mindestens 1 : 1, in einigen Fällen bis zu 1.4 : 1. Es war also bei allen Reaktionen ein Überschuss an Äthylgruppen vorhanden. Um die Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen feststellen zu können, wurde die Temperatur und in den meisten Fällen auch die Art der Reaktionsführung variiert. Die Umsetzungen, die bei allen 4 Säurechloriden zunächst bei -30° und 0° mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 3^\circ$ über die gesamte Dauer des Zutropfens und Nachrührens durchgeführt wurden, zeigten, dass nur im Falle des 4-Phenylbuttersäurechlorids ($n=3$) Ringschluss zum 1-Tetralon stattfindet. Bei den 3 anderen Säurechloriden ($n=2, 4, 5$) entsteht stets in hohen Ausbeuten das Äthylketon, dessen Bildung weder durch die Reaktionstemperatur noch durch die Art der Zugabe oder einen Überschuss an Äthylaluminiumsesquichlorid beeinflusst wird. Alle drei Reaktionsprodukte sind gaschromatographisch rein*. Für diese Untersuchung wurden 1-Indanon und 2,3-Benzocyclohepten-2-on-1 als Vergleichssubstanzen aus Hydrozimt- und 5-Phenylvaleriansäurechlorid nach

* Lediglich beim 5-Phenyl-3-pentanone und 7-Phenyl-3-heptanone zeigt das Gaschromatogramm einen winzigen Peak, dessen Retentionszeit mit der der erwarteten Ringketone übereinstimmt. Ihr mengenmässiger Anteil beträgt jedoch weniger als 0.1%.

Friedel-Crafts mit Aluminiumchlorid hergestellt, ebenso 1-Tetralon aus 4-Phenylbuttersäurechlorid.

Die ausschliessliche Bildung der Kettenketone mit Ausnahme des 6-Phenyl-3-hexanon zeigt, dass ihre Entstehung bereits bei tieferen Temperaturen verläuft als der Friedel-Crafts-Ringschluss. Die Annahme, dass mit dem im Verlauf der Reaktion gebildeten $AlCl_3$ ein stärkerer Friedel-Crafts-Katalysator für den Ringschluss zur Verfügung steht, trifft nicht zu.

Die intramolekulare Cyclisierung/Acylierung mit $AlCl_3$, wie wir sie bei der Herstellung der Vergleichssubstanzen 1-Indanon, 1-Tetralon und 2,3-Benzocyclohepten-2-on-1 anwandten, erfordert nämlich nicht katalytische, sondern stöchiometrische Mengen an Lewissäure. Der Grund hierfür liegt in einer 1 : 1 Additionsverbindung derselben mit dem Säurechlorid und später mit dem gebildeten Keton⁵. Das während der Reaktion gebildete $AlCl_3$ liegt nur als 1 : 1-Komplex mit Keton vor und beeinflusst beim Hydrozimt-, 5-Phenylvalerian- und 6-Phenylcapronsäurechlorid die Bildung der Kettenketone nicht.

Tabelle 1 enthält die jeweils entstanden Ketone mit ihren Ausbeuten.

TABELLE 1

KETON-AUSBEUTEN AUS ω -PHENYLCARBONSAURECHLORIDEN UND ÄTHYLALUMINIUMSESQUICHLORID IM MOLVERHÄLTNISS 1 : 1

Eingesetztes Säurechlorid	Erhaltenes Ringketon	Erhaltenes Kettenketon
Hydrozimt-	—	5-Phenyl-3-pentanon 98%
4-Phenylbutter-	1-Tetralon 20–44%	6-Phenyl-3-hexanon 35–70%
5-Phenylvalerian-	—	7-Phenyl-3-heptanon 93%
6-Phenylcapron-	—	8-Phenyl-3-octanon 94%

