

54. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

6. Mitteilung [1]

Hexa-*n*-propyl-benzol und Hexaisopropylbenzol

von **H. Hopff** und **A. Gati**

(3. 2. 65)

a) FRIEDEL-CRAFTS'sche Propylierung von Aromaten. – Über die Herstellung eines Hexapropylbenzols $C_{24}H_{42}$ wird in der Literatur an zwei Stellen berichtet. WERTYPOROCH & FIRLA [2] erhielten bei der Reaktion von *p*-Di-(*n*-propyl)-benzol mit *n*-Propylchlorid in Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid im molaren Verhältnis von 1:44:0,43 einen kristallinen Körper $C_{24}H_{42}$ (Smp. 101°C) mit dem Molekulargewicht eines Hexapropylbenzols, wobei nicht entschieden wurde, ob die Propylseitenketten die normale oder die isomere Struktur besaßen.

GROSSE & IPATIEFF [3] isolierten aus den Produkten der Aluminiumchlorid-katalysierten Reaktion von Cyclopropan und Benzol ebenfalls eine Substanz $C_{24}H_{42}$ vom Smp. 103°, sowie *n*-Propylbenzol neben nicht identifizierten höher alkylierten Produkten. Da sie kein Isopropylbenzol fanden, vermuteten sie, dass bei der Alkylierung nur *n*-Propylreste eingeführt worden waren und schrieben deshalb der neuen Verbindung die Struktur des Hexa-(*n*-propyl)-benzols zu. Ein Vergleich zwischen den beiden Hexapropylbenzolen erfolgte nicht.

Bei der FRIEDEL-CRAFTS'schen Alkylierung von Benzol mit Isopropylchlorid oder Propylen liess sich stets nur das 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol als höchstalkyliertes Produkt isolieren [2] [4] [5] [6]. Versuche zur Weiteralkylierung oder Acylierung dieses Körpers waren erfolglos [3] [7].

Es ist schon lange bekannt, dass unter den Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTS'schen Alkylierung die *n*-Alkylhalogenide in einer Konkurrenzreaktion teilweise isomerisiert werden [8]. IPATIEFF, PINES & SCHMERLING [9] zeigten, dass höhere Temperaturen die Isomerisierung begünstigen.

SMOOTH & BROWN [10] konnten auf Grund kinetischer Messungen und experimenteller Beobachtungen zeigen, dass von diesen zwei Konkurrenzreaktionen die zu normalen Seitenketten führende Alkylierung in ihrer Geschwindigkeitsbestimmenden Stufe den nucleophilen Angriff des Aromaten auf einen polarisierten Alkylhalogenid-Katalysatorkomplex enthält. Die Geschwindigkeit dieser Stufe wird durch zunehmende Basizität des Aromaten erhöht, wogegen die Geschwindigkeit der Isomerisierung (deren Endprodukt, der Isoalkylhalogenid-aluminiumchlorid-Komplex, sehr schnell mit dem Aromaten reagiert) dadurch nicht beeinflusst wird. Dies macht wahrscheinlich, dass WERTYPOROCH & FIRLA das Hexa-(*n*-propyl)-benzol (VIII) erhalten haben; denn erstens liefert bereits Benzol recht gute Ausbeuten an normalen Alkylierungsderivaten [9], und zweitens erhöht jede eingeführte Seitenkette die Geschwindigkeit der weiteren Alkylierung mit dem normalen Alkylhalogenid.

Die Nacharbeitung der Vorschrift von WERTYPOROCH & FIRLA [2] lieferte in 20% Ausbeute (Lit.: 9%) den beschriebenen Körper, der ganz rein schneeweisse, längliche

Platten vom Smp. 102,5–103°C bildet. Da bei Zimmertemperatur die Reaktion sehr heftig einsetzt, mischt man die Reaktionskomponenten vorteilhaft bei –16° und lässt sie erst später bei 20–25° ausreagieren. Hält man während der ganzen Reaktionszeit die Temperatur tief, erhält man schlechtere Ausbeuten.

Durch Herabsetzen der Menge des Propylchlorids auf ein molares Verhältnis *p*-Di-(*n*-propyl)-benzol (III):*n*-Propylchlorid (V):Aluminiumchlorid von 1:22:0,43 wurde die Ausbeute auf 45% gesteigert. (Alle Ausbeuten sind auf den eingesetzten Aromaten bezogen.) Weitere Verminderung der Propylchlorid- bzw. Aluminiumchlorid-Menge um 50% oder auch die Heraufsetzung der Aluminiumchlorid-Menge um 50% förderten die Bildung flüssiger Produkte.

