

Dieter Hausigk

Polycyclische Kohlenwasserstoffe durch Cycli-Alkylierung, II¹⁾

Über die Darstellung einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe durch Reaktion von teilhydrierten aromatischen Verbindungen mit 1,4-Dichlor-butan

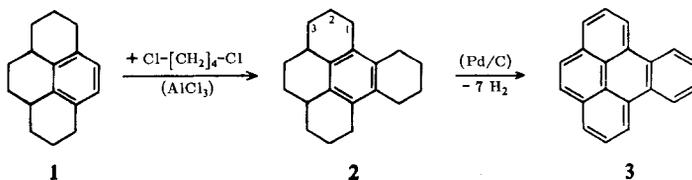
Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

(Eingegangen am 16. August 1967)

Einige polycyclische Kohlenwasserstoffe werden durch cyclisierende Alkylierung von teilhydrierten Aromaten mit 1,4-Dichlor-butan in Gegenwart von Aluminiumchlorid und anschließende Dehydrierung dargestellt. Dodecahydrochrysen und Cyclohexylbenzol werden unter diesen Bedingungen gespalten und liefern Dodecahydrotriphenylen.

Es wurde versucht, das Verfahren zur Darstellung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen durch Alkylierung mit 1,4-Dichlor-butan¹⁾ zu erweitern. Die Cycli-Alkylierung verläuft mit den reinen Aromaten, z. B. mit Naphthalin²⁾, Phenanthren, Pyren u. ä., sehr schlecht bzw. überhaupt nicht in der gewünschten Richtung. Man erhält in der Hauptsache zähe Harze unbestimmter Konstitution. Hierfür sind zwei Gründe maßgebend. Einmal reagieren diese Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids intermolekular zu Kondensationsprodukten³⁾. Zum anderen ist das 1,4-Dichlor-butan relativ reaktionsträge bzw. sind die aus dieser Dihalogenverbindung mit dem Aluminiumchlorid gebildeten Carbonium-Kationen nicht sehr stabil. So beschränkt sich die Anwendung in erster Linie auf die Reaktion teilhydrierter Aromaten.

Aus dem Decahydro-pyren **1** und 1,4-Dichlor-butan erhält man in Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt das Tetradecahydro-benzo[*e*]pyren **2**⁴⁾, welches sich dann leicht mit Edelmetallen oder Selen zum Benzo[*e*]pyren (**3**) dehydrieren läßt.



¹⁾ I. Mitteil.: D. Hausigk und G. Kölling, Chem. Ber. 101, 469 (1968), vorstehend.

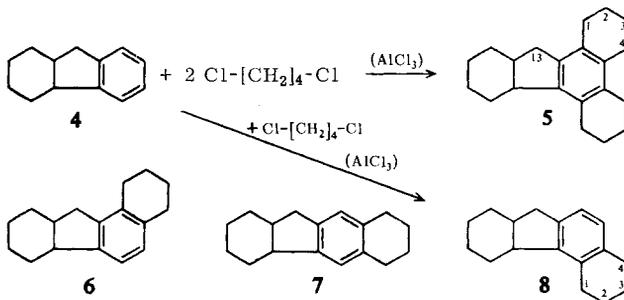
²⁾ W. Reppe und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 596, 133 (1955).

³⁾ N. A. Orlov, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 710 (1929).

⁴⁾ Nomenklatur und Bezifferung der Kohlenwasserstoffe nach A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, Sec. Edit., Amer. Chem. Soc. 1960.

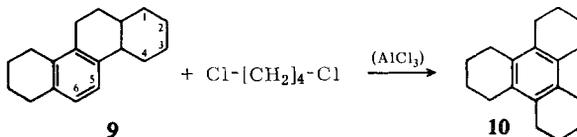
Das Benzo[*e*]pyren ist auf diesem Weg sehr sauber darstellbar; es ist frei von dem bei den bisher bekannten Synthesen⁵⁾ mitgebildeten isomeren Benzo[*a*]pyren.

1.2.3.4.4a.9a-Hexahydro-fluoren (4) kann mit 1.4-Dichlor-butan theoretisch vier Verbindungen ergeben, nämlich die Decahydro-benzofluorene 6–8 und Tetradecahydro-indenophenanthren 5.



Von diesen bildet sich nur 5, wenn man mit einem Überschuß des Alkylierungsmittels arbeitet; es läßt sich mit Pd/C leicht zum Indenophenanthren dehydrieren. Wird der Hydroaromat 4 im Überschuß gegenüber dem 1.4-Dichlor-butan eingesetzt, so erhält man neben 5 nur noch 8; 6 und 7 konnten nicht nachgewiesen werden. 8 selbst reagiert mit weiterem 1.4-Dichlor-butan dann wieder zu 5. Für das Fehlen von 6 sind wohl hauptsächlich sterische Gründe ausschlaggebend, während das Nichtvorhandensein von 7 durch die wenig aktivierten *meta*-Stellungen des Hexahydrofluorens erklärt werden kann. Die Dehydrierung von 8 führt zum bekannten 7*H*-Benzo[*c*]fluoren⁶⁾.

Dodecahydro-chrysen 9 reagiert mit 1.4-Dichlor-butan nicht unter Bildung des entsprechend hydrierten Benzchrysens, sondern es findet eine Abspaltung des decalinoiden Teilstückes zum symm. Dodecahydro-triphenylen (10) statt.



Eine denkbare Umalkylierung im Sinne einer Isomerisierung von 9 zu 10 konnte experimentell nicht festgestellt werden.

