

Dieter Hausigk und Georg Kölling

Polycyclische Kohlenwasserstoffe durch Cycli-Alkylierung, I

Über Reaktionen von partiell hydrierten mehrkernigen aromatischen Verbindungen mit 1.4-Dichlor-butan

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

(Eingegangen am 16. August 1967)

Teilhydrierte bi- und tricyclische aromatische Verbindungen, die nur noch einen aromatischen Ring mit substituierbaren Wasserstoffatomen enthalten, reagieren mit 1.4-Dichlor-butan in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Angliederung weiterer Ringsysteme. Die durch Dehydrierung erhaltenen höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise leicht darstellbar.

Gewisse polycyclische Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers können z. B. durch die von *Clar*¹⁾ beschriebenen Synthesen dargestellt werden. Dabei erfolgt die Bildung eines um einen hydroaromatischen Ring vergrößerten Moleküls durch Kondensation mit Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid. Dieser ziemlich allgemein anwendbare Syntheseweg ergibt jedoch teilweise sehr schlechte Ausbeuten, bedingt durch Vielstufigkeit.

Weiter kann ein Aufbau solcher Verbindungen durch Umalkylierung erfolgen, wie von *Schroeter*²⁾ bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tetralin gefunden wurde.

Schließlich können mehrkernige Aromaten auch über eine Alkylierung mit aliphatischen 1.4-Dihalogen-Verbindungen aufgebaut werden; eine Reaktion, die als „Cycli-Alkylierung“ bezeichnet worden ist³⁾. Diese Reaktion mit 1.4-Dichlor-butan ist aber nur am Beispiel des Benzols beschrieben⁴⁾.

Tetralin (1) reagiert mit überschüssigem 1.4-Dichlor-butan in Gegenwart von Aluminiumchlorid in 90proz. Ausbeute zum Dodecahydrotriphenylen 2.

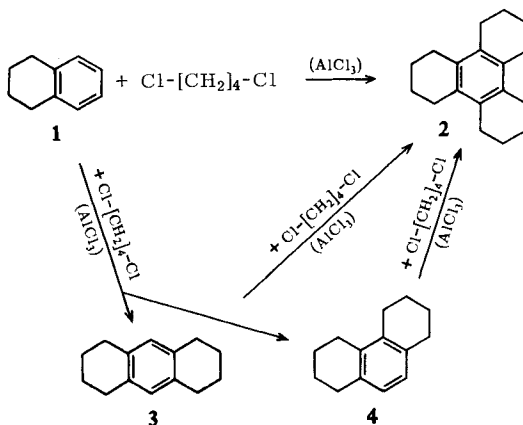
Arbeitet man hingegen mit einem Überschuß an Tetralin, so erhält man nur 8% 2; 80% des Reaktionsproduktes sind ein Gemisch aus dem Octahydroanthracen 3 und dem Octahydrophenanthren 4 im Verhältnis 60 : 40. Die Reaktionen der teilhydrierten Tricyclen 3 und 4 mit 1.4-Dichlor-butan führen in nahezu quantitativen Ausbeuten zu 2. Der Grund, daß sich aus 3 ebenfalls mit Leichtigkeit 2 bildet, findet seine Erklärung in dem isomerisierenden Einfluß des Aluminiumchlorids auf substituierte

1) *E. Clar*, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I, S. 183, Academic Press Inc. Ltd., London 1964.

2) *G. Schroeter*, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1990 (1924).

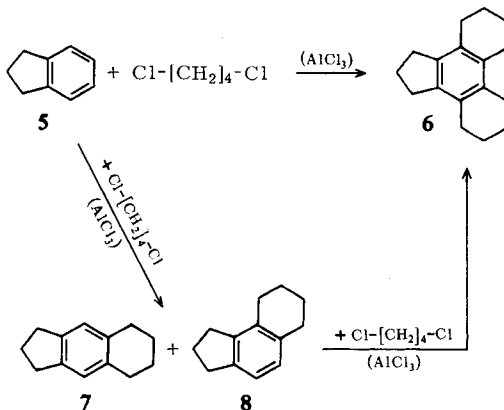
3) Über den Begriff „Cycli-Alkylierung“ s. *H. A. Bruson* und *J. W. Kroeger*, J. Amer. chem. Soc. 62, 36 (1940).