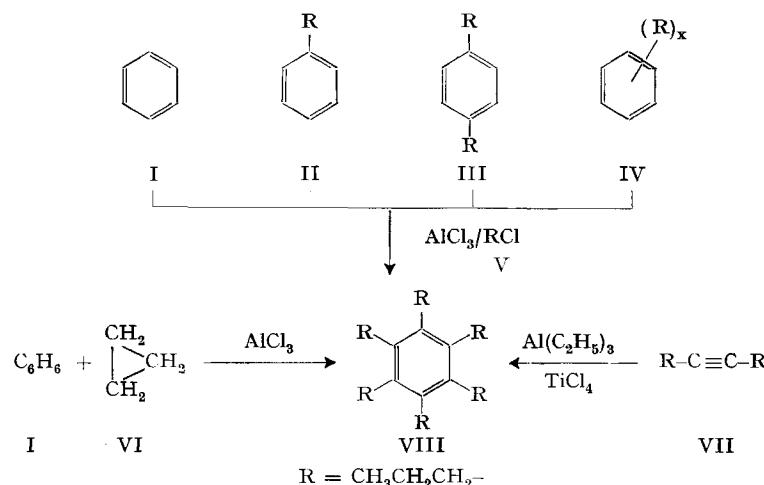
Bei der Alkylierung von *n*-Propylbenzol (II) und Benzol (I) unter ähnlichen Bedingungen fielen die Ausbeuten an Hexa-(*n*-propyl)-benzol (VIII) auf 35,2 bzw. 32,0%, in Übereinstimmung mit den Voraussagen von SMOOT & BROWN [10].

Die Qualität des Aluminiumchlorids ist wesentlich: Spuren von Feuchtigkeit, Alkoholen und Ketonen verhindern die Bildung des kristallinen Produktes.

Die Ausbeute wird wahrscheinlich nur durch das unvermeidliche Eintreten von Isopropylresten in den aromatischen Kern begrenzt. Die als Nebenprodukte erhaltenen gelben Öle sind Gemische höher propylierter Benzole mit einer oder mehreren Isopropylseitenketten, die die sechsfache Substitution des Kerns verhindern.

McCAULAY & LIEN [11] sowie BROWN & SMOOT [12] haben gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Aluminiumchlorid-katalysierten Umalkylierung von Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe stark von der Struktur der Seitenkette abhängt. Sekundäre Alkylgruppen werden viel schneller umalkyliert als primäre.

Das Kernresonanzspektrum einer destillierten Probe des als Nebenprodukt erhaltenen Gemisches höher propylierter Benzole zeigte bei $\delta = 3$ ppm nur ein sehr schwaches Signal, was darauf hindeutete, dass nur ein kleiner Teil der Propylgruppen in der isomeren Form vorlag. Zur Umalkylierung liess man dieses Öl mit einem Überschuss von Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff erst bei Zimmertemperatur, dann bei 45° reagieren. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Destillation neben unverändertem Benzol ein Gemisch



von *n*-Propylbenzol und Cumol im Verhältnis von etwa 1:2. Das Kernresonanzspektrum des noch höher siedenden gelbbraunen Öls (IV) zeigte bei 6,8 ppm eine Vermehrung der aromatischen Protonen gegenüber dem Ausgangsprodukt an. Diese Umalkylierung liess sich aber nicht quantitativ untersuchen, weil sich die Isopropylseitenketten teilweise zu Propan und teerigen Produkten zersetzt hatten [13] [14].

Das so erhaltene Gemisch mehrfach *n*-propylierter Benzole (IV) ergab durch Umsetzung mit *n*-Propylchlorid (V) wiederum Hexa-(*n*-propyl)-benzol.

b) Cyclotrimerisierung von Di-*n*-propyl-acetylen und Diisopropylacetylen. – Die Propylierung von Benzol (I) mit Cyclopropan (VI) lieferte das von GROSSE & IPATIEFF [3] beschriebene Hexapropylbenzol, das sich mit dem nach FRIEDEL-CRAFTS mit *n*-Propylchlorid hergestellten Hexapropylbenzol als identisch erwies.

Das durch die erwähnten Überlegungen sehr wahrscheinlich gemachte Vorliegen von *n*-Propylseitenketten liess sich mittels der neuestens stark bearbeiteten katalytischen Cyclotrimerisation von Acetylenverbindungen zu Benzolderivaten elegant bestätigen.

Di-(n-propyl)-acetylen (VII) [15] reagierte unter starker Wärmeentwicklung in Heptan in Anwesenheit eines Aluminiumtriäthyl-Titan-tetrachlorid-Katalysators [16]. Durch übliche Aufarbeitung erhielt man das Hexa-(*n*-propyl)-benzol (VIII) in 70,2% Ausbeute; VIII entstand ferner in 64% Ausbeute, wenn man *Di-(n-propyl)-acetylen* (VII) dreieinhalb Stunden in siedendem Dioxan in Anwesenheit von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ als Katalysator [17] reagieren liess.

