

EMIL BUCHTA und HERBERT MAAR

Polycyclische Verbindungen, XI¹⁾

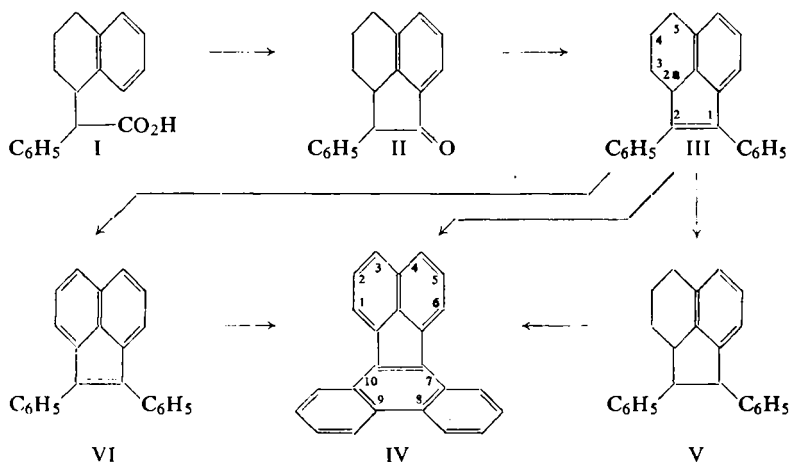
7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 26. Januar 1962)

7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen (IV) entsteht aus Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure über die Verbindungen II und III. Durch partielle Hydrierung von III bzw. dessen Schwefel-Dehydrierung werden die Kohlenwasserstoffe V bzw. VI erhalten, die bei der Dehydrierung mit 30-proz. Pd/Kohle ebenfalls IV liefern.

Die von E. BUCHTA und H. MAAR leicht zugänglich gemachte Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure (I)²⁾ ist für die Darstellung des 7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthens (IV) gut geeignet, wie im folgenden gezeigt wird. Die Cyclisierung von I mit wasserfreier Flußsäure ergab 2-Phenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthenon-(1) (II). Der daraus mit Phenyllithium erhaltene tert. Alkohol wurde als Rohprodukt durch Erhitzen in wasserfreier Ameisensäure dehydratisiert unter Bildung des 1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthylens (III). Die Dehydrierung von III mit 30-proz. Pd/Kohle bei 340–345° führte zum 7.8;9.10-Dibenzo-fluoranthen (IV)³⁾. Außer der Aromatisierung des hydrierten Sechsrings in III erfolgte also noch eine dehydrierende Ringverknüpfung der beiden Phenylreste. III ließ sich mit 30-proz.



¹⁾ X. Mittell.: E. BUCHTA und H. KRÄTZER, Chem. Ber. 95, 1820 [1962], vorstehend.

²⁾ Teil der Diplomarb. H. MAAR, Univ. Erlangen 1960.

³⁾ Zur Numerierung des Fluoranthens vgl. J. v. BRAUN und E. ANTON, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 145 [1929].

Pd/Kohle als Katalysator bei schwach erhöhter Temperatur und Normaldruck zum farblosen 1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen (V) hydrieren, das unter den gleichen Bedingungen, die wir bei der Dehydrierung von III anwandten, in IV übergeführt wurde. Schließlich konnten wir aus III durch Dehydrierung mit Schwefel bei 220–223° das schon mehrfach auf anderen Wegen dargestellte 1.2-Diphenyl-acenaphthylen (VI)^{4–7} erhalten, das, mit 30-proz. Pd/Kohle bei 350–355° behandelt, ebenfalls IV lieferte, hier also lediglich unter Cyclodehydrierung. Das durchkonjugierte System von VI dürfte die Ursache dafür sein, daß bei seiner Überführung in IV noch etwas schärfere Bedingungen angewandt werden mußten als bei der Dehydrierung von III und V.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T HOFF-STIFTUNG danken wir für finanzielle Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

2-Phenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen-(I) (II): In einer 150-ccm-Polyäthylenflasche werden 10 g I (Schmp. 160°) mit 100 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen und durch mehrmaliges Umschütteln in Lösung gebracht. Man beläßt lose verschlossen 1 Tag bei Raumtemperatur. Dann wird mit Hilfe eines Gebläses die Flußsäure vertrieben. Den festen Rückstand verreibt man unter 30-proz. Kaliumcarbonatlösung, um noch vorhandene Flußsäure zu neutralisieren, nimmt in Benzol auf, wäscht die Lösung zuerst mit etwa 15-proz. Kaliumcarbonatlösung, sodann mehrmals mit Wasser neutral und trocknet über Na₂SO₄. Der nach dem Abziehen des Benzols hinterbleibende kristalline Rückstand gibt aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmp. 125–127°. Ausb. 8.8 g (93% d. Th.).

