

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 3

S. 659—1000

*Dieter Hausigk*

Polycyclische Kohlenwasserstoffe durch Cycli-Alkylierung, IV<sup>1)</sup>

## Cycli-Alkylierungen von Benzol und teilhydrierten mehrkernigen Aromaten mit 1.2-Bis-brommethyl-cyclohexan

Aus der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

(Eingegangen am 4. September 1969)



Die Reaktionen von Benzol und teilhydrierten Aromaten, wie Tetrahydronaphthalin und symm. Octahydrophenanthren, mit einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-1.2-Bis-brommethyl-cyclohexan in Gegenwart von Aluminiumchlorid führen zu den partiell hydrierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen 2–6, deren Dehydrierung mit Pd/C die entsprechenden Aromaten ergibt.

**Polycyclic Hydrocarbons by Cycli-alkylation, IV<sup>1)</sup>**

**Cycli-alkylations of Benzene and Partially Hydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with 1.2-Bis(bromomethyl)cyclohexane**

The reactions of benzene and partially hydrogenated aromatic hydrocarbons such as tetrahydronaphthalene and symm. octahydrophenanthrene with a mixture of *cis*- and *trans*-1.2-Bis(bromomethyl)cyclohexane in the presence of aluminiumchloride lead to the partially hydrogenated polycyclic hydrocarbons 2–6; the dehydrogenation with Pd/C yields the corresponding aromatic compounds.



Dem Verfahren zur Darstellung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen durch cyclisierende Alkylierung mit 1.4-Dichlor-butan sind gewisse Grenzen gesetzt, da nur wenige partiell hydrierte Aromaten als Ausgangsprodukte eingesetzt werden können<sup>2)</sup>. Eine andere Möglichkeit, diese Reaktion durchzuführen, ist die Anwendung anderer Dihalogenverbindungen als Alkylierungsmittel. Um die Bildung neuer,

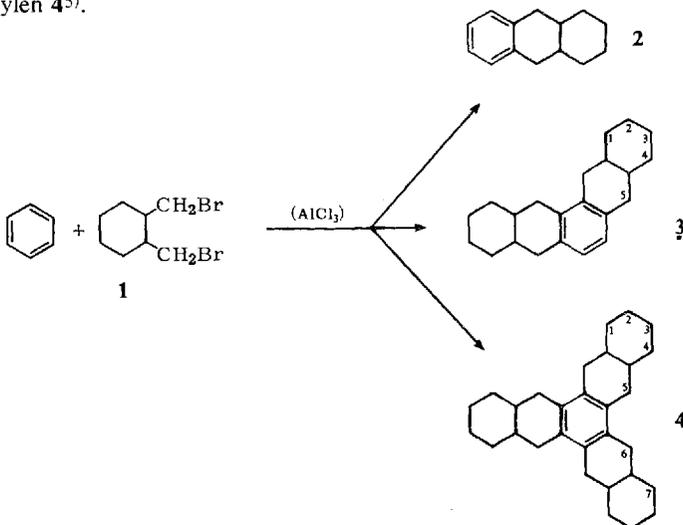
<sup>1)</sup> III. Mittel.: *D. Hausigk*, Chem. Ber. **103**, 645 (1970).

<sup>2)</sup> *D. Hausigk*, Chem. Ber. **101**, 473 (1968).

unsubstituierter hydroaromatischer Ringe zu ermöglichen, muß das Alkylierungsmittel ebenfalls eine 1,4-Dihalogenverbindung sein. Verwendet man 1,2-Bis-brommethyl-benzol als Dihalogenverbindung, so zeigt sich, daß die Reaktion mit Benzol und anderen Aromaten mit Aluminiumchlorid uneinheitlich abläuft<sup>3)</sup>. Man erhält etwa 15% eines Gemisches von Anthracen und 9,10-Dihydro-anthracen. Die Hauptreaktion ist die Abspaltung einer Brommethylgruppe, und es bildet sich Diphenylmethan. Mit weniger spaltend wirkenden Lewis-Säuren, etwa FeCl<sub>3</sub> oder ZnCl<sub>2</sub>, tritt nur Alkylierung unter Bildung von *o*-Dibenzylbenzol ein. Eine Cycli-Alkylierung findet nicht statt. Aus 1,2,4,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol und Benzol in Gegenwart verschiedener Alkylierungskatalysatoren gelangt man ebenfalls nur zu Alkylierungsprodukten (1,2,4,5-Tetrabenzyl-benzol und isomere Verbindungen), bei denen keine neuen Ringe gebildet werden<sup>4)</sup>.

