

Aziz Ur Rahman und Osvaldo L. Tombesi

Studien über doppelte Acylierung von Aromaten, III¹⁾

Synthese von Triphenylen durch doppelte Succinylierung von Naphthalin

Aus dem Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentinien

(Eingegangen am 12. Oktober 1965)

■ Aus γ -[α -Naphthyl]-buttersäure-äthylester (1) wurde in fünf Stufen Triphenylen synthetisiert.

■ In Fortsetzung früherer Arbeiten^{1,2)} über die Synthese polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe haben wir nunmehr nach gleichen Methoden Triphenylen (7) synthetisiert³⁾. Als Ausgangsverbindung diente der γ -[α -Naphthyl]-buttersäure-äthylester (1). Succinylierung in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid lieferte 75% der Dicarbonsäure 2a neben geringen Mengen des Monoesters 2b. Die genaue Einhaltung der als optimal gefundenen Bedingungen (Versuchsteil) ist notwendig.

Die Huang-Minlon-Reduktion von 2a gab in 77-proz. Ausbeute 1.4-Bis-[γ -carboxypropyl]-naphthalin (3).

Der erwünschte doppelte Ringschluß zum Diketon 4 gelang mit Thionylchlorid als chlorierendem und AlCl₃ als cyclisierendem Agens. Bei Verwendung von PCl₅ und SnCl₄ bzw. AlCl₃ ließ sich dagegen nur das Monoketon 5 isolieren⁴⁾.

Das Diketon 4 gab — vielleicht aus sterischen Gründen — nur ein Mono-dinitrophenylhydrazon, reagierte nicht mit Methylmagnesiumjodid und ließ sich nicht nach Huang-Minlon reduzieren. Dagegen führte die Clemmensen-Reduktion in der Modifikation von Martin⁵⁾ in 80-proz. Ausbeute zum Octahydro-triphenylen 8, das sich chromatographisch oder über das Pikrat reinigen ließ. Die gleiche Verbindung entstand auch aus 5 über die Stufen 6 und 9. 6 erwies sich nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einem aus Tetrahydro-phenanthren gewonnenen Produkt⁶⁾ identisch. Die Cyclisierung zu 9 ergab mit PCl₅/AlCl₃ 90%, mit PCl₅/SnCl₄ 70% Ausbeute.

Bei der Dehydrierung von 8 mit Palladium bei 300–320° ließ sich Triphenylen (7) in 65-proz. Ausbeute gewinnen. Schmelzpunkt sowie IR- und UV-Spektren beweisen seine Identität.

1) II. Mitteil.: A. Rahman und A. A. Khan, Chem. Ber. **95**, 1786 (1962).

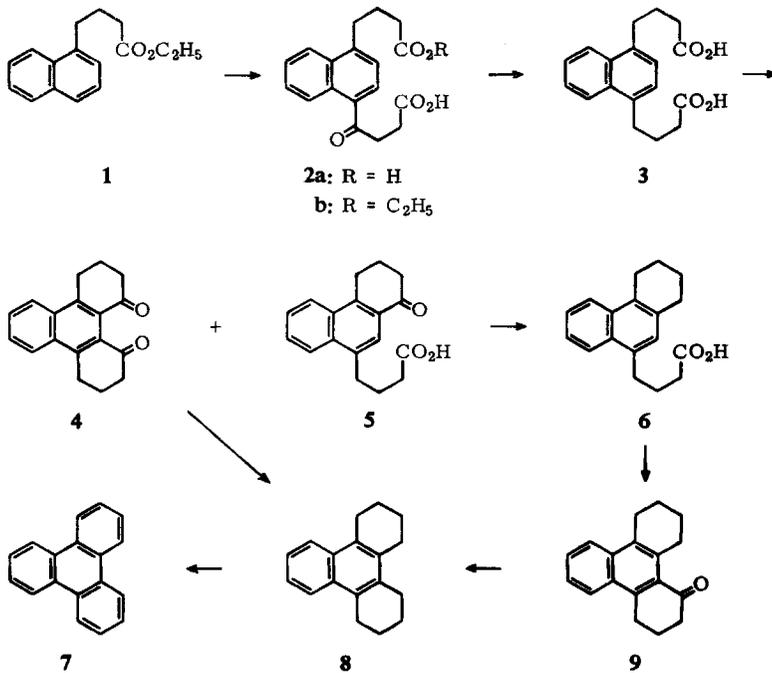
2) A. Rahman, A. T. Vázquez und A. A. Khan, J. org. Chemistry **28**, 3571 (1963).

