

Über Darstellung und Eigenschaften der stereoisomeren Hexadecahydro-Pyrene und -4-Methylpyrene

Von K. SMEYKAL und G. ZIMMERMANN

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch vollständige Hydrierung des Pyrens und 4-Methylpyrens wurden Gemische der entsprechenden stereoisomeren Hexadecahydro-Verbindungen erhalten, aus denen sich nach destillativer Vortrennung durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. Ausfrieren 3 stereoisomere Hexadecahydro-pyrene und 4 stereoisomere Hexadecahydro-4-methylpyrene kristallin gewinnen ließen. An Hand stereochemischer Regeln werden die Raumstrukturen der isomeren Verbindungen diskutiert.

Durch vollständige katalytische Hydrierung des Pyrens gelangt man zu dem tetracyclischen Naphthenkohlenwasserstoff Hexadecahydro-pyren^{1) 2)}. Dabei entstehen sowohl durch stufenweises Hydrieren¹⁾ als auch bei der einstufigen Perhydrierung²⁾ in Gegenwart von RANEY-Nickel als Katalysator ölige Reaktionsgemische, aus denen nach längerem Stehen wenig festes Hexadecahydro-pyren (HDHP) (Schmp. 86,8–87,8°¹⁾ bzw. 90–91°²⁾) isoliert werden konnte.

Bei der katalytischen Perhydrierung von Pyren, das aus schweren Schwelprodukten der Braunkohlenhydrierungsentschlammung gewonnen wurde, erhielten wir entsprechende ölige Reaktionsprodukte, die nach längerem Stehen ebenfalls wenig HDHP-Kristalle abschieden. Die physikalischen Konstanten (n_D , d_4) der öligen Reaktionsgemische, die durch Perhydrierung in Gegenwart verschiedener Nickel-Katalysatoren, aber unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erhalten wurden, unterschieden sich deutlich. Sie wiesen auf das Vorliegen unterschiedlich zusammengesetzter Isomerengemische der stereoisomeren Hexadecahydro-pyrene hin.

¹⁾ I. KAGEHIRA, Bull. chem. Soc. Japan **6**, 241 (1931).

²⁾ J. M. L. CAMERON, J. W. COOK u. W. GRAHAM, J. chem. Soc. (London) **1945**, 286.

Zur Trennung der stereoisomeren polycyclischen Napthenkohlenwasserstoffe bedienten wir uns der Feinfraktionierung, die sich den anderen in Erwägung gezogenen multiplikativen Trennmethode überlegen erwies.

In Abb. 1 ist das Ergebnis der Rektifikation eines solchen Perhydropyrengemisches dargestellt. Im Verlaufe der Rektifikation wurde das Destillat in zahlreiche kleine Einzelfractionen zerlegt. Diese wurden

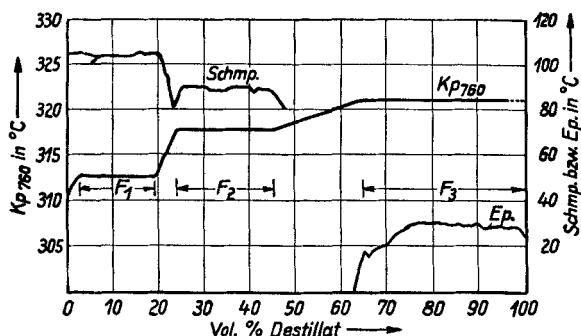


Abb. 1. Destillationsdiagramm eines HDHP-Gemisches (Pyrenhydrierung mit Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator)

durch physikalische Konstanten (Schmp., Ep., n_D) charakterisiert und die Einzelfractionen mit jeweils gleichen physikalischen Konstanten vereinigt. Danach setzte sich das Destillat aus den 3 kristallinen Fraktionen F_1 , F_2 und F_3 sowie einer größeren öligen Zwischenfraktion zusammen. Die

Fraktionen F_1 bis F_3 wurden mehrfach aus Methanol umkristallisiert und 3 raumisomere Hexadecahydropyrene mit den Schmelzpunkten 103° (Ia), 90° (IIa) und $31,5^\circ$ (IIIa) erhalten³⁾.