Eine Konkurrenz zwischen der Bildung von Äthylketonen und dem Ringschluss war also nur beim 4-Phenylbuttersäurechlorid festzustellen. In diesem Falle lässt sich eine Abhängigkeit des Verhältnisses beider Ketone von der Reaktionstemperatur und in geringem Maße auch von der Art der Zugabe beobachten. Die Temperatur wurde nicht nur auf -30° , -15° und 0° , sondern auch auf -70° , -50° und $+20^\circ$ variiert. Die quantitative Auswertung der Ansätze erfolgte durch Gaschromatographie, jedoch ist auch durch mehrmalige Fraktionierung eine Trennung beider Ketone—1-Tetralon und 6-Phenyl-3-hexanon—und damit Reindarstellung des Äthylketons möglich. Voraussetzung für die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme war die Bestimmung der Leitfähigkeitswerte beider Ketone. Testgemische aus den reinen Ketonen in den Verhältnissen 9 : 1, 7 : 3, 1 : 1, 3 : 7 und 1 : 9 zeigten, dass die Leitfähigkeitswerte nahezu gleich sind, die ausgemessenen Flächenanteile der Testgemische somit den eingewogenen Mengen entsprechen. Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von der Reaktionstemperatur, der Art der Zugabe und dem Molverhältnis Äthylaluminiumsesquichlorid/Säurechlorid.

Aus Tabelle 2 sind folgende Abhängigkeiten ersichtlich:

(1) Das Molverhältnis Äthylaluminiumsesquichlorid zu Säurechlorid muss mindestens 1 : 1 betragen, d.h. es muss ein Aluminiumatom auf ein Molekül eingesetztes Säurechlorid bzw. gebildetes Keton kommen. Eine Erhöhung dieses Molver-

TABELLE 2

VARIABILITÄT DER KONKURRIERENDEN REAKTIONEN

Mol- verh.	Temp. (°C)	Vorgelegte Verbindung	Ausbeute (% d.Th)			
			Gesamt-	Äthylketon	1-Tetralon	Verh.
1.6:1	-30	Äthylaluminium- sesquichlorid	92	52	40	1.25:1
1.6:1	-15		100	57	43	1.32:1
1.6:1	0		95	48	47	1.02:1
1.9:1	-30		96	51	45	1.15:1
0.77:1	-30		64	36	28	1.28:1
0.77:1	0		79	41	38	1.09:1
1:1	-70	Carbonsäurechlorid	90	70	20	3.53:1
1.4:1	-50		84	62	22	2.8:1
1:1	-30		94	62	32	1.94:1
1:1	0		90	48	42	1.14:1
1.8:1	+20		79	35	44	0.78:1

hältnisses auf 1.4:1, 1.6:1, 1.8:1 oder sogar 1.9:1 zeigt kaum Einfluss auf die Gesamtausbeute oder das Verhältnis beider Ketone. Dagegen vermindert sich erwartungsgemäss die Gesamtausbeute beim Molverhältnis 0.77:1 (das entspricht einer Äthylgruppe pro Säurechlorid), und zwar bei -30° stärker als bei 0° . In beiden Fällen setzt sich ein Teil des Säurechlorids nicht um und kann mittels Alkalien aus dem Reaktionsgemisch als 4-Phenylbuttersäure extrahiert werden. Das Verhältnis der gebildeten Ketone hängt nicht vom Molverhältnis der eingesetzten Substanzen ab.

(2) Bei vorgelegtem Säurechlorid ist nicht etwa die Bildung des Ringketons, sondern die des Kettenketons bevorzugt. Der Effekt ist nicht sehr gross, aber trotzdem deutlich. Die Erklärung liegt darin, dass während des Zutropfens von Äthylaluminiumsesquichlorid AlCl_3 nicht als freie Lewisäure im Reaktionsgemisch entsteht, sondern immer nur als Komplex $\text{AlCl}_3/\text{Keton}$. AlCl_3 entsteht höchstens in der gleichen Menge wie Keton und gibt bekanntlich den Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex⁴, der unter den obigen Versuchsbedingungen kein Friedel-Crafts-Kataly-