3) Kurzmitteil.: A. Rahman, O. L. Tombesi und C. Perl, Chem. and Ind. **1965**, 691.

4) Mit SnCl₄/PCl₅ bzw. AlCl₃/PCl₅ entstanden zwar in 28- bzw. 67–70-proz. Ausb. Neutralprodukte, aus denen sich aber kein kristallisiertes 4 isolieren ließ.

5) E. L. Martin, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1438 (1936).

6) W. E. Bachmann und W. S. Struve, J. org. Chemistry **4**, 472 (1939).



IR-Spektren

Alle Verbindungen 2—9 zeigen eine Absorption in dem für 1,2-substituierte einfache Benzolderivate erwarteten Bereich von 738—768/cm (13,02—13,55 μ)⁷⁾. 5 und 6 mit einem fünffach substituierten Benzolring fallen mit zusätzlichen Absorptionen bei 719 (13,90 μ) bzw. 840/cm (11,90 μ) aus diesem Rahmen heraus.

Auch 2a und 3 mit 1,2,3,4-tetrasubstituiertem Benzolring weichen mit zusätzlichen Banden bei 802 (12,47) bzw. 814/cm (12,28 μ) (3 außerdem noch 773/cm (12,93 μ)) vom oben genannten Bereich ab und ähneln damit 1,2-Benzanthracen-Derivaten¹⁰⁾. Noch höherfrequente Absorptionen bei Vorhandensein eines 1,2,3,4-tetrasubstituierten Benzolringes beobachtete man bei Octahydrochrysen- (833/cm \approx 12,0 μ)¹¹⁾ und Octahydrophenanthren-Derivaten (847/cm \approx 11,8 μ)^{2,12)}.

Somit beträgt die obere Grenze der ν CH-Frequenz für 1,2,3,4-Tetrasubstitution im Benzolring offenbar 847/cm (11,8 μ), bei 1,2-Benzanthracen-Derivaten 800/cm (12,50 μ)¹⁰⁾. Das gilt vermutlich auch zum großen Teil für Naphthalin-Derivate, wie bei 2a und 3 sowie bei 2,6-disubstituierten Naphthalin-Derivaten²⁾ beobachtet wurde.

7) Über Beziehungen zwischen CH-Valenzschwingungen und Substitution des Benzolrings berichteten Dannenberg und Rahman⁸⁾; vgl. auch l. c. 9—11).

8) H. Dannenberg und A. Rahman, Chem. Ber. **88**, 1405 (1955).

9) D. H. Whiffen und H. W. Thomson, J. chem. Soc. [London] **1945**, 268.

10) S. F. D. Orr und H. W. Thomson, J. chem. Soc. [London] **1950**, 218.

11) H. Dannenberg, U. Schiedt und W. Steidle, Z. Naturforsch. **8b**, 269 (1953).

12) A. A. Khan, Ph. D. Thesis, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentinien, 1962.

Herrn Prof. Dr. H. Dannenberg danken wir aufrichtig für die Hilfe bei den IR-Spektren sowie dem *Consejo Nacional de Investigaciones y Técnicas*, Buenos Aires, für ein Stipendium an O. L. T.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren nahm man in KBr mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, die UV-Spektren in Äthanol mit dem automatischen Beckman-Spektrophotometer DK 2 auf. Die Mikroanalysen lieferte *Ilse Beetz*, Kronach (Oberfranken).