Eine ähnliche Spaltung wird auch beobachtet, wenn man an Stelle von 9 Cyclohexylbenzol einsetzt. Auch hier erhält man als Hauptprodukt 10. In diesem Fall ist wohl das Phenylcarbanion, das sich durch Spaltung aus dem Cyclohexylbenzol mit Aluminiumchlorid bildet, der eigentliche Ausgangsstoff zur Bildung von symm. Dodecahydro-triphenylen. Letzteres läßt sich ebenfalls leicht zum Triphenylen dehydrieren.

⁵⁾ J. W. Cook und C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] 1933, 396, 401.

⁶⁾ J. W. Cook, A. Damsi, C. L. Hewett, J. Iball, W. v. Mayneford und E. Roe, J. chem. Soc. [London] 1935, 1322.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Tottoli bestimmt und sind unkorrigiert. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgen osmotrisch in Pyridin.

1.2.3.3a.4.5.5a.6.7.8.9.10.11.12-Tetradecahydro-benzo[e]pyren (2): Eine Mischung von 21.2 g (0.1 Mol) *1.2.3.3a.4.5.5a.6.7.8-Decahydro-pyren (1)*, hergestellt nach Treibs⁷⁾, und 12.7 g (0.1 Mol) *1.4-Dichlor-butan* werden bei Raumtemp. portionsweise mit insgesamt 5 g wasserfreiem *Aluminiumchlorid* versetzt und nach beendeter Zugabe noch 30 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure zersetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach Trocknen und Eindampfen verbleibende feste, hellbraune Rückstand liefert aus Äthanol 16 g (60%) farblose Nadeln vom Schmp. 78°.

$C_{20}H_{26}$ (266.4) Ber. C 90.16 H 9.84 Gef. C 89.81 H 9.44 Mol.-Gew. 264

Benzo[e]pyren (3): 5.0 g **2** werden mit 2.0 g 5proz. Pd/C auf 300° bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Benzol extrahiert. Nach Einengen kristallisieren 4.5 g (95%) farblose Blättchen aus. Schmp. 178° (Lit.⁵⁾: 178–179°.

$C_{20}H_{12}$ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 95.10 H 4.80

1.2.3.4.5.6.7.8.8c.9.10.11.12.12a-Tetradecahydro-13H-indeno[1.2-l]phenanthren (5): 43 g (0.25 Mol) *1.2.3.4.4a.9a-Hexahydro-fluoren (4)*, dargestellt nach Treibs⁸⁾, und 63.5 g (0.5 Mol) *1.4-Dichlor-butan* werden mit 5 g $AlCl_3$ umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. Aus viel Äthanol 51 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 98–99°.

$C_{21}H_{28}$ (280.5) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.49 H 9.88 Mol.-Gew. 280

13H-Indeno[1.2-l]phenanthren: Aus **5** durch Erhitzen mit 5proz. Pd/C auf 300°. Ausb. 91%. Farblose Nadeln aus Isopropylalkohol vom Schmp. 158° (Lit.⁹⁾: 160°.

$C_{21}H_{14}$ (266.3) Ber. C 94.71 H 5.29 Gef. C 94.66 H 5.24

1.2.3.4.7a.8.9.10.11.11a-Decahydro-7H-benzo[c]fluoren (8): Aus 43 g (0.25 Mol) **4** und 32 g (0.25 Mol) *1.4-Dichlor-butan* mit 3 g $AlCl_3$ erhält man neben größeren Mengen **5** 18 g (32%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} 82–84°.

$C_{17}H_{22}$ (226.4) Ber. C 90.20 H 9.80 Gef. C 89.98 H 9.68 Mol.-Gew. 224

Die Umsetzung von **8** mit *1.4-Dichlor-butan* und $AlCl_3$ ergibt wieder **5**.

7H-Benzo[c]fluoren: Durch Dehydrierung von **8** mit Pd/C. Schmp. 128° (aus Benzol + Äthanol) (Lit.⁶⁾: 126°.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.40 H 5.60 Gef. C 94.28 H 5.48

1.2.3.4.5.6.7.8.9.10.11.12-Dodecahydro-triphenylen (10)

a) Aus *1.2.3.4.4a.7.8.9.10.11.12.12a-Dodecahydro-chrysen (9)*: 24 g (0.1 Mol) **9**, hergestellt durch Hydrierung von Chrysen¹⁰⁾, ergeben mit 42 g (0.3 Mol) *1.4-Dichlor-butan* und 4 g $AlCl_3$ nach Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Essigester 18 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 232° (Lit.¹¹⁾: 232–233°).

$C_{18}H_{24}$ (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.88 H 10.01 Mol.-Gew. 238

⁷⁾ W. Treibs und G. Mann, Chem. Ber. **91**, 1914 (1958).

⁸⁾ W. Treibs und E. Heyner, Chem. Ber. **90**, 2288 (1957).

⁹⁾ E. Bergmann und F. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1806 (1938).

¹⁰⁾ J. v. Braun und G. Irmisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 885 (1932).

¹¹⁾ C. Mannich, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 153, 159 (1907).

b) Aus *Cyclohexylbenzol*: 16 g (0.1 Mol) *Cyclohexylbenzol* und 42 g (0.3 Mol) *1,4-Dichlorbutan* ergeben mit 3 g $AlCl_3$ 16 g (67%) **10**, Schmp. 231–232° (aus Essigester).

Triphenylen: Durch Dehydrierung von **10** mit Pd/C . Ausb. 95%. Farblose Nadeln vom Schmp. 197° (aus Äther) (Lit.¹¹⁾: 197°).

$C_{18}H_{12}$ (228.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.65 H 5.30

[373/67]