Tabelle 1

Abhängigkeit der isolierten reinen Hexadecahydropyrene von der Art des angewandten Hydrierkatalysators

Hydrierkatalysator	n_D^{20} des Perhydropyren- gemisches	d_4^{20}	Gew.-%Hexadecahydropyren*)		
			Ia	IIa	IIIa
RANEY-Nickel	1,5187	0,954	~50	~25	~25
Nickel- Al_2O_3	1,5221	0,978	~30	~30	~40
Nickel- $Al_2O_3-Cr_2O_3$	1,5208	0,966	~30	~40	~30

*) Bezogen auf die Summe der isolierten reinen Raumisomeren.

Die mengenmäßige Verteilung der stereoisomeren Hexadecahydropyrene war in den verschiedenen perhydrierten Pyrengemischen von der

³⁾ Eine weitere Reinigung der Isomeren durch Mikro-Zonenschmelzen (7stufig) war nicht möglich.

Art des angewandten Hydrierkatalysators abhängig (Tab. 1). Dabei konnten jeweils nur die 3 Hexadecahydropyrene Ia, IIa und IIIa isoliert werden.

Die relativ große, ölige Fraktion zwischen F_2 und F_3 wurde redestilliert und neben IIa und IIIa wiederum eine ölige Zwischenfraktion gewonnen. Das IR-Spektrum der durch Redestillation gewonnenen Zwischenfraktion besitzt bei $11,6 \mu$ eine charakteristische Bande (Abb. 2), die weder Ia noch den Isomeren IIa und IIIa zugeordnet werden kann. Es ist anzunehmen, daß in der Zwischenfraktion neben IIa und IIIa noch ein viertes HDHP in geringerer Konzentration vorliegt, dessen Isolierung jedoch nicht gelang.

Um zu prüfen, ob das HDHP IIa mit den in der Literatur beschriebenen festen Hexadecahydropyrenen (Schmp. $86,8$ — $87,8^1$) bzw. 90 — $91^{\circ 2)}$ identisch ist, wurde festes Hexadecahydropyren (Schmp. 89 — 90°) nach den Angaben von CAMERON und Mitarbeiter²⁾ hergestellt. Der Misch-Schmelzpunkt dieses Präparates mit IIa lag bei etwa 75° , der Misch-Schmelzpunkt mit Ia bei 89 — 91° . Bei den in der Literatur beschriebenen festen Hexadecahydropyrenen¹⁾²⁾ handelt es sich demzufolge um relativ stark verunreinigtes HDHP Ia und nicht um das Stereoisomere IIa.

Zur Bestimmung der Raumstruktur der stereoisomeren Hexadecahydropyrene konnte die AUWERS-SKITASche Regel⁴⁾ nicht herangezogen werden. Obwohl sie uneingeschränkt für die bicyclischen Naphthene Decalin und Hydrindan gilt, ist die Zuordnung der Raumstrukturen im vorliegenden Falle unmöglich, weil es sich hierbei um die Zuordnung von mehr als 2 cis-trans-Isomeren handelt. Da die Regel auch versagt, wenn die cis-Verbindung stabiler ist als die entsprechende trans-Verbindung, gibt es nach ALLINGER⁵⁾ einen allgemeingültigen Zusammenhang

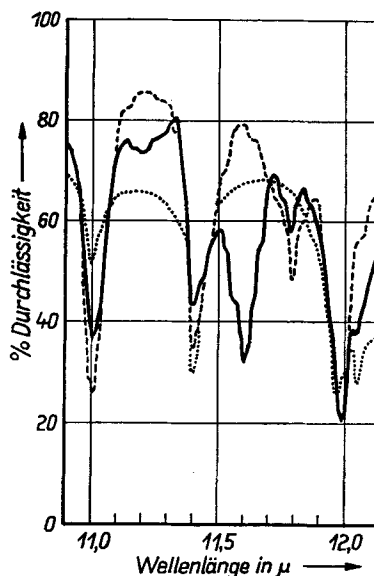


Abb. 2. IR-Spektren-Ausschnitte
 — redestillierte Zwischenfraktion;
 - - - HDHP IIa; . . . HDHP IIIa

⁴⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organ. Chemie, Bd. 2, S. 208, Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1954, 6./7. Auflage.