Fig. 1 zeigt das Kernresonanzspektrum des Hexa-(*n*-propyl)-benzols (VIII) in Deuterobromoform bei 130°. Überraschend ist das bei $\delta = 2,5$ ppm auftretende asymmetrische Quadruplett der α - sowie das ebenfalls asymmetrische Multiplett der β -Methylenprotonen (1,5 ppm).

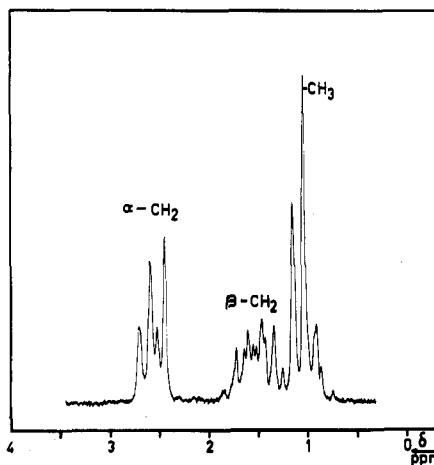
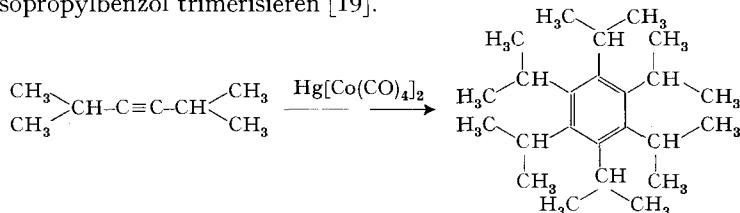


Fig. 1. Kernresonanzspektrum des Hexa-(*n*-propyl)-benzols (VIII) in CDBr_3 bei 130°
Referenz: Tetramethylsilan

Die entsprechenden Methylenprotonen des *n*-Propylbenzols erschienen im NMR-Spektrum bei denselben Feldern regulär als ein symmetrisches Triplet und als ein schlecht aufgelöstes symmetrisches Dodezett. Die Methylenprotonen des Hexaäthyl-

benzols kommen bei 2,6 ppm als ein ebenfalls symmetrisches Quadruplett. Die Asymmetrie im Kernresonanzspektrum des Hexa-(*n*-propyl)-benzols dürfte auf die starke sterische Hinderung der freien Rotation der Propylsubstituenten zurückzuführen sein, welche die Äquivalenz der α -Methylenprotonen zerstört. Die gegenseitige Hinderung der Drehbarkeit der Substituenten scheint jedoch nicht gross genug zu sein, um die Isolierung von Konformationsisomeren, bei denen die Alkylgruppen gegen die verschiedenen Seiten des Benzolkerns gerichtet sind, bei Zimmertemperatur zu erlauben. Dafür spricht auch die Tatsache, dass stets nur ein einziges Hexa-(*n*-propyl)-benzol isoliert werden konnte.

Diisopropylacetylen [18], das in etwa 87% Reinheit vorlag, liess sich in siedendem Dioxan mit Hilfe von Kobalttetracarbonylquecksilber mit einer Ausbeute von 3,1% zu Hexaisopropylbenzol trimerisieren [19].



Diese Verbindung wurde in der Zwischenzeit auf einem ähnlichen Weg von ARNETT & BOLLINGER [20] hergestellt. Das STUART-BRIEGLB Kalottenmodell der Verbindung (Fig. 2) zeigt, dass die Moleköl in einer bestimmten Konformation ein recht ungespanntes Gebilde verkörpert. In dieser sehr dicht gepackten Form stehen die nicht mehr rotationsfähigen Isopropylgruppen senkrecht zur Ebene des Benzolkerns, so dass die zwei Methylgruppen desselben Substituenten je beidseitig des Kerns liegen. Die tertiären Wasserstoffatome sitzen alle in der Ebene des Kerns und sind um diesen so ausgerichtet, dass sie der Moleköl eine schaufelradähnliche Form verleihen. Mit dieser symmetrischen Struktur steht das Kernresonanzspektrum [19] [20] des Körpers vollkommen im Einklang.

