



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165392

(51) Int. Cl.⁸ C 07 C 45/46, 49/76, 65/34, 51/373

(83)

(86) Int. inngivelsesdag og int. søknads nr. -

(85) Videreføringsdag

(41) Alment tilgjengelig fra 07.12.87

(44) Utlegningsdag 29.10.90

(72) Oppfinner MANFRED EGGERSDÖRFER, Frankenthal,
HARDO SIEGEL, Speyer,
ALFRED SCHUHMACHER, Ludwigshafen,
WALTER GROSCH, Edingen-Neckarhausen,
JOCHEN HENKELMANN, Mutterstadt,
DE.

(21) Patentsøknad nr. 872383

(22) Inngivelsesdag 05.06.87

(24) Løpedag 05.06.87

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF AG,
D-6700 Ludwigshafen,
DE.

(74) Fullmektig Siviling. Dag Dawes,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 06.06.86, DE, nr. 3619169,
11.12.86, DE, nr. 3642329.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE VED
ACYLERING AV AROMATER.

(57) Sammendrag Fremgangsmåte ved acylering av aromater i følge Friedel-Crafts, idet man utfører acyleringen i nærvær av metallalkyler eller metallalkylhalogenider av metaller eller halvmetaller fra den andre til femte hovedgruppe og/eller metaller fra andre eller fjerde sidegruppe i det periodiske system.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører en forbedret fremgangsmåte for acylering av aromater i følge Friedel-Crafts, spesielt for fremstilling av alkylsubstituerte aromatiske ketoner ved omsetning av karboksylsyrehalogeniser eller karboksylsyreanhydrider med alkylaromater i nærvær av en Friedel-Crafts katalysator.

Friedel-Crafts-acyleringen av aromater, d.v.s innføringen av en acylgruppe i aromatiske forbindelser ved innvirkning av et acyleringsmiddel på aromater i nærvær av bestemte metallhalogenider så som f.eks. aluminiumklorid er generelt kjent, f.eks. fra Houben-Weyl, Methoden der org. Chem. Bd. VII/2a, 1973, side 15-39 og 311-325. Uheldig ved denne fremgangsmåten er at det opptrer bireaksjoner, spesielt når alkylsubstituerte aromater acyleres. Således oppstår harpiksaktige biprodukter samt avspaltning av alkylgruppen og isomeriseringer, fremfor alt når aromater med sekundære eller tertiære alkylrester omsettes. Som det fremgår av forskjellige publikasjoner skal disse bireaksjoner forårsakes av et samvirke av $AlCl_3$ og hydrogenklorid, såfremt det ikke er tilstede i katalysatoren, oppstår under Friedel-Crafts acyleringen (s. C.A. Olah, Friedel-Crafts and related Reactions, Bd. I, side 207 og Bd. III, Del I, S. 550 ff, Interscience 1964). For å holde tilbake bireaksjoner anbefales å anvende nysublimerte katalysatorer og å fjerne det dannede hydrogenhalogenid ved hjelp av redusert trykk eller gjennomledning av inertgasser fra reaksjonsblandingen, (s. C.A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. III, S. 549 og der sitert litteratur). Ved disse tiltak kan isomeriseringene i en viss grad holdes tilbake som det fremgår fra DE-AS 27 20 294, men resultatet er likevel utilfredsstillende; den videre separasjon av produktblandingen som oppstår er brysom og i mange tilfeller ikke økonomisk mulig, slik at de tilsvarende blandinger må anvendes for etterfølgende omsetninger. Videre er det uheldig at betydelige mengder reaktanter fjernes fra reaksjonsblandingen, hvilket fører til dårlige utbytter.