⁵⁾ N. L. ALLINGER, *Experientia* 10, 328 (1954).

nur zwischen der Stabilität und den physikalischen Eigenschaften stereoisomerer alicyclischer Verbindungen. Dabei besitzt dasjenige Stereoisomere mit dem niedrigsten (höchsten) Siedepunkt, dem niedrigsten (höchsten) Brechungsindex und der kleinsten (größten) Dichte die stabilste (labilste) Raumstruktur.

Tabelle 2

Relative Ausbeuten und physikalische Konstanten der isolierten Hexadecahydropyrene

Bezeichnung der stereoisomeren Hexadecahydropyrene	relat. Ausbeute in Gew.-%*	Kp. ⁷⁶⁰ (°C)	Schmp. (°C, — un-korr.)	n _D ³⁵	n _D ⁵⁰ (Lösung in trans-Decalin; $\gamma = 0,3$)	d ₄ ²⁰ (Lösung in Benzol; $\gamma = 0,05$)
Ia	etwa 50	313,5	103	—	1,4740	0,8855
IIa	etwa 25	318,5	90	—	1,4772	0,8887
IIIa	etwa 25	321,0	31,5	1,5195	1,4782	0,8902

*) Bezogen auf die Summe der reinen Isomeren bei Anwendung von RANEY-Nickel als Hydrierkatalysator.

Wendet man diese Regel auf die 3 Hexadecahydropyrene Ia bis IIIa an, so ergibt sich nach Tab. 2 folgende Stabilitätsreihenfolge:



Wie bekannt ist, sind Stereoisomere mit sesselförmig angeordneten Cyclohexanringen in mehrkernigen Sechsringnaphthenen im allgemeinen stabiler als solche mit wannenförmigen Sechsringen^{6) 7) 8) 9)}. Nach Modellbetrachtungen und den allgemeinen Erkenntnissen der Stereochemie ist die Existenz von „Wannenformen“ auch im vorliegenden Ringsystem unwahr-

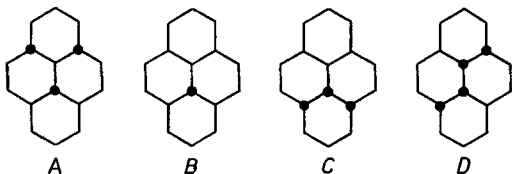


Abb. 3. Raumstrukturen der stereoisomeren Hexadecahydropyrene mit ausschließlich sesselförmiger Anordnung (Projektionsformeln nach L. RUŽIČKA)

⁶⁾ O. BASTIANSEN u. O. HASSEL, *Nature* **157**, 765 (1946); O. HASSEL u. H. VIERVOLL, *Acta chem. Scand.* **1**, 149 (1947).

⁷⁾ K. S. PITZER, *Chem. Reviews* **27**, 39 (1940); C. W. BECKETT, K. S. PITZER u. R. SPITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2488 (1947).

⁸⁾ R. B. TURNER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2118 (1952).

⁹⁾ D. H. R. BARTON, *J. chem. Soc. (London)* **1953**, 1027; s. a. D. CROWFOOT, *Annual Rev. Biochem.* **17**, 115 (1948).

scheinlich. Schließt man deshalb im Falle des Hexadecahydro-pyrens das Vorliegen von Stereoisomeren mit wannenförmig angeordneten Sechsringen aus, dann wären bei der Trennung der perhydrierten Pyren-gemische theoretisch die in Abb. 3 dargestellten 4 raumisomeren Hexadecahydro-pyrene A, B, C und D zu erwarten. Aus den Hydrierungs-gemischen konnten jedoch nur 3 isoliert werden.

Um die Stabilitäten der in Abb. 3 angeführten Raumstrukturen A bis D zu vergleichen, wurden die entsprechenden 4 Raummodelle mit Hilfe von STUART-BRIEGLER-Kalotten aufgebaut. Betrachtungen an diesen Modellen führten zu dem unerwarteten Ergebnis, daß die Raumstruktur D, in der das zentrale Ringpaar a/b cis-verknüpft ist, ein fast ebenso starres, unbewegliches Kohlenstoffgerüst besitzt wie A. Nach diesen Modellbetrachtungen ergibt sich für die Raumstrukturen A bis D folgende Stabilitätsreihenfolge:



Wie das cis-Decalin durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in das stabilere trans-Decalin überführbar ist, so ließen sich auch die Hexadecahydro-pyrene IIa und IIIa teilweise in das Stereoisomere Ia umwandeln.