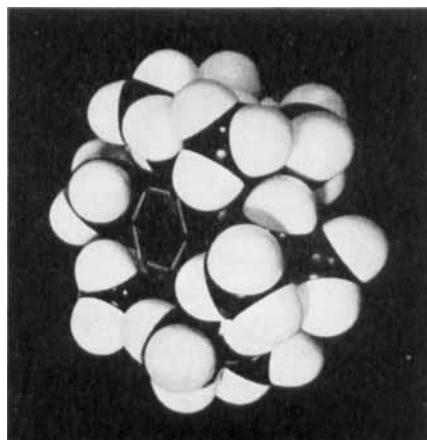


Fig. 2. STUART-BRIEGLB Kalottenmodell von Hexaisopropylbenzol

Einen Hinweis für die sehr dicht gepackte Anordnung der Moleköl und für die dadurch bedingte dichte Kristallpackung liefert der hohe Schmelzpunkt von 286–286,5° gegenüber 102,5–103° des Hexa-(n-propyl)-benzols. (Der Schmelzpunkt des Hexaisopropylbenzols muss im abgeschmolzenen Rohr bestimmt werden, da die Substanz unter Atmosphärendruck ab 150° sublimiert.) Einen bemerkenswerten über 1 liegenden Wert zeigt auch die durch die Schwebemethode [21] bestimmte Dichte von $\rho = 1,050$ beim Hexaisopropylbenzol, gegenüber 0,922 beim Hexa-(n-propyl)-benzol.

Die IR.-Spektren der beiden isomeren Hexapropylbenzole zeigen charakteristische Unterschiede. Die beim Hexa-(n-propyl)-benzol (Fig. 3) auftretende Aromatenbande (1485 cm^{-1}) fehlt überraschenderweise in dem Spektrum des Hexaisopropylbenzols (Fig. 4), wie übrigens auch in demjenigen des Hexamethylbenzols [22]. Dafür tritt im Spektrum des Hexaisopropylbenzols eine neue scharfe Bande bei 3080 cm^{-1} auf, die von der verschobenen Valenzschwingung der tertiären Wasserstoffatome herröhren dürfte [23]. Die analoge Bande dieses sterisch stark gehinderten Wasserstoffes erscheint auch im Spektrum der Hexa-(α -halogenäthyl)-benzole [24], des Hexa-(α -brom-n-propyl)-benzols [25] und des Hexadichlormethylbenzols [26].

Charakteristisch für das Spektrum des Hexaisopropylbenzols sind außerdem die beiden starken Dublette bei 1165/1145 sowie bei 1380/1385 cm^{-1} (letztere Banden der Dublette erscheinen als Schulter der ersten), welche auf die Gerüstschwingungen bzw. symmetrischen Deformationsschwingungen der geminalen Methylgruppen zurückzuführen sind.

Die UV.-Spektren beider Hexapropylbenzole (Fig. 5) zeigen den für ein Benzol-derivat typischen Verlauf. Da sie gegenüber den UV.-Spektren von Hexaäthylbenzol

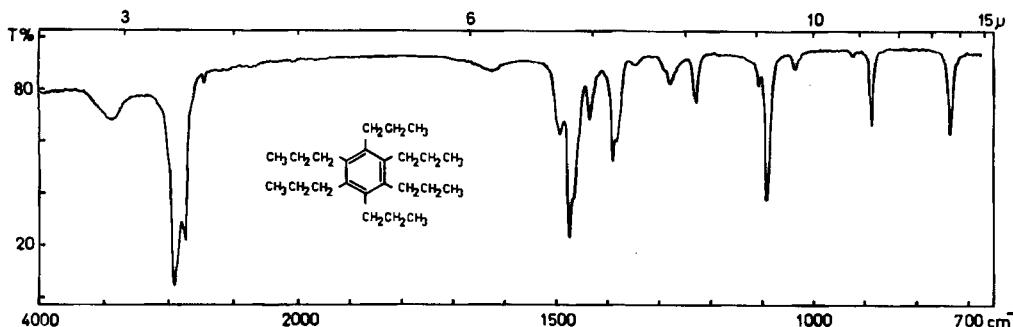


Fig. 3. IR.-Spektrum von Hexa-(n-propyl)-benzol in Kaliumbromid

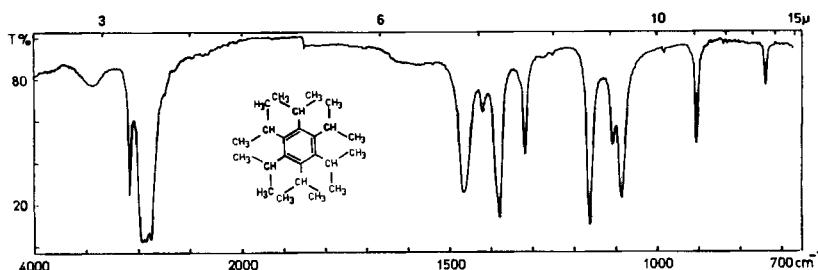


Fig. 4. IR.-Spektrum von Hexaisopropylbenzol in Kaliumbromid

[27] und Hexamethylbenzol [28] nur unwesentlich verschoben sind, darf gefolgert werden, dass in beiden Hexapropylbenzolen das aromatische System nicht durch Spannungen deformiert wird.