Oppgaven for oppfinnelsen lå i å forbedre Friedel-Crafts-acyleringen av aromater slik at bireaksjoner i stor grad kan unngås og produktene dannes i høye utbytter. Spesielt skulle

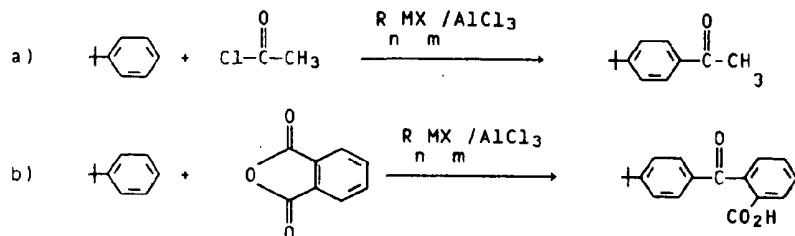
165392

2

avspaltningen og isomeriseringen av alkylgruppene undertrykkes ved omsetningen av alkylaromater.

Det ble nå funnet en fremgangsmåte for acylering av aromater i følge Friedel-Crafts som er karakterisert ved at man utfører acyleringen i nærvær av metallalkyler eller metallalkylhalogenider av metaller eller halvmetaller fra andre til femte hovedgruppe og/eller metaller fra andre eller fjerde sidegruppe i det periodiske system.

Spesielt fordelaktig kan i følge fremgangsmåten i følge oppfinnelsen karboksylsyrehalogenider eller -anhydrider omsettes med alkylaromater til alkylsubstituerte ketoner. Ved anvendelse av a) acetylklorid hhv. b) Ftalsyreanhydrid og tert.butylbenzen som utgangsstoffer og en blanding av metallalkyl hhv. metallalkyl-halogenid og aluminiumklorid som katalysator lar omsetningen seg beskrive med følgende reaksjonsligninger:



R = Alkylrest

X = Halogen

M = Metall hhv. halvmetall

n = 1 til 4

m = 0 til 4

hvorunder $m + n$ = metallens valens.

I følge oppfinnelsen utføres Friedel-Crafts-acyleringen i nærvær av virksomme mengder av metallalkyler hhv. metallalkylhalogenider av metaller eller halvmetaller i den andre til femte, spesielt den tredje hovedgruppe av det periodiske system samt metaller fra andre og/eller fjerde sidegruppe. De lar seg gjengi ved den generelle formel



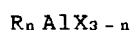
hvor resten R betyr like eller forskjellige alkylgrupper med 1 til 12, fortrinnsvis 1 til 6, spesielt 1 til 4 karbonatomer, for

eksempel Metyl-, etyl-, n-propyl-, iso-propyl-, n-butyl- eller iso-butylgrupper, M er metaller hhv. halvmetaller fra de nevnte grupper, f.eks. beryllium, magnesium, bor, gallium, indium, thallium, silisium, tinn, bly, antimon, sink, kadmium, kvikk-sølv og titan, X står for fluor, klor, brom eller jod, hvorunder klor ofte er foretrukket av kostnadsgrunner, n betyr tallene 1 til 4 og m tallene 0 til 4, hvorunder summen $n + m$ gir metallets valens.

Også blandinger av forskjellige forbindelser I er mulige.

Fremstillingen av de metallorganiske forbindelser I kan skje på i og for seg kjent måte, f.eks. som beskrevet i Brockhaus ABC Chemie, Bd. 2, s. 867-869, 1971.

Spesielt egnet for fremgangsmåten i følge oppfinnelsen er metallorganiske forbindelser av magnesium så som dialkylmagnesium eller grignardforbindelser (RMgX), bor så som trialkylbor, dialkylborhalogenid eller alkylbordihalogenid, tinn så som tetraalkyltinn eller trialkyltinnhalogenider, titan så som alkyltitantrihalogenid eller dialkyltitandihalogenid samt sink- og kadmiumorganiske forbindelser så som dialkylsink eller dialkylkadmium. Fortrinnsvis kan spesielt sinkorganiske forbindelser anvendes. Særlig foretrukne er aluminiumalkyler hhv. alkylaluminiumhalogenider f.eks. sådanne med formel I a



I a

hvor R er like eller forskjellige alkylgrupper med 1 til 12, fortrinnsvis 1 til 6, spesielt 1 til 4 karbonatomer, f.eks. metyl-, etyl-, n-propyl-, iso-propyl-, n-butyl- eller iso-butylgrupper, X står for fluor, klor, brom eller jod, hvorunder klor er foretrukket av kostnadsgrunner, n er tallene 1, 2 eller 3 eller blandinger av to forskjellige forbindelser med formel Ia.