Diese Tatsache ist ein weiterer Beweis dafür, daß Ia das stabilste Stereoisomere in der Reihe der Hexadecahydro-pyrene darstellt. Wir schreiben deshalb dem HDHP Ia die Raumstruktur A zu. Hierfür spricht auch das magnetische Kernresonanzspektrum¹¹⁾ dieses stereoisomeren HDHP, aus dem auf eine reine trans-Verknüpfung der Ringe geschlossen werden kann. Außerdem war zu erwarten, daß sich die stereoisomeren Hexadecahydro-pyrene IIa und IIIa durch $AlCl_3$ -Behandlung um so leichter und rascher in Ia überführen lassen, je weniger sich die Raumstrukturen von IIa und IIIa von derjenigen des HDHP Ia unterscheiden. Das HDHP mit der Raumstruktur B sollte demzufolge leichter in Ia überführbar sein als das HDHP mit der Raumstruktur C und dieses wiederum leichter als das mit der Raumstruktur D. Da sich IIIa durch $AlCl_3$ -Isomerisierung zu 60%, IIa aber unter den gleichen Bedingungen nur zu rund 20% in Ia überführen läßt, sollte dem HDHP IIa die Raumstruktur D zugrunde liegen. Eine sichere Zuordnung der Raumstruktur für IIa muß jedoch vorläufig ebenso dahingestellt bleiben wie die für IIIa.

¹⁰⁾ Das Raummodell von C ist hinsichtlich seiner Beweglichkeit etwa mit dem Modell des cis-Decalins vergleichbar.

¹¹⁾ Über die NMR-Spektren der stereoisomeren Hexadecahydro-Pyrene und -4-Methylpyrene wird zu gegebener Zeit an anderer Stelle berichtet.

Im Gegensatz zur katalytischen Hydrierung des Pyrens liegen über die Hydrierung der Methylpyrene unseres Wissens noch keine Angaben vor. Die Perhydrierung des 4-Methylpyrens wurde unter den gleichen Bedingungen wie die des Pyrens durchgeführt. Auch hierbei entstand

ein öliges Isomerengemisch, das nach langem Stehen teilweise zu kristallisieren begann

In Abb. 4 ist der Destillationsverlauf eines Perhydro-4-methylpyrengemisches aufgetragen. Aus der Siedekurve kann man auf das Vorliegen von mindestens 4 stereoisomeren Kohlenwasserstoffen schließen. Der Verlauf der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte wurde nicht dargestellt, weil die einzelnen Destillatfraktionen an Stelle von scharfen Schmelzpunkten Schmelzintervalle bis zu 45° aufwiesen. Diese Erscheinung wird auf das Vorhandensein von je 2 Stereoisomeren mit nahezu gleichen Siedepunkten zurückgeführt, die sich bei gleicher Raumstruktur des HDHP-Gerüsts lediglich durch die räumliche, d. h. die äquatoriale bzw. axiale Anordnung der Methylgruppe unterscheiden. Aus den Destillatfraktionen F'_1 , F'_2 , F'_3 und F'_4 wurden nach mehrfachem Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln 4 raumisomere Perhydro-4-methylpyrene mit den Schmelzpunkten 111° (Ib), 113–114° (IIb), 49,5 bis 51° (IIIb) und 131° (IVb) erhalten. Die Methylgruppen dieser Stereoisomeren dürften weitestgehend äquatorial-orientiert sein. Die ent-