Die chemischen Eigenschaften des Hexaisopropylbenzols wurden noch nicht untersucht; es ist aber zu erwarten, dass sowohl die tertiären Wasserstoffatome wie auch das aromatische System wegen der starken Abschirmung durch die Methylgruppen sehr inert sind. Über die Reaktionen des Hexa-(*n*-propyl)-benzols soll in einer nachfolgenden Mitteilung berichtet werden.

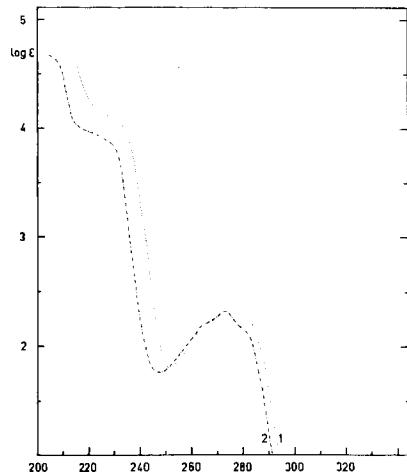


Fig. 5. *UV.-Spektren der Hexapropylbenzole:*

1) Hexa-(*n*-propyl)-benzol in Feinsprit; 2) Hexaisopropylbenzol in Cyclohexan

Experimenteller Teil

(Die Smp. sind unkorrigiert)

1. Darstellung von Hexa-(*n*-propyl)-benzol durch FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaktionen. -

a) *Propylierung von p-Di-(*n*-propyl)-benzol mit n-Propylchlorid:* In einem 3-l-Vierhalskolben wurden 681 g (8,67 Mol) *n*-Propylchlorid bei -16° mit 22,5 g (0,17 Mol) sublimiertem Aluminiumchlorid (CIBA) gerührt; dazu wurden 64,2 g (0,40 Mol) *p*-Di-(*n*-propyl)-benzol, hergestellt nach FIELD & FELLER [29], innert 10 Min. getropft. Das Aluminiumchlorid löste sich rasch auf und die Lösung färbte sich tief kirschrot. Nach 18 Std. im Kältebad wurde das Gemisch 30 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen (starke Chlorwasserstoffentwicklung). Die dunkel-rotbraune Lösung wurde auf 200 g Eis gegossen, die leicht gelbliche Schicht im Scheidetrichter abgetrennt, mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über wasserfreiem Calciumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad unter Normaldruck destilliert: 309 g Vorlauf, der nach einer gas-chromatographischen Analyse zu 39% aus *n*-Propylchlorid und zu 61% aus Isopropylchlorid bestand.

Das zurückbleibende goldgelbe Öl (120,5 g) wurde mit 500 ml Äthanol aufgekocht und langsam abgekühlt. Der entstandene Kristallbrei wurde abgenutscht, zweimal mit Äthanol gewaschen und bei 70° getrocknet: 58,7 g schneeweisse, längliche Platten vom Smp. 102–102,5° (45% d. Th.). Mol.-Gew. nach RAST (Campher): Gef. 340.

$C_{24}H_{42}$ (330,6) Ber. C 87,19 H 12,81% Gef. C 87,19 H 12,89%

Für die Aufnahme der Spektren wurde das Produkt noch zweimal aus Äthanol/*n*-Propanol 5:1 umkristallisiert und anschliessend im Hochvakuum bei 70° sublimiert. (Smp. 102,5–103°). UV.-Spektrum in Feinsprit: Maxima 273,5 nm ($\log \epsilon = 2,37$), 212,5 nm (4,68) (vgl. Fig. 5).

Aus dem im Vakuum eingedampften Filtrat (goldgelbes Öl, 69,2 g) kristallisierten nur noch unbedeutende Mengen Hexa-(*n*-propyl)-benzol aus.

b) *Umklylierung des erhaltenen Öls und seine Weiterverarbeitung zum Hexa-(n-propyl)-benzol:* In einem 500-ml-Vierhalskolben wurden 264 g Benzol mit 13,3 g (0,1 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid (CIBA) gerührt und bei Zimmertemperatur unter energischem Rühren mit einem Gemisch von 53 g (insgesamt 4,1 Mol) Benzol und 39,6 g des nach a) zum Schluss erhaltenen Öls versetzt. In das tiefbraune Reaktionsgemisch wurde 5 Min. lang Chlorwasserstoff eingeleitet und die entstandene Lösung 2 Std. bei Zimmertemperatur und 3 Std. bei 45° gerührt. Das Gemisch wurde auf 300 g Eis und 10 ml konz. Salzsäure gegossen, die organische Schicht abgetrennt, mit Hydrogencarbonat und Wasser neutral gewaschen, über Calciumsulfat getrocknet und unter Normaldruck destilliert. Nach dem Benzol (285 g) sammelte man bis 162° eine zweite Fraktion (15 g). Die gas-chromatographische Analyse zeigte, dass ein Gemisch von 63% Cumol, 34% *n*-Propylbenzol und 3% eines unidentifizierten höhersiedenden Produkts vorlag.