C₁₈H₁₆O (248.3) Ber. C 87.06 H 6.50 Gef. C 87.21 H 6.54

1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthylen (III): Man bereitet in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen 100-ccm-Dreihalskolben unter Stickstoff aus 0.28 g Lithium und 3.2 g Brombenzol in 25 ccm absol. Äther eine Phenyllithium-Lösung. Dazu gibt man unter Rühren eine Lösung von 2.48 g II in 25 ccm absol. Benzol. Nach 1/2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in etwa 100 ccm Eiswasser eingerührt; nach Zusatz von etwa 100 ccm Benzol wird die organische Phase mit Wasser, verd. Essigsäure (1:20) und Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Solvens als rötliches, harziges Produkt verbleibende entsprechende tert. Alkohol wird durch 1stdg. Erhitzen in 50 ccm siedender, wasserfreier Ameisensäure dehydratisiert. III scheidet sich dabei in kristalliner Form aus. Ausb. 1.82 g (59% d. Th.) gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 134–136°. Zur Analyse wird eine Probe aus absol. Äthanol umkristallisiert; hellgelbe Kristalle vom Schmp. 135.5–136.5°.

C₂₄H₂₀ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.44 H 6.81

1.2-Diphenyl-2a.3.4.5-tetrahydro-acenaphthen (V): 1.2 g III werden in 33 ccm frisch dest. Essigester mit 150 mg 30-proz. Pd/Kohle bei 40° und Normaldruck 8 Stdn. geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird, was nach einem Verbrauch von etwa 135 ccm (gemessen nach Wiedereinstellung der Raumtemperatur) der Fall ist. Berechnete Menge:

4) G. WITTIG, M. LEO und W. WIEMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2405 [1931].

5) W. E. BACHMANN und E. CHU, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1118 [1936].

6) G. WITTIG und K. HENKEL, Liebigs Ann. Chem. **542**, 130 [1939].

7) R. L. LETSINGER und P. T. LANSBURY, J. Amer. chem. Soc. **81**, 935 [1959].

*) Alle Schmp. sind unkorrigiert.

97 ccm. Nun wird der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt, die Lösung filtriert, mit Essigester nachgewaschen und das Solvens abgezogen. Das verbleibende farblose Öl wird in wenig heißem absol. Äthanol gelöst; beim Abkühlen wird *V* in farblosen Kristallen erhalten. Ausb. 0.91 g (75% d. Th.), Schmp. 115–116° (aus absol. Äthanol).

$C_{24}H_{22}$ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 93.02 H 7.09

1.2-Diphenyl-acenaphthylen (*VI*): 560 mg *III* werden mit 117 mg Schwefel gut vermischt und in einem Reagenzglas unter Rühren mit einem Glasstäbchen im Ölbad 45 Min. auf 220–223° erhitzt. Während der Dehydrierung färbt sich die Schmelze orange. Am Schluß wird die Temperatur etwa 1 Min. auf 230° erhöht. Das beim Anreiben kristallisierende Produkt kommt aus Eisessig in orangeroten Kristallen vom Schmp. 160–162°. Ausb. 320 mg (58% d. Th.). Zur Analyse wird nochmals aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 162–163° (Lit.: 159.5–161°⁴⁾, 161.3°^{5,7)} und 161–162°⁶⁾).

$C_{24}H_{16}$ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.32 H 5.44

7.8; 9.10-Dibenzo-fluoranthen (*IV*)

a) Aus *V*: 360 mg *V* werden mit 120 mg 30-proz. Pd/Kohle innig gemischt und in einem Reagenzglas mit aufgesetztem Ballon unter Stickstoff 1 Stde. in einem Salzbad auf 340–345° erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man die hochsublimierte Substanz mit wenig Aceton herab und setzt nach vorsichtigem Abdampfen des Acetons weitere 20 mg 30-proz. Pd/Kohle zu, worauf man nochmals 30 Min. bei 340–345° hält. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mehrmals mit Toluol ausgekocht und die Lösung filtriert. Nach dem Abziehen des Toluols bleibt ein gelbes, krist. Produkt. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 253–254° (aus Toluol). Ausb. 160 mg (45% d. Th.).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.44 H 4.65

b) Aus *III*: Wie oben aus 200 mg *III*, 70 mg 30-proz. Pd/Kohle und nachträglichem Zusatz von 10 mg 30-proz. Pd/Kohle. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Produkt aus *V*: 253–254°. Ausb. 94 mg (48% d. Th.).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.65 H 4.65

c) Aus *VI*: 170 mg *VI* werden mit 80 mg 30-proz. Pd/Kohle wie bei a) angegeben unter Stickstoff 1 Stde. bei 350–355° gehalten. Die nach dem Abkühlen durch mehrmaliges Auskochen mit Toluol und Filtration erhaltene noch hellrote Lösung wird eingedampft und der hellrote Rückstand nochmals mit 60 mg 30-proz. Pd/Kohle unter Stickstoff 45 Min. auf 350–355° erhitzt. Der durch anschließendes Auskochen mit Toluol, Filtration und Eindampfen erhaltene gelbe krist. Rückstand ergibt wie oben goldgelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 253–254°. Ausb. 58 mg (34% d. Th.).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.46 H 4.69

Das Pikrat von *IV* wird in Äthanol dargestellt und nicht umkristallisiert; orange Nadeln vom Schmp. 225–227° unter vorherigem Sintern.

$C_{24}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (531.5) Ber. C 67.79 H 3.22 N 7.91 Gef. C 67.97 H 3.73 N 7.30