1-[3-Carboxy-propyl]-4-[3-carboxy-propionyl]-naphthalin (2a): Zur klaren Lösung von 20 g (0.15 Mol) frisch sublimiertem $AlCl_3$ in 50 ccm Nitrobenzol gab man unter Kühlung mit Eis/Wasser auf einmal 12.2 g (0.05 Mol) 4-[α -Naphthyl]-buttersäure-äthylester (1) und anschließend während 45 Min. bei 0–5° Badtemp. in kleinen Portionen 7 g (0.07 Mol) pulverisiertes *Bernsteinsäureanhydrid*. An 4 Tagen wurde je 6 Stdn. gerührt und jedesmal für den Rest des Tages bei 0° aufbewahrt. Dann wurde mit 250–300 g Eis und 50 ccm konz. Salzsäure zersetzt, das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation entfernt und der halbste Rückstand mit Äther extrahiert. Das nach Aufarbeiten der Ätherlösung erhaltene Produkt, wahrscheinlich eine Mischung von 2a und 2b, hydrolysierte man mit 25-proz. methanol. *Kalilauge*. Nach Aufnehmen mit Äther, Extrahieren mit Natriumcarbonatlösung und Ansäuern resultierten 12 g (75%) 2a, Schmp. 149–152°, aus Benzol/Petroläther Schmp. 155–156°.

UV: λ_{max} 215 m μ ($\epsilon = 69500$), 224.5 (78500), 236 (39600), 303.5 (15300).

IR: ν_{CO} 1680–1709/cm (5.85–5.95 μ) Dublett (CO_2H und CO -Gruppe), γ_{CH} 802 (12.47), 760/cm (13.15 μ).

$C_{18}H_{18}O_5$ (314.2) Ber. C 68.85 H 5.78 Gef. C 68.84 H 5.89

1.4-Bis-[3-carboxy-propyl]-naphthalin (3): 9.0 g 2a, 4.5 g *Kaliumhydroxid*, 45 ccm Diäthylenglykol und 4 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* wurden 1 Stde. unter Rückfluß auf 145–150° erhitzt. Dann entfernte man bei 180–182° überschüss. *Hydrazinhydrat* und Reaktionswasser, erhitzte noch 4 Stdn. auf 200–205°, goß nach Abkühlen in Wasser, säuerte an und arbeitete mit Äther wie üblich auf. Ausb. 6.6 g (77%), aus Essigester Schmp. 180–181°.

UV: λ_{max} 228 m μ ($\epsilon = 64700$), 269 (4130), 279 (6830), 299.5 (5900), 316 (760), 320 (340).

IR: ν_{CO} 1709 (5.85 μ) (CO_2H), 2874 (3.48) (CH arom.), γ_{CH} 814 (12.28), 773 (12.93), 741/cm (13.50 μ).

$C_{18}H_{20}O_4$ (303.3) Ber. C 72.06 H 6.72 Gef. C 71.58 H 6.48

4-[1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(9)]-buttersäure (5): 1.0 g 3 in 10 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol und 2 g PCl_5 ließ man 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen und erhitzte dann 10 Min. auf 40–50°. Nach Entfernen von Phosphoroxychlorid bei vermindertem Druck kühlte man in einem Eisbad, gab in kleinen Portionen 2 g $AlCl_3$ zu, erwärmte 15 Min. später 20 Min. auf 40–60° und ließ 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Zersetzen mit Eis und Salzsäure, Extrahieren mit Äther, Waschen des Äthers mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und deren Ansäuern Ausb. 200 mg 5, aus Benzol Schmp. 143–144°.

UV: λ_{max} 244 m μ ($\epsilon = 24600$), 251 (41000), 257 (4820), 281 (7900), 290.5 (10400), 301.5 (8020), 347 (2920).

IR: ν_{CO} 1709 (5.85), 1680 (5.95) (CO_2H und CO), γ_{CH} 755 (13.25) und 719/cm (13.90 μ).

$C_{18}H_{18}O_3$ (282.3) Ber. C 76.66 H 6.43 Gef. C 76.90 H 6.46

Der vorstehend erhaltene Ätherextrakt ergab 0.60 g (67%) eines halbfesten, nicht kristallisierenden Produktes, wahrscheinlich 4. 400 mg davon erbrachten bei der Clemmensen-Reduktion mit 6 ccm konz. Salzsäure, 10 g amalgamiertem Zink und 10 ccm Toluol nach üblicher Aufarbeitung 0.32 g (91%) 8, das ebenfalls nicht kristallisierte. Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. I) lieferte mit Petroläther (60–80°) 0.15 g eines halbfesten Produktes, aus dem man nach Behandeln mit benzol. Pikrinsäure-Lösung ein orangefarbenes Pikrat erhielt, Schmp. 196–198° (Benzol).