Der höhersiedende Rückstand (Poly-(*n*-propyl)-benzole), ein dunkelbraunes Öl (27,9 g), wurde wie unter a) beschrieben mit 281 g (3,6 Mol) *n*-Propylchlorid und 9,3 g (0,07 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid propyliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren 11,6 g Hexa-(*n*-propyl)-benzol vom Smp. 101,5–102°. Auf das gesamte unter a) anfallende Öl (69,2 g) bezogen, entspricht dies 20,3 g Hexa-(*n*-propyl)-benzol. Daraus errechnet sich eine Gesamtausbeute an Hexa-(*n*-propyl)-benzol von 60,6%.

c) *Propylierung von n-Propylbenzol mit n-Propylchlorid:* 15,5 g (0,13 Mol) *n*-Propylbenzol wurden mit 181 g (2,3 Mol) *n*-Propylchlorid in Anwesenheit von 6 g (0,045 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid wie unter a) beschrieben propyliert. Bei –16° wurde die entstehende Lösung orangefarbig, bei Zimmertemperatur trat die schon beim *p*-Di-(*n*-propyl)-benzol beobachtete tief rotbraune Farbe auf. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und zweimaliges Umkristallisieren lieferten 15,0 g (35,2%) Hexa-(*n*-propyl)-benzol vom Smp. 102–102,5° neben einem hellgelben Öl (22,7 g) und 83 g eines Gemisches aus 32% *n*-Propylchlorid und 68% Isopropylchlorid.

Die Transalkylierung von 11 g des erhaltenen Öls mit insgesamt 101 g (1,3 Mol) Benzol und 3,66 g (0,27 Mol) Aluminiumchlorid wie unter b) ergab neben unverändertem Benzol (88 g) 5 g eines Gemisches von 66% Cumol, 31% *n*-Propylbenzol und 3% eines höhersiedenden Produktes. Rückstand: 7,7 g braunes Öl.

Durch Propylierung dieses Öls nach b) erhielt man weitere 3,3 g analysenreines Hexa-(*n*-propyl)-benzol. Umgerechnet auf die gesamten 22,7 g des bei der Propylierung von *n*-Propylbenzol angefallenen Öls ergibt dies eine Gesamtausbeute an Hexapropylbenzol von 51,2% d. Th.

d) *Propylierung von Benzol mit n-Propylchlorid:* Bei der Propylierung von Benzol analog zum Versuch a) wurde die bei –16° hellgelbe Reaktionsmischung erst gegen Schluss der Reaktion bei Zimmertemperatur tiefrot.

10,5 g (0,13 Mol) Benzol, 182 g (2,3 Mol) *n*-Propylchlorid und 6 g (0,045 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid ergaben 14,2 g (32%) Hexa-(*n*-propyl)-benzol (Smp. 101,5–102°) neben einem hellgelben Öl (24,9 g). Es wurden 55 g leichtsiedende Bestandteile zurückgewonnen, die 72% Isopropylchlorid und 28% *n*-Propylchlorid enthielten.

14,3 g des anfallenden Öls wurden wie unter b) mit Benzol (132 g) und Aluminiumchlorid (4,8 g) transalkyliert und lieferten 120 g unumgesetztes Benzol, 6 g Gemisch von 66% Cumol, 30% *n*-Propylbenzol, 4% höhersiedendem Produkt und 8,9 g braunem Öl bestehend aus Poly-(*n*-propyl)-benzolen.

Weiterpropylierung dieses letzteren Öls (siehe b) lieferte 5,6 g Hexa-(*n*-propyl)-benzol (Smp. 101,5–102°); Gesamtausbeute 44,6%.