Eksempelvis oppføres følgende forbindelser:

Metylmagnesiumklorid, etylmagnesiumbromid, dietylmagnesium, trimetylbor, trietylbor, dietylborchlorid, dietylborbromid, dietylborbromid, etylbordi-klorid, tetrametyltinn, trietyl-tinnklorid, metyltitantriklorid, dietyl-titandiklorid, dimetyl-kadmium og spesielt dimetylsink, dietylsink, dipropylsink samt dibetylsink og etylsinkklorid.

Spesielt foretrukne forbindelser er: Metylaluminiumdiklorid og -dibromid, etylaluminiumdiklorid og -dibromid, iso-propyl-

165392

4

aluminiumdibromid, dimetylaluminiumklorid, dietylaluminiumbromid eller dibutylaluminiumiodid. Blandinger av disse forbindelser er f.eks. metylaluminiumsesquiklorid, etylaluminiumsesquiklorid eller blandinger av alkylaluminiumdiklorid og dialkylaluminiumklorid i et molforhold på f.eks. 20 : 1 til 1 : 20.

I stedet for alkylaluminiumhalogenidene kan reaksjonsblandingen også med fordel tilsettes trialkylaluminium, f.eks. trimetyl-, trietyl-, tri-n-propyl-, triisopropyl-, tri-n-butyl- eller tri-n-heksyaluminium samt aluminiumalkyler med blandede alkylrester, f.eks. metyldietylaluminium.

Som Friedel-Crafts katalysatorer kan de i og for seg vanlige forbindelser så som FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 eller TiCl_4 anvendes. Spesielt egnet er aluminiumhalogenider, fortrinnsvis aluminiumbromid og spesielt aluminiumklorid.

Som aromater kommer de forbindelser som normalt anvendes for Friedel-Crafts reaksjoner så som isosykliske og heterosykliske aromatiske hydrokarboner i betraktning. I følge fremgangsmåten i følge oppfinnelsen lar spesielt fordelaktige alkylaromater, f.eks. alkylsubstituerte benzener, naftaliner, antracener, furaner, benzofuraner, tiofener osv. seg omsette. Alkylrester er f.eks. slike med 1 til 20, spesielt 1 til 12, fortrinnsvis 1 til 8 karbonatomer. Alkylresten samt den aromatiske kjernen kan også inneholde videre substituenten så som halogen, f.eks. klor eller brom eller C_1 - C_4 -alkyl- eller alkoksyrester eller hydroksygrupper, videre kan alkylresten inneholde dobbelt eller trippelbindinger. Fortrinnsvis omsettes alkylbenzener med 1 eller 2 forgrenede eller uforgrenede alkylrester. Eksempelvis nevnes følgende alkylbenzener:

Toluen, etylbenzen, n-propylbenzen, iso-propylbenzen, n-butylbenzen, sek.-butylbenzen, tert.-butylbenzen, n-pentylbenzen, (2-metylbutyl)-benzen, (3-metylbutyl)benzen, (1-metylbutyl)-benzen, (1,1-dimetylpropyl)benzen, n-heksylbenzen, (1-etyl-1-metylpropyl)benzen, (1,1-dimetylbutyl)benzen, (1-metylpentyl)-benzen, (1-etyl-1-metyl)-benzen, (1-etylheksyl)benzen, (4-oktyl)-benzen, 1,2-dimetylbenzen eller 1,4-dietylbenzen.

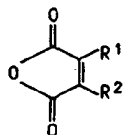
Som acyleringsmidler tjener de normalt anvendte forbindelser, spesielt karboksylhalogenider og -anhydrider, men også -imidklorider eller karboksylsyrene selv.