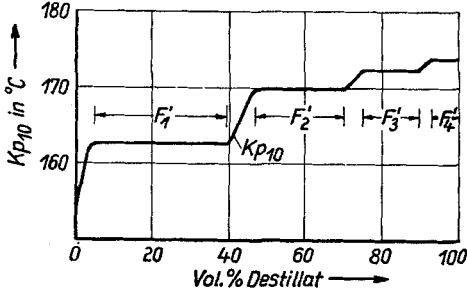


Abb. 4. Siedekurve des Hexadecahydro-4-methylpyren-Gemisches

Die einzelnen Destillatfraktionen an Stelle von scharfen Schmelzpunkten Schmelzintervalle bis zu 45° aufwiesen. Diese Erscheinung wird auf das Vorhandensein von je 2 Stereoisomeren mit nahezu gleichen Siedepunkten zurückgeführt, die sich bei gleicher Raumstruktur des HDHP-Gerüsts lediglich durch die räumliche, d. h. die äquatoriale bzw. axiale Anordnung der Methylgruppe unterscheiden. Aus den Destillatfraktionen F'_1 , F'_2 , F'_3 und F'_4 wurden nach mehrfachem Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln 4 raumisomere Perhydro-4-methylpyrene mit den Schmelzpunkten 111° (Ib), 113–114° (IIb), 49,5 bis 51° (IIIb) und 131° (IVb) erhalten. Die Methylgruppen dieser Stereoisomeren dürften weitestgehend äquatorial-orientiert sein. Die ent-

Die einzelnen Destillatfraktionen an Stelle von scharfen Schmelzpunkten Schmelzintervalle bis zu 45° aufwiesen. Diese Erscheinung wird auf das Vorhandensein von je 2 Stereoisomeren mit nahezu gleichen Siedepunkten zurückgeführt, die sich bei gleicher Raumstruktur des HDHP-Gerüsts lediglich durch die räumliche, d. h. die äquatoriale bzw. axiale Anordnung der Methylgruppe unterscheiden. Aus den Destillatfraktionen F'_1 , F'_2 , F'_3 und F'_4 wurden nach mehrfachem Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln 4 raumisomere Perhydro-4-methylpyrene mit den Schmelzpunkten 111° (Ib), 113–114° (IIb), 49,5 bis 51° (IIIb) und 131° (IVb) erhalten. Die Methylgruppen dieser Stereoisomeren dürften weitestgehend äquatorial-orientiert sein. Die ent-

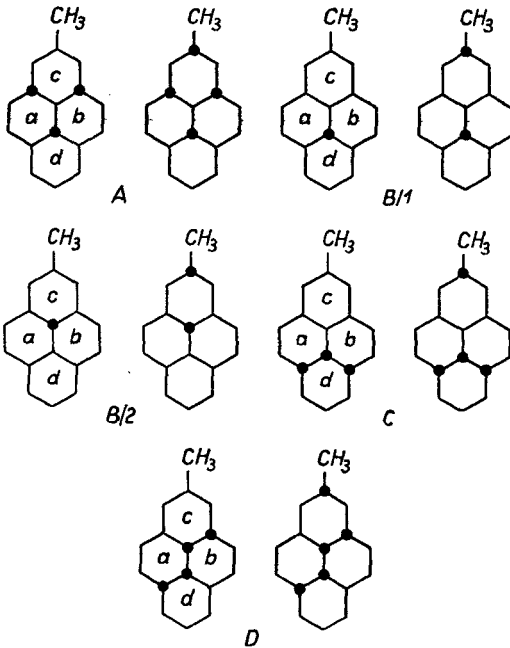


Abb. 5. Raumstrukturen der stereoisomeren Hexadecahydro-4-methylpyrene mit ausschließlich sesselförmiger Anordnung

sprechenden Verbindungen mit axial orientierten Methylgruppen konnten nicht isoliert werden. Die theoretisch möglichen 2×5^{12} raumisomeren Hexadecahydro-4-methylpyrene sind in Abb. 5 dargestellt. Dabei wurde angenommen, daß die 4 miteinander verknüpften Cyclohexanringe ausschließlich sesselförmig angeordnet sind.

Die Stabilitätsreihenfolge der 4 stereoisomeren Hexadecahydro-4-methylpyrene ergibt sich unter Anwendung der von ALLINGER aufgestellten Regel⁵⁾ aus Tab. 3, und es gilt:

$$Ib > IIb > IIIb > IVb.$$

Tabelle 3

Relative Ausbeuten und physikalische Konstanten der isolierten Hexadecahydro-4-methylpyrene

Bezeichnung der stereoisomeren Hexadecahydro-4-methylpyrene	relat. Ausbeute in Gew.-% [*])	Kp. ₁₀ (°C)	Schmp. (°C, —unkorr.)	n_D^{20} (Lösung in Cyclohexan; $\gamma = 0,04$)	d_4^{20} (Lösung in Cyclohexan; $\gamma = 0,04$)
Ib	etwa 50	etwa 164	111	1,4330	0,7947
IIb	etwa 27	etwa 170	113—114	1,4340	0,7970
IIIb	etwa 18	etwa 172	49,5—51	1,4344	0,7978
IVb	etwa 3	etwa 173	131	1,4349	0,8010

^{*}) Bezogen auf die Summe der reinen Isomeren bei Anwendung von RANEY-Nickel als Hydrierkatalysator.