2. Darstellung von Hexa-(*n*-propyl)-benzol durch Trimerisierung von Di-(*n*-propyl)-acetylen [15]. – a) *Mit Hilfe von Aluminiumtriäthyl-Titantetrachlorid:* In einen 500-ml-Vierhalskolben (Schliffapparatur) wurden 160 ml über Natrium destilliertes Heptan vorgelegt und 30 Min. lang unter Röhren mit trockenem Stickstoff gespült. Dann wurden im Inertgaskasten 13,2 ml (0,12 Mol) Aluminiumtriäthyl und 4,9 ml (0,045 Mol) Titan-tetrachlorid zugegeben. Der Kolbeninhalt erwärmte sich und es fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Hierauf wurden unter lebhaftem Röhren im Stickstoffstrom innert 5 Std. ein Gemisch von 31,9 g (0,29 Mol) Di-(*n*-propyl)-acetylen und 100 ml Heptan zugetropft. Die Temperatur stieg auf 35°. Die schwarze Suspension wurde über Nacht auf dem Wasserbad bei 55° gerührt; darnach wurde der Katalysator durch Zugabe eines Gemisches von 160 ml 2 N Salzsäure und 160 ml Methanol unter Eiskühlung zerstört.

Nach Zugabe von 300 ml Äther wurde die abgetrennte org. Schicht mit Kaliumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Calciumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad eingedampft. Es verblieben 33 g eines goldgelben Öls, das nach Abkühlen in gelben Plättchen vom Smp. 98–101° kristallisierte. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol wurden 22,4 g (70,2% d. Th.) schneeweisse Plättchen von Hexa-(*n*-propyl)-benzol (Smp. 102,5–103°) erhalten.

b) *Mit einem Kobaltcarbonylquecksilber-Komplex*: 1 g (9,1 mMol) Di-(*n*-propyl)-acetylen wurde bei Zimmertemperatur mit 0,15 g (0,28 mMol) Kobalttetracarbonylquecksilber in 5 ml Dioxan gelöst. Die anfänglich orange gefärbte Lösung wurde schon nach wenigen Min. dunkelbraun. Sie wurde 3½ Std. unter Rückfluss gekocht, wobei unter Abscheidung von Quecksilber ihre Farbe allmählich schwarz wurde. Nach Abkühlung wurde mit 50 ml Äther verdünnt, zentrifugiert und das Lösungsmittel abgedampft. Der rotbraune, kristalline Rückstand (830 mg; Smp. 98,5–100,5°) wurde zur Zerstörung der Katalysatorreste mit 25 ml Dioxan, das mit Chlorwasserstoff gesättigt war, 10 Min. lang auf dem Dampfbad erhitzt und nach Zugabe von 50 ml Wasser ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser neutral gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgedampft. Die dabei erhaltene Kristallmasse lieferte aus Äthanol 640 mg (64%) schneeweisse Plättchen von Hexa-(*n*-propyl)-benzol (Smp. 102,5–103°).

3. Darstellung von Hexaisopropylbenzol. – 1,32 g (10 mMol) einer in 87% Reinheit vorliegenden Diisopropylacetylen-Fraktion [18] (bestimmt durch gas-chromatographische Analyse) wurden in 7 ml Dioxan mit 0,2 g (0,37 mMol) Kobalttetracarbonylquecksilber versetzt. Bei Zimmertemperatur trat keine merkliche Veränderung der orangefarbigen Lösung ein. Sie wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei sie allmählich dunkel rotbraun wurde. Dann wurde nach Zugabe von 0,1 g (0,18 mMol) Katalysator noch 2 Std. gekocht. Nach der beim Hexa-(*n*-propyl)-benzol beschriebenen Aufarbeitung erhielt man neben einem hellgelben Öl 41 mg schneeweisse rhombische Plättchen vom Smp. 277–278°. Durch zweimaliges Sublimieren im Hochvakuum bei 130° wurden 35,7 mg (3,1% d. Th.) grosse Prismen vom Smp. 286–286,5° erhalten. – Thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung (in Methylchlorid): 329,3. – UV.-Spektrum in Cyclohexan: Maximum 273 nm ($\log \epsilon = 2,34$), Schulter 221,5 nm (4,40) (vgl. Fig. 5).

$C_{24}H_{42}$ (330,6) Ber. C 87,19 H 12,81% Gef. C 87,16 H 12,65%

SUMMARY

The constitution of hexa-(*n*-propyl)-benzene, which is the sole crystalline product of the aluminium chloride catalysed FRIEDEL-CRAFTS reaction between *n*-propyl chloride and benzene or *n*-propylbenzenes, has been proved by its synthesis through the trimerisation of di-(*n*-propyl)-acetylene.

The by-products of the FRIEDEL-CRAFTS reaction are polypropylbenzenes with mixed *n*- and isopropyl side chains. The isopropyl groups of these compounds can be selectively removed. The remaining poly-(*n*-propyl)-benzenes can be used again in the preparation of hexa-(*n*-propyl)-benzene.