Med hensyn til karboksylsyrehalogenidene hhv. karboksylsyreanhydridene som skal omsettes foreligger ingen begrensninger, og således lar syrekloridene, -jodidene og spesielt -bromidene og -kloridene seg omsette. Som regel vil man omsette syrekloridene av alifatiske, cykloalifatiske, aralifatiske, aromatiske og hetero-cykliske karboksylsyre. Eksempelvis nevnes syrekloridene med formelen $R^1\text{COCl}$, hvori R^1 er hydrogen eller en alifatisk rest, f.eks. en alkylrest med 1 til 20, spesielt 1 til 8 karbonatomer, en eventuelt substituert arylrest fortrinnsvis en fenylrest, som når den er substituert, spesielt kan inneholde 1 til 2 substituenten så som C_1 - C_4 -alkylrester, aryloksy- så som fenoksy-, halogen så som fluor, klor eller brom eller nitrogrupper. Dertil kan R^1 bety en aralkylrest så som benzylrest eller en heterocyklisk rest, fortrinnsvis en heterocyklisk rest med 5 eller 6 ringelementer som inneholder oksygen eller svovel, f.eks. en furanyl-, pyranyl- eller tiofenrest.

Eksempelvis nevnes de følgende syreklorider:

formylklorid, acetylklorid, propionylklorid, n-butyrylklorid, n-oktadekansyreklorid, 3,3-dimetylacrylsyreklorid, benzoylklorid, 3-metoksybenzoylklorid, 3-fenoksybenzoylklorid, o-klorbenzoylklorid, 3-klor-5-metylbenzoylklorid, 2,6-diklorbenzoylklorid, m-brombenzoylklorid, o-brombenzoylklorid, p-metylbenzoylklorid, p-tert.-butyl-benzoylklorid, p-nitrobenzoylklorid, p-karbometoksybenzoylklorid, m-karbobutoksybenzoylklorid, fenyleddiksyreklorid, 4-klorfenyleddiksyreklorid, kannelsyreklorid, 4-klorkannelsyreklorid, furan-2-karboksylsyreklorid, tiofen-2-karboksylsyreklorid.

Som syreanhydrider kan anhydrider av alifatiske, cykloalifatiske, aralifatiske, aromatiske eller heterocykliske mono- eller dikarboksylsyre anvendes. Anhydrider av monokarboksylsyre er f.eks. sådanne av alkylkarboksylsyre som eddiksyreanhydrid, propionsyreanhydrid, n-smørsyreanhydrid eller benzosyreanhydrid, anhydrider av dikarboksylsyre er f.eks. slike med formelen



165392

6

hvor R^2 har betydningen til R^1 og videre R^1 og R^2 kan være forbundet med hverandre til en ring til et eventuelt substituert aromatisk system, f.eks. en benzenring. Eksempelvis nevnes maleinsyreanhydrid, ravsyreanhydrid, metylmaleinsyreanhydrid, tetraetyl ravsyreanhydrid, ftalsyreanhydrid eller 4,5-metylen-dioksy-ftalsyreanhydrid.

Hensiktsmessig kan det anvendes støkiometriske mengder aromatisk forbindelse og acyleringsmiddel. Det er imidlertid også mulig å anvende en av de to komponenter i overskudd i forhold til den andre, - således kan man f.eks. anvende 1 til 1,5 mol aromat pr. mol acyleringsmiddel.

De vanlige anvendte katalysatormengder for Friedel-Crafts-reaksjoner kan også anvendes i fremgangsmåten i følge oppfinnelsen, hvorunder total katalysatormengden består av summen av Lewis-syre så som aluminiumhalogenid og den metallorganiske forbindelse I.

Tilsetningen av den aromatiske forbindelse bevirker at tilstedeværende evt. dannet hydrogenklorid bindes i reaksjonsblandingen. Den virksomme mengde avhenger derfor av antallet alkylrester som er tilstede i molekylet. Gjennom andelen metallalkyl eller metallalkylhalogenid kan forhold av isomeriseringsprodukter (f.eks. i tilfelle tert.-amylsubstituerte aromater, tert./sek.-alkylforholdet) og videre mengden av biprodukter påvirkes. Som regel kan pr. ekvivalent karboksylsyrehalogenid 0,1 til ca. 1,1 metallalkylekvivalenter tilsettes som metallalkyl eller metallalkylhalogenid og 0,1 til 1,5 mol Friedel-Crafts-katalysatorer, f.eks. aluminiumhalogenid, hvorunder det er fordelaktig å anvende et lite, f.eks. 10%ig overskudd av Friedel-Crafts-katalysatoren. Større overskudd kan anvendes, men bringer ingen fordel. Ved karboksylsyreanhydrid eller karboksylsyrehalogenider som inneholder substituent, som danner stabile komplekser med Friedel-Crafts-katalysatorer, f.eks. aluminiumhalogenider og metallorganiske forbindelser, kreves i tillegg pr. substituent en ekvivalent katalysator.