Diese Beispiele zeigen, daß die Halogenverbindungen, sollen sie cycli-alkylierend reagieren, relativ stabil sein müssen. Dies trifft in erster Linie auf gesättigte Verbindungen zu. Als einfachste Komponente einer hydroaromatischen 1,4-Dihalogenverbindung wurde ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-1,2-Bis-brommethyl-cyclohexan (**1**) eingesetzt. Eine Trennung der beiden ist nicht erforderlich, da unter den angewandten Reaktionsbedingungen erneut Isomerisierung eintritt.

Aus Benzol und **1** erhält man in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Gemisch von asymm. Octahydroanthracen **2**, Hexadecahydropentaphen **3** und Tetracosahydrotrinaphthylen **4**<sup>5)</sup>.



Die theoretisch noch mögliche Bildung von Hexadecahydropentacacen, dem linear annellierten Alkylierungsprodukt, wurde nicht beobachtet. Arbeitet man mit einem Überschuß des Alkylierungsmittels, so gelangt man ausschließlich zu **4**, das sich mit

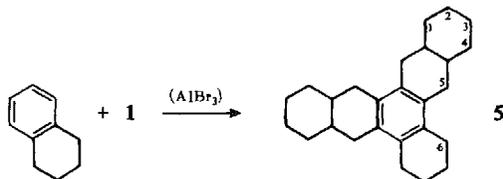
<sup>3)</sup> K. Sisido, Y. Udo, T. Nakamura und H. Nozaki, J. org. Chemistry **26**, 1368 (1961).

<sup>4)</sup> E. Profft, G. Drechsler und H. Oberender, Liebigs Ann. Chem. **634**, 104 (1960).

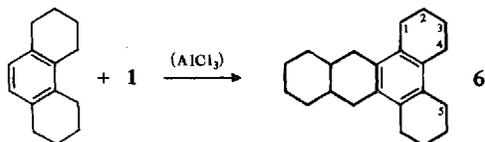
<sup>5)</sup> Nomenklatur und Bezifferung der Aromaten nach A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, 2nd. Edit., Amer. chem. Soc. 1960.

Edelmetallen oder Selen zum Trinaphthylen dehydrieren läßt. Versuche, das Gemisch der Verbindungen **2**, **3** und **4** in ihre Einzelkomponenten zu trennen, etwa durch Kristallisation oder Säulenchromatographie, waren nicht erfolgreich. Nach der Aromatisierung des Gemisches mit Pd/C lassen sich UV-spektroskopisch die drei Aromaten Anthracen, Pentaphen und Trinaphthylen qualitativ nachweisen. Eine Trennung dieser Aromaten durch ihre unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit mit Maleinsäureanhydrid<sup>6)</sup> führt nur zu einer Anreicherung der einzelnen Komponenten, nicht aber zu reinen Verbindungen. Zur Darstellung einheitlicher Produkte werden deshalb die folgenden Reaktionen immer mit einem Überschuß von **1** durchgeführt.

So erhält man aus 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin und **1** mit Aluminiumbromid Eicosahydro-benzo[*h*]pentaphen **5**, welches sich ebenfalls zu einem Grundkörper dehydrieren läßt.



Symm. Octahydrophenanthren reagiert mit **1** ganz glatt zu Hexadecahydro-dibenz[*a,c*]anthracen **6**; die Dehydrierung mit Pd/C ergibt Dibenz[*a,c*]anthracen.



Die Ausbeute beträgt hierbei über alle Stufen 75%. Die IR-Spektren geben einen Aufschluß darüber, wie die beiden neu gebildeten hydrierten Ringe in den Verbindungen **5** und **6** miteinander verbunden sind. Nach den Banden der Dubletts bei 820/835/cm für die C—C-Schwingung und bei 920/970/cm für die C—H-Schwingung, sind die beiden hydrierten Ringe *trans*-ständig miteinander verbunden. Es ist zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen stets die stabilere *trans*-Konfiguration gebildet wird.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Tottoli bestimmt und sind unkorrigiert. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten osmometrisch in Pyridin.

*cis/trans*-1.2-Bis-brommethyl-cyclohexan (**1**): Aus 1.2-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan und Phosphortribromid nach der für andere Brommethylverbindungen beschriebenen Methode<sup>7)</sup>. Ausb. 92%.