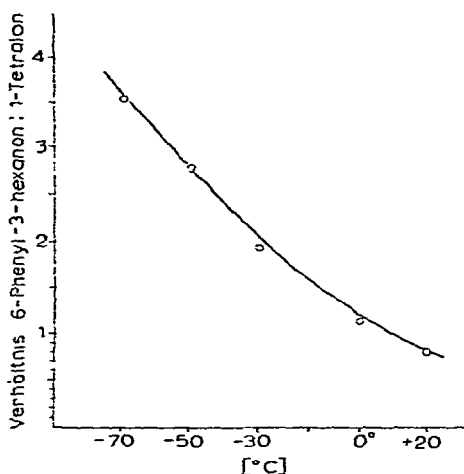


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzreaktionen.

sator für den Ringschluss ist. Wenn dieser Komplex unter den Versuchsbedingungen ein Katalysator wäre, würde er das vorgelegte und deshalb im Überschuss vorhandene Säurechlorid bevorzugt zur Ringschlussreaktion veranlassen.

(3) Entscheidenden Einfluss auf das Verhältnis der gebildeten Ketone hat die Reaktionstemperatur. Das Verhältnis 6-Phenyl-3-hexanon zu 1-Tetralon ist um so grösser, je tiefer die Temperatur ist, d.h. dass mit fallender Temperatur die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktion Ringschluss wesentlich stärker erniedrigt wird als die der Alkylierung des Säurechlorids zum Äthylketon. Diese Tatsache lässt sich auch aus den Reaktionen mit vorgelegtem Äthylaluminiumsesquichlorid beim Molverhältnis 1.6 : 1 und 0.77 : 1 ersehen (Tabelle 2).

Fig. 1 zeigt, in welchem Masse das Verhältnis beider Ketone von der Reaktionstemperatur abhängt.

DISKUSSION

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen, dass eine echte Doppelwirkung der aluminiumorganischen Substanz vorliegt. Allgemein verläuft die Äthylketonbildung leichter, nur beim 4-Phenylbuttersäurechlorid ist der Ringschluss konkurrenzfähig. Das während der Reaktion laufend gebildete $AlCl_3$ ist unter den genannten Bedingungen kein Katalysator, da es nur als Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex mit dem entstandenen Keton vorliegt. Aus diesem Grunde erfordert die Ringketonbildung, wie eingang bereits erwähnt, auch stöchiometrische, und nicht katalytische Mengen $AlCl_3$. Die Doppelwirkung der aluminiumorganischen Substanz ist nur dann ungestört, wenn das Säurechlorid vorgelegt wird, da sich im umgekehrten Fall bei vorgelegtem Äthylaluminiumsesquichlorid dessen Zusammensetzung und somit Lewissäure-Stärke laufend ändert. Den entscheidenden Einfluss auf das Verhältnis Kettenketon/Ringketon hat die Temperatur; auch bei -70° verläuft die Reaktion noch schnell genug (vgl. Tabelle 2). Somit übt das jeweils zutropfende Äthylaluminiumsesquichlorid seine für die betreffende Temperatur spezifische Doppelwirkung Reaktionspartner/Friedel-Crafts-Katalysator aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

ω -Phenylcarbonsäurechloride

Die vier Phenylcarbonsäurechloride werden aus den entsprechenden Säuren mit $SOCl_2$ bei 80° hergestellt. Spezielle Angaben sind in Tabelle 3 angeführt.