I følge den foretrukne utførelsesform av fremgangsmåten kan det pr. ekvivalent syrehalogenid anvendes 1 til 1,5 mol, fortrinnsvis 1,1 til 1,2 mol av en blanding av Friedel-Crafts-

katalysator og alkylaluminiumhalogenid. Anvendes utgangsstoffer med substituenten som danner stabile komplekser med katalysatoren, må totalkatalysatormengden økes tilsvarende. Den virksomme mengden av den aluminiumorganiske ligger med fordel på 0,1 til 1 mol alkylaluminiumdihalogenid eller 0,05 til 0,5 mol dialkylaluminiumhalogenid eller 0,03 til 0,33 mol trialkyl-aluminium, alltid i forhold til en ekvivalent karboksylsyrederivat så som syrehalogenid hhv. anhydrid. Større mengder opptil fullstendig erstatning av aluminiumhalogenidet er mulig, men man forsøker av økonomiske grunner å holde andelen aluminiumorganisk forbindelse så liten som mulig.

Reaksjonen kan utføres uten eller med fordel i nærvær av et løsningsmiddel, hvorunder det som løsningsmiddel kommer i betraktning de vanlige løsningsmidler for Friedel-Crafts-reaksjoner, f.eks. klorbenzen, diklorbenzen, 1,2-dikloreten, karbondisulfid, nitrometan eller nitrobenzen. Løsningsmiddelmengden er ikke kritisk, og i alminnelighet kan 200 til 1000 g løsningsmiddel anvendes pr. mol benzen.

Gjennomføringen av reaksjonen kan skje på i og for seg kjent måte, hvorunder man kan omsette utgangsmaterialene ved temperaturer fra -20 til 100, fortrinnsvis 0 til 60, spesielt 10 til 40°C og ved øket eller redusert trykk, fortrinnsvis ved normaltrykk.

Fortrinnsvis plasserer man karboksylsyrehalogenidene hhv. -anhydridet sammen med løsningsmiddelet og tilsetter aluminiumhalogenidet samt deretter alkylaromatene i blanding med metallalkylet eller metallalkylhalogenidet.

Opparbeidningen av reaksjonsblandingen og isoleringen av produktet skjer på vanlig måte, f.eks. idet man heller reaksjonsblandingen på vann og/eller is og etter separasjon av den vandige fase utvinnet ketonet ved destillasjon eller krystallasjon.

Med fremgangsmåten i følge oppfinnelsen er det overraskende mulig å fremstille de aromatiske ketoner, de verdifulle mellom- og sluttprodukter, f.eks. for fargestoffer, hjelpestoffer, plantevernmidler og farmaka i høyere utbytter i forhold til teknikkens stand. Videre kan alkylsubstituerte, spesielt tert. alkylsubstiterte aromater acyleres, uten at en sterk isomerisering av alkylrestene opptrer, hvilket spesielt er av interesse ved

165392

8

syntesen av (tert.-amylbenzoyl)benzosyre, da dette er et viktig mellomprodukt for fremstillingen av tert.-amylantrachinon, som kreves for produksjonen av hydrogenperoksyd (se DE-OS 20 13 299).

Eksempel 1

Fremstilling av 4-tert.-butylacetofenon

78 g (1 mol) acetylklorid plassertes i 100 ml diklorbenzen og ble så tilsatt 73 g (0,6 mol) AlCl_3 i porsjoner. I løpet av 5 timer ble det dryppet inn i denne løsningen ved 15 til 20°C en blandingen av 134 g (1 mol) tert. butylbenzen og 60 g (0,5 mol) dietylaluminiumklorid i 50 ml 1,2-diklorbenzen. Så rørte man 1 time til ved 30°C.