Gemisch aus 1.2.3.4.4a.5.10.10a-Octahydro-anthracen (**2**), 1.2.3.4.4a.5.8.8a.9.10.11.12.12a.-13.14.14a-Hexadecahydro-pentaphen (**3**) und 1.2.3.4.4a.5.6.6a.7.8.9.10.10a.11.12.12a.13.14.-15.16.16a.17.18.18a-Tetracosahydro-trinaphthylen (**4**): Eine Mischung von 23.4 g (0.3 Mol)

<sup>6)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2194 (1931).

<sup>7)</sup> A. T. Blomquist und J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1806 (1955).

*Benzol* und 81 g (0.3 Mol) **1** wird bei Raumtemp. portionsweise mit insgesamt 8 g (0.06 Mol) wasserfreiem *Aluminiumchlorid* versetzt und nach beendeter Zugabe noch 30 Min. auf 65° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure zersetzt und die wäbr. Emulsion mit Chloroform ausgeschüttelt. Die nach Trocknen und Eindampfen verbleibende braune Paste wird mit der Hälfte ihres Gewichts mit 10proz. *Pd/C* bei 350° bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Xylol extrahiert.

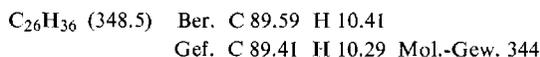
Nach der Methode der UV-Analyse von Aromatengemischen<sup>8)</sup> lassen sich in diesem Reaktionsprodukt *Anthracen*, *Pentaphen* und *Trinaphthylen* nachweisen.

*1.2.3.4.4a.5.6.6a.7.8.9.10.10a.11.12.12a.13.14.15.16.16a.17.18.18a-Tetracosahydro-trinaphthylen (4)*: 23.4 g (0.3 Mol) *Benzol* und 270 g (1 Mol) **1** werden mit 13.3 g (0.1 Mol) *AlCl<sub>3</sub>* umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. Der Rückstand wird aus Essigester unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Man erhält 29 g (24%) gelbe Nadeln vom Schmp. 358°.

Die Substanz ist identisch mit der durch Reduktion von Triphthaloylbenzol mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen Verbindung<sup>9)</sup> vom Schmp. 360–362°.

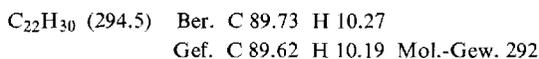
*Trinaphthylen*: 5.0 g **4** werden mit 2.5 g 10proz. *Pd/C* auf 350° bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung erhitzt und das Reaktionsprodukt mit *Benzol* extrahiert. Nach dem Einengen kristallisieren 4.5 g (95%) farblose Nadeln aus. Schmp. 392°<sup>10)</sup>.

*1.2.3.4.4a.5.6.7.8.9.10.10a.11.12.13.14.14a.15.16.16a-Eicosahydro-benzo[h]pentaphen (5)*: Aus 13.2 g (0.1 Mol) *1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin* und 54 g (0.2 Mol) **1** mit 8 g (0.03 Mol) *AlBr<sub>3</sub>* erhält man nach Umkristallisieren aus Essigester 16 g (46%) gelbe Nadeln vom Schmp. 201°.



*Benzo[h]pentaphen*: Aus **5** durch Erhitzen mit 10proz. *Pd/C* auf 340°. Ausb. 90% gelbe Blättchen aus Xylol vom Schmp. 246°<sup>10)</sup>.

*1.2.3.4.5.6.7.8.9.9a.10.11.12.13.13a.14-Hexadecahydro-dibenz[a,c]anthracen (6)*: Aus 18.6 g (0.1 Mol) *1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren* und 27 g (0.1 Mol) **1** mit 4 g (0.03 Mol) *AlCl<sub>3</sub>* erhält man 23.5 g (80%) schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 188° (Essigester).



*Dibenz[a,c]anthracen*: Aus **6** durch Erhitzen mit 10proz. *Pd/C* auf 350°. Ausb. 95%, farblose Nadeln aus Xylol vom Schmp. 206°<sup>10)</sup>.

<sup>8)</sup> *H. Schmidt*, Erdöl Kohle–Erdgas–Petrochem. **21**, 334 (1968).

<sup>9)</sup> *R. Pummerer*, *A. Lüttringhaus*, *R. Fick*, *A. Pfaff*, *G. Riegelbauer* und *E. Rosenhauer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2569 (1938).

<sup>10)</sup> Die Schmelzpunkte und die UV-Spektren stimmen mit den Literaturangaben überein: *E. Clar*, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I, Kap. 22, Academic Press Inc. Ltd., London 1964.