4) *W. Reppe* und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 596, 133 (1955), s. a. C. A. 53, 5214f (1959); C. A. 48, 2016h (1954).



Benzolderivate²⁾. Es ist sehr wahrscheinlich, daß eine bifunktionelle Verbindung wie das 1,4-Dichlor-butan zuerst eine aromatische Verbindung zu einer arylsubstituierten monofunktionellen Verbindung alkyliert. Diese unterliegt dann einer intramolekularen Alkylierung und bildet so einen neuen Ring⁵⁾. Die Wahrscheinlichkeit, mit 1,4-Dichlor-butan keine cyclischen, sondern nur lineare Verbindungen zu erhalten — etwa aus Tetralin das 1,4-Ditetralyl-butan — ist relativ gering, da die Bildung eines Sechsrings gegenüber einer kettenförmigen Verbindung bevorzugt ist.

Das dem Tetralin nahestehende Hydrinden (**5**) reagiert mit überschüssigem 1,4-Dichlor-butan und Aluminiumchlorid in ebenfalls ausgezeichnete Ausbeute zum Decahydro-cyclopenta[*l*]phenanthren **6**.



Bei der Reaktion überschüssiger Mengen von **5** mit 1,4-Dichlor-butan erhält man zum größten Teil **6**; Hexahydro-benz[*e*]indene **8** entsteht zu etwa 10%, während das isomere Hexahydro-benz[*f*]indene **7** präparativ nicht faßbar ist, sondern sich nur gaschromatographisch nachweisen läßt. Aus **8** erhält man mit 1,4-Dichlor-butan wieder **6**.

⁵⁾ G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. II/2, S. 786, John Wiley & Sons, Ltd., London 1964.

Alle Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel durchgeführt; in den Fällen, in denen ein Überschuß an 1,4-Dichlor-butan verwendet wurde, fungiert dieses als Lösungsmittel. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei Anwendung von für Friedel-Crafts-Reaktionen typischen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, Cyclohexan, Nitromethan und 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan die angegebenen Reaktionen mit wesentlich schlechteren Ausbeuten bzw. überhaupt nicht abliefen.

Die dargestellten teilhydrierten aromatischen Verbindungen lassen sich mit 10proz. Pd auf Kohle in über 90proz. Ausbeute zu den vollaromatischen Verbindungen dehydrieren, deren bekannte Eigenschaften eine leichte Identifizierung ermöglichen. **2** liefert Triphenylen, welches auf diese Art sehr leicht zugänglich ist; aus **3** und **4** erhält man Anthracen bzw. Phenanthren. **6** ergibt 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[*l*]-phenanthren und **8** 2,3-Dihydro-1*H*-benz[*e*]inden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

1.2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12-Dodecahydro-triphenylen (**2**)

a) Aus *Tetralin* (**1**): Zu einer Lösung von 66 g (0.5 Mol) **1** und 127 g (1 Mol) 1,4-Dichlor-butan werden unter starkem Rühren portionsweise insgesamt 20 g (0.15 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben. Dabei tritt eine stürmische HCl-Entwicklung ein. Nach beendeter Zugabe des AlCl₃ wird auf 60° erwärmt, bis der Kolbeninhalt fest wird (15 Min.). Das Reaktionsprodukt wird nach Abkühlen in CHCl₃ gelöst und mit Eiswasser zersetzt, die Chloroformlösung abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet, eingedampft und der gelbgrüne Rückstand aus Essigester unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert: Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 230°; Ausb. 105 g (87.5%).

b) Aus *symm. Octahydrophenanthren* **4**: Aus 93 g (0.5 Mol) **4** und 63.5 g (0.5 Mol) 1,4-Dichlor-butan erhält man mit 10 g (0.075 Mol) AlCl₃ 120 g (100%) Rohprodukt; Schmp. 220°. Aus Essigester 115 g (96%) reines Produkt vom Schmp. 232°.

c) Aus *symm. Octahydroanthracen* **3**: 93 g (0.5 Mol) **3** und 63.5 g (0.5 Mol) 1,4-Dichlor-butan ergeben mit 10 g AlCl₃ nach Umkristallisieren aus Essigester 115 g (96%) **2** vom Schmp. 232°.