Etter avsluttet reaksjon ble reaksjonsproduktet hellt på en blanding av 1 liter H_2O med 300 g is og 30 ml konsentrert H_2SO_4 , den organiske fasen skilt fra, tørket og destillert.

Utbytte: 162 g 4-tert. butylacetofenon (= 92 % av teoretisk utbytte).

Eksempel 2

Fremstilling av 4-tert.-amylpropiofenon

Tilsvarende eksempel 1 omsattes:

92 g (1 mol) propionsyreklorid

148 g (1 mol) tert.-amylbenzen

27 g (0,2 mol) AlCl_3

113 g (0,9 mol) etylaluminiumdiklorid

Utbytte: 184 g 4-tert.-amylpropiofenon (= 90% av teoretisk utbytte).

Eksempel 3

Fremstilling av 2-(4'-tert.-amyl-benzoyl)-benzosyre

Tilsvarende eksempel 1 omsattes i 300 ml diklorbenzen:

74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid

74 g (0,5 mol) tert.-amylbenzen

73 g (0,6 mol) AlCl_3

63 g (0,5 mol) etylaluminiumdiklorid

Utbytte: 133 g 2-(4'-tert.-amyl-benzoyl)-benzosyre (= 90% av teoretisk utbytte).

165392

9

Sammenligningseksempel 3a og 3b

Omsetningen fant sted tilsvarende eksempel 3, men i nærvær av

- a) 145 g (1,1 mol) AlCl_3 uten tilsetning av etylaluminiumdiklorid i 150 ml diklorbenzen.
- b) Tilsvarende eksempel a), men under innledning av tørr luft under omsetningen.

Etter avsluttet reaksjon ble reaksjonsutbyttet hellt på en blanding av 1 liter vann med 300 g is og 30 ml konsentrert H_2SO_4 , den organiske fasen ble ekstrahert med fortynnet natronlut og amylbenzoyl-benzosyreene ble utfellett fra den vandige fasen med svovelsyre og tørket. Man fikk a) 120,5 g og b) 115 g av et fast stoff, som i følge HPLC-analyse hadde følgende sammensetning (HPLC-flateprosent):

	a)	b)
2-(4-tert.-amylbenzoyl)-benzosyre	52 %	71 %
2-(4-sek.-amylbenzoyl)-benzosyre	43 %	24 %
benzoylbenzosyre	2 %	2 %
andre	3 %	3 %

Eksempel 4

Fremstilling av 2-(4-tert.-amylbenzoyl)-benzosyre

Tilsvarende eksempel 1 omsattes i 300 ml diklorbenzen:

74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid

74 g (0,5 mol) tert.-amylbenzen

81,3 g (0,6 mol) AlCl_3

51,4 g (0,25 mol) metylaluminiumsesquichlorid $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$

Utbytte: 139 g 2-(4'-tert.-amylbenzoyl)-benzosyre (= 94 % av teoretisk utbytte).

Eksempel 5

Fremstilling av 2-[4'-(etyl-1-metyl-pentyl-benzoyl)]-

benzosyre tilsvarende eksempel 1 omsattes:

74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid

95 g (0,5 mol) (1-etyl-1-metyl-pentyl)-benzen

113 g (0,85 mol) AlCl_3

30 g (0,25 mol) dietylaluminiumklorid

165392

10

Utbytte: 154 g 2-[4'-(etyl-1-metyl-pentyl-benzoyl)]-benzosyre
(= 91 % av teoretisk utbytte).

Eksempel 6

Fremstilling av 2-(4'-tert.-amyl-benzoyl)-benzosyre
Tilsvarende eksempel 3 omsattes
74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid
74 g (0,5 mol) tert.-amylbenzen
97 g (0,8 mol AlCl_3)
34 g (0,3 mol) trietylaluminium
Utbytte: 127 g 2-(4'-tert.-amylbenzoyl)-benzosyre (= 86 %
av teoretisk utbytte).