The trimerisation of di-isopropyl-acetylene gave hexa-isopropyl-benzene.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitt.: H. HOPFF & G. KORMANY, Helv. 46, 2533 (1963); 5. Mitt.: *idem*, Helv. 48, 437 (1965).
- [2] E. WERTYPOROCH & T. FIRLA, Liebigs Ann. Chem. 500, 287 (1933).
- [3] A. V. GROSSE & V. IPATIEFF, J. org. Chemistry 2, 447 (1937).
- [4] T. M. BERRY & E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 49, 3148 (1927).
- [5] V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON & H. PINES, J. Amer. chem. Soc. 58, 919 (1936).
- [6] W. S. CALCOTT, J. M. TINKER & V. WEINMAYR, J. Amer. chem. Soc. 61, 1010 (1939).
- [7] H. KOCH & H. STEINBRINK, Brennstoff-Chem. 19, 277 (1938).
- [8] A. KEKULÉ & H. SCHRÖTTER, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2279 (1879).

- [9] V. N. IPATIEFF, H. PINES & L. SCHMERLING, J. org. Chemistry 5, 253 (1940).
- [10] C. R. SMOOT & H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 78, 6219 (1956).
- [11] D. A. McCALAY & A. P. LIEN, J. Amer. chem. Soc. 75, 2411 (1953).
- [12] H. C. BROWN & C. R. SMOOT, J. Amer. chem. Soc. 78, 2176 (1956).
- [13] S. H. SHARMAN, J. Amer. chem. Soc. 84, 2945 (1962).
- [14] R. HEISE & A. TÖHL, Liebigs Ann. Chem. 270, 155 (1892).
- [15] H. SEIFFERT, Mh. Chem. 79, 212 (1948).
- [16] E. F. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 83, 2551 (1961).
- [17] W. HIEBER, E. O. FISCHER & E. BÖCKLY, Z. anorg. allg. Chem. 269, 309 (1952).
- [18] R. YA. LEVINA & YU. S. SHABAROV, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (Dokl. Akad. Nauk SSSR) 84, 709 (1952); Chem. Abstr. 47, 3219d (1953).
- [19] H. HOPFF, Chimia 18, 140 (1964), Vorläufige Mitteilung an der Winterversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Fribourg am 22. Februar 1964.
- [20] E. M. ARNETT & J. M. BOLLINGER, J. Amer. chem. Soc. 86, 4729 (1964).
- [21] H. KIENITZ in HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Band III, S. 193.
- [22] A. K. WICK, Diss. ETH., Zürich 1960, Prom. Nr. 3079, S. 19.
- [23] R. N. JONES & C. SANDORFY in A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Interscience Publishers Inc., New York 1956, Vol. IX, S. 414.
- [24] H. HOPFF & A. K. WICK, Helv. 44, 19 (1961).
- [25] 8. Mitteilung, in Vorbereitung.
- [26] W. IMHOF, Diss. ETH., Zürich 1965, Prom. Nr. 3507, S. 22, im Druck.
- [27] H. HOPFF & A. K. WICK, Helv. 44, 380 (1961).
- [28] G. SCHEIBE, F. BACKENKÖHLER & A. ROSENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 59 B, 2617 (1926).
- [29] E. FIELD & M. FELLER, US. Pat. 2823240 (1958).

55. Spektren und Basizität der reinen *trans*-Konfigurationen von substituierten 4-Dimethylaminostilbenen

von M. Syz und Hch. Zollinger

(5. II. 65)

1. Trennung der *cis*- und *trans*-Isomeren

Mehrere Forschergruppen haben sich in den letzten Jahren mit verschiedenen Problemen der Struktur, der Spektren und der Säure-Basen- sowie anderer Gleichgewichte der 4-Dimethylaminoazobenzolderivate beschäftigt¹⁾ [1] [2]. In diesem Zusammenhang haben wir als Vergleichssubstanzen die entsprechenden 4-Dimethylaminostilbene (DAS) herangezogen, da hier einerseits sterisch und – bis zu einem gewissen Grad – auch elektronisch ähnliche Verhältnisse vorliegen, jedoch nur eine einzige Möglichkeit der Protonierung, diejenige am Aminostickstoff, besteht.

Wir beabsichtigten deshalb, bei einer Reihe von DAS-Derivaten auf spektrophotometrischem Wege in 80-Vol.-proz. Äthanol die Säure-Basen- und eventuell nachweisbare Assoziations-Gleichgewichte zu messen. Wir haben dabei eine Beobachtung gemacht, die im Prinzip nicht überraschend ist, die aber in keiner neueren Arbeit über DAS-Derivate berücksichtigt wurde, obschon bereits vor längerer Zeit kurz von HADDOW *et al.* [3] darauf hingewiesen wurde:

¹⁾ Vgl. Zusammenfassung von G. E. LEWIS [1] sowie die in [2] diskutierten Untersuchungen.