TABELLE 3

ω -PHENYLCARBONSÄURECHLORIDE

Säurechlorid	Ausb. (% d Th.)	Sdp. ($^\circ C/mm$)	n_D^{20}	Literatur Sdp ($^\circ C/mm$)
Hydrozimt-	91	109.5–110/10	1.5276	116/15 ⁶
4-Phenylbutter-	94	122.5–123.5/10	1.5227	119/9 ⁷
5-Phenylvalerian-	91	138.5–139.5/11	1.5191	
6-Phenylcapron-	94	154–154.5/11	1.5148	151–152/11 ⁸

Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid mit ω -Phenylcarbonsäurechloriden mit $n=2, 4, 5$

Die Reaktionen werden wie in der XI. Mitteilung¹ beschrieben in Methylchlorid bei 0° und -30° ausgeführt. Spezielle Angaben, wie Ausbeuten, physikalische Daten und 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNP), sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4

 ω -PHENYL-3-ALKANONE^a

Keton	Ausb. (% d.Th.)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	Literatur		DNP Schmp. (°C)
				Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	
5-Phenyl- -3-pentanon	98	121-122/12	1.5088	128/17	1.5088 ⁹	148-150
6-Phenyl- -3-hexanon	70 ^b	79.5/0.06	1.5052	137-140/10 ¹⁰		95.5
7-Phenyl- -3-heptanon	93	153-154/12 96/0.15	1.5023	274-275	1.5082 ¹¹	135.5-136
8-Phenyl- -3-octanon	94	165-166.5/11 99/0.02	1.4998	—		79.5-80

^a Die Analysenwerte [CH (Ketone) und CHN (DNP)] liegen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen. ^b Bestimmt durch Gaschromatographie; Umsetzung bei -70°; vgl. Tabelle 2.

Umsetzung von Äthylaluminiumsesquichlorid mit 4-Phenylbuttersäurechlorid

Die Reaktionen werden analog vorstehenden Umsetzungen ausgeführt. Zusätzlich zum Temperaturintervall -30 bis 0° kommen noch Ansätze bei -70°, -50° und +20°. Die Destillation des Ketongemisches nach der Aufarbeitung ergibt eine über mehrere Grade (Sdp. 130-135°/11 mm) siedende Fraktion, die von Verunreinigungen und Nebenprodukten frei ist und zur Ausbeutebestimmung an beiden Ketonen durch Gaschromatographie eingesetzt wird.

Bei der Auswertung der Gaschromatogramme werden die Flächenanteile der Ausbeute in Gewichtsteilen gleichgesetzt.

Spezielle Angaben befinden sich in Tabelle 2.

DANK

Wir danken Herrn Dr. F. FALK für die unter seiner Leitung ausgeführten Gaschromatogramme und Mikroanalysen.

LITERATUR

- 1 H. REINHECKEL UND R. GENSIKE, *J. Prakt. Chem.*, 37 (1968) 214.
- 2 H. BERTSCH UND H. REINHECKEL, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 64 (1962) 881; H. REINHECKEL, *Z. Chem.*, 2 (1962) 337; H. REINHECKEL UND D. JAHNKE, *Tenside*, 2 (1965) 251; H. REINHECKEL UND K. HAAGE, *Tenside*, 4 (1967) 167.
- 3 H. ADKINS UND C. SCANLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2854.

- 4 W. DAHLIG, S. PASYNKIEWICZ UND T. WOJNAROWSKI, *Rocz. Chem.*, 34 (1960) 401; S. PASYNKIEWICZ, W. DAHLIG UND T. WOJNAROWSKI, *Rocz. Chem.*, 37 (1963) 31, 37 (1963) 293; 38 (1964) 67.
- 5 G. A. OLAH UND C. A. CUPAS, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 10 (1966) 148, 149.
- 6 R. ADAMS UND L. H. ULICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920) 604.
- 7 H. RUPE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 395 (1913) 118
- 8 H. STAUDINGER UND F. MÜLLER, *Ber.*, 56 (1923) 714
- 9 C. HARRIES UND G. H. MÜLLER, *Ber.*, 35 (1902) 969.
- 10 H. RUPE UND H. HIRSCHMANN, *Helv. Chim. Acta*, 14 (1931) 700.
- 11 Z. ZAFIRIADIS, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 226 (1948) 731.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 45-51