C₁₈H₂₄ (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. a) C 89.90 H 9.95

b) C 89.88 H 9.92

c) C 89.90 H 10.00

Triphenylen: Jeweils 8.0 g **2** aus a), b) und c) werden mit 3 g 10proz. Pd/Kohle 20 Min. auf 280–300° erwärmt. Die Reaktionsprodukte werden mit Äther extrahiert und ergeben je 7.1 g (94%) *Triphenylen* als lange, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 197° (Lit.⁶⁾: 197°).

C₁₈H₁₂ (228.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.62 H 5.28

Gemisch aus 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren (**4**), *1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthracen* (**3**) und *Dodecahydrotriphenylen* **2**: Ein Gemisch von 200 g (1.51 Mol) **1** und 127 g (1 Mol) 1,4-Dichlor-butan wird mit 20 g (0.15 Mol) AlCl₃ 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Zersetzung mit Eiswasser wird die organische Schicht i. Hochvak. fraktioniert. Als Rückstand verbleibt **2**. Gesamtausb. 148 g (82%). Davon sind 84 g **3**, Sdp._{0.2} 101°, Schmp. 72° (aus Äthanol), 56 g **4**, Sdp._{0.2} 105°, und 8 g **2**, Schmp. 232°.

⁶⁾ C. Mannich, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 163 (1907).

Die Dehydrierung mit 10proz. Pd/Kohle von **3** liefert *Anthracen* (Schmp. 214°), von **4** *Phenanthren* (Schmp. 100°) und von **2** *Triphenylen* (Schmp. 197°) in Ausbeuten von über 90%.

2.3.4.5.6.7.8.9.10.11-*Decahydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren* (**6**): 59 g (0.5 Mol) *Hydrinden* (**5**) und 127 g (1 Mol) *1.4-Dichlor-butan* ergeben mit 20 g (0.15 Mol) $AlCl_3$ nach dem üblichen Aufarbeiten 96 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 157° (Lit.⁷⁾: 156–158°.

$C_{17}H_{22}$ (226.4) Ber. C 90.20 H 9.80 Gef. C 90.10 H 9.70

Aus 17.2 g (0.1 Mol) **8** und 12.7 g (0.1 Mol) *1.4-Dichlor-butan* erhält man mit 1.3 g (0.01 Mol) $AlCl_3$ 20 g (88%) **6**. Schmp. 157° (aus Essigester).

2.3-*Dihydro-1H-cyclopenta[1]phenanthren*: 10.0 g **6** werden mit 4 g *Pd/Kohle* 30 Min. auf 300° erwärmt, das Produkt anschließend mit Äthanol extrahiert. 8.7 g (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 153° (Lit.⁷⁾: 153–154°.

$C_{17}H_{14}$ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.60 H 6.39

2.3.6.7.8.9-*Hexahydro-1H-benz[e]inden* (**8**): 118 g (1 Mol) **5** und 63.5 g (0.5 Mol) *1.4-Dichlor-butan* liefern mit 10 g (0.075 Mol) $AlCl_3$ 9.7 g (11%) **8** neben unverändertem **5** sowie größeren Mengen **6**. Wasserklare Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 89°.

2.3-*Dihydro-1H-benz[e]inden*: 8.0 g **8** werden mit 3 g *Pd/Kohle* dehydriert. Man erhält 7.0 g (90%) einer leicht gelben Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} 112°. Diese Verbindung wurde wegen ihrer Unbeständigkeit als *Pikrat* identifiziert. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 106° (Lit.⁸⁾: 109°.

$C_{13}H_{12}C_6H_3N_3O_7$ (397.4) Ber. N 10.28 Gef. N 10.99

⁷⁾ G. M. Badger, W. Carruthers, J. W. Cook und R. Schoental, J. chem. Soc. [London] **1949**, 169.

⁸⁾ O. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1382 (1932).