$C_{18}H_{21}C_6H_2N_3O_7$ (465.4) Ber. C 61.99 H 4.99 Gef. C 61.84 H 5.07

1.12-Dioxo-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydro-triphenylen (4): Zu 4.0 g 3 in 40 ccm absol. Äther gab man 5–6 Tropfen Pyridin und 12 ccm frisch dest. Thionylchlorid, ließ 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen, entfernte den Äther sowie überschüss. Thionylchlorid bei vermindertem Druck, gab zur eiskalten Lösung des Säurechlorids in 40 ccm absol. Benzol (thiophenfrei) 10 g $AlCl_3$, hielt $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 60–80°, hydrolysierte mit Eis und Salzsäure, nahm die Benzolschicht in Äther auf, wusch mit Wasser und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieben 2.48 g (70%) 4, die bei Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) folgende Fraktionen lieferten:

1. Petroläther (60–80°)/Benzol (3:1)	0.2 g halbfestes Produkt
2. Petroläther/Benzol (2:1)	0.3 g Kristalle
3. Petroläther/Benzol (1:1)	0.8 g Kristalle
4. Petroläther/Benzol (1:2)	0.7 g Kristalle
5. Benzol	0.4 g Kristalle
	2.4 g

Frakt. 1 kam aus Essigester mit Schmp. 190–192° (Änderung der Kristallform beim Schmelzen). Dasselbe Verhalten zeigten alle anderen Fraktionen.

UV: λ_{max} 221.5 $m\mu$ ($\epsilon = 17800$), 262 (51000), 282 (8580), 292 (7250), 304 (4200), 348 (3880), 360 (3900).

IR: ν_{CO} 1694 (5.90) und 1680 (5.95) (Dublett), γ_{CH} 750/cm (13.34 μ).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.89 H 6.11 Gef. C 81.72 H 6.02

4 gab nur ein Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 248–250° (Zers.).

$C_{24}H_{20}N_4O_5$ (444.3) Ber. C 64.92 H 4.53 N 12.62 Gef. C 64.32 H 4.67 N 12.11

4-[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryl-(9)]-buttersäure (6): Man erhitzte 3.0 g 5, 20 g amalgamiertes Zink, 20 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Toluol 24 Stdn. unter Rückfluß, indem man dreimal 20 ccm Salzsäure im Abstand von 8 Stdn. nachfüllte, und arbeitete wie üblich mit Äther auf. Ausb. 2.5 g 6, aus Benzol/Petroläther Schmp. 131–132°, keine Schmp.-Depression und im IR-Spektrum übereinstimmend mit durch Succinylierung und anschließende Reduktion aus 1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthren⁶⁾ gewonnener authent. Verbindung.

UV: λ_{max} 214.6 $m\mu$ ($\epsilon = 35900$), 232.5 (71200), 279 (5850), 283.5 (6150), 289.5 (6520), 309 (1980), 325 (1400).

IR: ν_{CO} 1709 (5.85) (CO_2H), γ_{CH} 840 (11.90), 761 (13.14), 738/cm (13.55 μ).

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.3) Ber. C 80.66 H 7.52 Gef. C 80.28 H 7.37

1-Oxo-1.2.3.4.9.10.11.12-octahydro-triphenylen (9)

a) 1.0 g 6 in 20 ccm absol. Benzol (thiophenfrei) und 2.5 g PCl_5 ließ man 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen und erhitzte dann 10 Min. auf 40–50°, wobei eine klare Lösung entstand, gab nach Abkühlen im Eisbad 2 g sublimiertes $AlCl_3$ in kleinen Portionen zu, rührte danach 15