Eksempel 7

74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid ble plassert i 200 ml
o-diklorbenzen og 128 g (1,05 mol) AlCl_3 tilsatt i porsjoner ved
15 til 20°C. I løpet av 5 timer ble reaksjonsløsningen ved denne
temperaturen tildryppet en blanding av 8,3 (0,07 mol) dietylsink
og 74 g (0,5 mol) tert.-amylbenzen. Deretter rørtes 2 timer ved
romtemperatur.

Etter avsluttet reaksjon ble reaksjonsproduktet hellt på en
blanding av 1 liter vann og 300 g is, og 30 ml konsentrert H_2SO_4 ,
den organiske fasen ble ekstrahert med fortynnet natronlut og
amylbenzoyl-benzosyrene utfellett fra den vandige fase med
svovelsyre og tørket. Man fikk 133 g (90 % av teoretisk
utbytte) av en blanding av 2-(4'-tert.-amyl- og 4'-sek.-
isoamylbenzoyl)-benzosyre (forhold tert./sek. = 79 : 21).

Eksempel 8

74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid ble bragt til reaksjon
analogt eksempel 1 med 128 g (1,05 mol) AlCl_3 og 25 g (0,2 mol)
dietylsink i 74 g tert.-amylbenzen. Etter opparbeiding fikk man
118 g (80 % av teoretisk utbytte) ren 2-(4'-tert.-amylbenzoyl)-
benzosyre.

165392

11

Eksempel 9

74 g (0,5 mol) ftalsyreanhydrid og 134 g (1,10 mol) AlCl_3 ble bragt til reaksjon som beskrevet under eksempel 1 med 20 g (0,2 mol) trietylbor i 74 g tert.-amylbenzoyl i 8 timer. Man fikk etter den vanlige opparbeiding 127 g (86 % av teoretisk utbytte) en blanding av 2-(4'-tert.-amyl- og 4'-sek.-isoamylbenzoyl)-benzosyre (forhold tert.-/sek. = 60 : 40).

165392

12

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte ved acylering av aromater i følge Friedel-Crafts, k a r a k t e r i s e r t v e d at man utfører acyleringen i nærvær av metallalkyler eller metallalkylhalogenider av metaller eller halvmetaller fra den andre til femte hovedgruppe og/eller metaller fra andre eller fjerde sidegruppe i det periodiske system.

2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man omsetter karboksylsyrehalogenider eller karboksylsyreanhydrider med alkylaromater til alkylsubstituerte aromatiske ketoner.

3. Fremgangsmåte i følge kravene 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender metallalkyler eller metallalkylhalogenider av aluminium, magnesium, bor, tinn, sink eller titan.

4. Fremgangsmåte i følge krav 1 til 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender trialkylaluminium eller alkylaluminiumhalogenider med den generelle formel I a



hvor R er like eller forskjellige alkylgrupper med 1 til 12 karbonatomer, X betyr halogen og n står for tallene 1, 2 eller 3, eller blandinger av to forbindelser med formel I.

5. Fremgangsmåte i følge kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som metallalkylhalogenider anvender metallalkylklorider eller -bromider.

6. Fremgangsmåte i følge kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som Friedel-Crafts-katalysator anvender aluminiumklorid eller -bromid.

165392

13

7. Fremgangsmåte i følge kravene 1 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man som aromater anvender
alkylbenzener.

8. Fremgangsmåte i følge kravene 2 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man pr. ekvivalent syre-
halogenid anvender 1 til 1,5 mol hhv. pr. mol ekvivalent syrean-
hydrid 2 til 2,5 mol av en blanding av Friedel-Crafts-katalysator
og trialkylaluminium eller alkylaluminiumhalogenid.

9. Fremgangsmåte i følge kravene 2 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at man pr. ekvivalent
syrehalogenid hhv. -anhydrid anvender 0,1 til 1 mol alkyl-
aluminiumdihalogenid eller 0,03 til 0,33 mol trialkyl-
aluminium.