Min., erhitzte noch 30 Min. auf 40–60° und ließ schließlich 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Zersetzen mit Eis/Salzsäure und Aufarbeiten mit Äther ergab 0.84 g (90%) einer halbfesten Masse, die an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt.-St. I) mit Petroläther/Benzol (2:1 bis 2:2) chromatographiert wurde. Gesamtausb. 0.6 g, aus Äthanol/Aceton (1:1) Schmp. 120–121.5°.

b) Das wie vorstehend aus 0.6 g **6** in Benzol mit PCl_5 erhaltene Säurechlorid behandelte man mit 1.5 g $SnCl_4$ in 10 ccm absol. Benzol bei 0°. Nach 50 Min. bei 0–5° wurde wie oben zersetzt und chromatographiert. Reinausb. 0.25 g, Schmp. 120.5–121.5° (Methanol).

UV: λ_{max} 220 m μ ($\epsilon = 25000$), 254 (39500), 259.5 (43500), 282 (7780), 292 (8500), 302.5 (6300), 350 (2600).

IR: ν_{CO} 1672 (5.98) (Konjugation mit arom. Ring), γ_{CH} 749/cm (13.35 μ).

$C_{18}H_{18}O$ (250.3) Ber. C 86.47 H 7.26 Gef. C 86.27 H 7.28

1.2.3.4.9.10.11.12-Octahydro-triphenylen (8)

a) 0.5 g **9**, 12 g amalgamiertes Zink, 10 ccm konz. Salzsäure, 15 ccm Toluol und 2 ccm Eisessig wurden 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei man alle 8 Stdn. 10 ccm konz. Salzsäure nachgab. Nach Abkühlen goß man in 50–60 ccm Wasser und arbeitete mit Äther auf: 0.42 g (90%) halbfestes Produkt, das bei der Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) 1. mit Petroläther (60–80°) 0.35 g Öl und 2. mit Petroläther/Benzol (2:1) 0.02 g Öl ergab.

Die nicht kristallisierende 1. Frakt. wandelte man in das Pikrat um, Schmp. 196–198° (Benzol), die 2. Frakt. gab kein Pikrat.

$C_{18}H_{21}C_6H_2N_3O_7$ (465.4) Ber. C 61.99 H 4.99

a) Gef. C 62.45 H 5.16

b) Gef. C 61.84 H 5.07

b) Man kochte die Mischung aus 0.35 g kristallinem **4**, 10 g amalgamiertem Zink, 10 ccm konz. Salzsäure, 15 ccm Toluol und 2 ccm Essigsäure 24 Stdn. unter Rückfluß (zwischen-durch Zugabe von zweimal 10 ccm konz. Salzsäure). Das nach Zersetzen und Aufarbeiten erhaltene ölige Produkt (0.25 g, 80%) gab bei der Chromatographie wie oben mit Petroläther (60–80°) 0.17 g einer Flüssigkeit, die man in Benzol 15 Min. auf dem Wasserbad mit 0.1 g Pikrinsäure zum orangeroten Pikrat vom Schmp. 196–198° (Benzol) umsetzte. Keine Schmp.-Depression mit vorstehendem Pikrat.

c) Zerlegung des 8-Pikrats: 0.1 g des 8-Pikrats in Benzol gab man auf eine Säule mit 7 g basischem Aluminiumoxid (Woelm). Die Eluierung mit insgesamt 150 ccm Petroläther (60–80°) lieferte 48 mg reines **8**, aus Benzol feine Kristalle mit Schmp. 121–122°.

$C_{18}H_{20}$ (236.3) Ber. C 91.6 H 8.5 Gef. C 91.4 H 8.4

Triphenylen (7): Eine Mischung aus 50 mg **8** und 20 mg Palladiumschwarz wurde unter Stickstoff auf 300–320° erhitzt. Nach Abkühlen nahm man in Benzol auf, trocknete die Lösung mit $MgSO_4$ und erhielt nach Entfernen des Benzols 30 mg (65%) **7**, aus Petroläther/Benzol Schmp. 195–196°.

IR: γ_{CH} 740/cm (13.52 μ).

$C_{18}H_{12}$ (228.3) Ber. C 94.82 H 5.31 Gef. C 94.27 H 5.69