Das Hexadecahydro-4-methylpyren IVb wurde in Nitrobenzol bis zur Aufnahme von 0,5 Mol Br₂ pro Mol IVb bromiert, über Ätzkali destilliert, das Destillat durch katalytische Dehydrierung mit Palladiumkohle in 4-Methylpyren übergeführt und damit seine Zugehörigkeit zur Reihe der stereoisomeren Perhydro-4-methylpyrene bewiesen.

Eine sichere Zuordnung entsprechender Raumstrukturen für die stereoisomeren Hexadecahydro-4-methylpyrene Ib bis IVb war ebenso wenig möglich wie im Falle der 3 Hexadecahydro-pyrene Ia bis IIIa. Lediglich durch Vergleich der NMR-Spektren¹¹⁾ von Ia, IIa und IIIa mit denjenigen von Ib bis IVb konnte sichergestellt werden, daß den tetracyclischen Naphthenen Ia und Ib, IIa und IIb sowie IIIa und IIIb — abgesehen von der Methylgruppe — jeweils gleiche Raumstrukturen zugrunde liegen. Ib stellt also das ausschließlich trans-verknüpfte Hexadecahydro-4-methylpyren mit äquatorial angeordneter Methylgruppe dar.

¹²⁾ Von den 10 raumisomeren Hexadecahydro-4-methylpyrenen unterscheiden sich jeweils 2 lediglich durch die äquatoriale bzw. axiale Orientierung der CH₃-Gruppe.

Experimenteller Teil

1. Herstellung und Reinigung des Pyrens und des 4-Methylpyrens

Die Kohlenwasserstoffe wurden aus den in Leuna anfallenden hochsiedenden, aschefreien Schwelprodukten der Braunkohlenhydrierungsentschlammung isoliert. Die in Form von Vakuum-Destillaten gewonnenen Rohpyrene wurden unter Aktivkohle/Bleicherde-Zusatz mit der 1,5fachen Menge Schwerbenzin (Kp. 130–200°) 3mal umkristallisiert und technisch reines Pyren (Schmp. 147–149°) bzw. 4-Methylpyren (Schmp. 143°) erhalten. Das auf diese Weise gewonnene Pyren bzw. 4-Methylpyren wurde vor der Hydrierung nacheinander aus Xylol, Trichloräthylen und Toluol umkristallisiert und getrocknet (Pyren: Schmp. 152°; 4-Methylpyren: Schmp. 146°).

2. Hydrierung des Pyrens

a) Mit RANEY-Nickel als Katalysator: 2100 g Pyren wurden in einem 7-l-Drehautoklaven in Gegenwart von 200 g RANEY-Nickel¹³⁾ bei 250° und einem Wasserstoffdruck von 120 atü bis zur Hexadecahydrostufe hydriert. Nach Abfall des Wasserstoffdruckes auf 70 atü wurde jeweils so oft Frischwasserstoff nachgepreßt, bis der Druck bei über 70 atü 4 Stunden konstant blieb. Nach 20 Stunden war die Hydrierreaktion beendet; weitere 4 Stunden wurde auf Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde das ölige Reaktionsprodukt durch Filtrieren vom Katalysator befreit und 2090 g perhydriertes Pyren erhalten.

Das Reaktionsprodukt ($d_4^{20} = 0,954$; $n_D^{20} = 1,5187$) zeigte nur noch eine schwache Formolitreaktion¹⁴⁾. Nach längerem Stehen schieden sich wenig Kristalle ab.

b) Mit Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator: 2100 g Pyren wurden in Gegenwart von 260 g eines Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysators während 16 Stunden, wie unter a) beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Es wurden 2045 g ölige Reaktionsprodukte ($d_4^{20} = 0,978$; $n_D^{20} = 1,5221$; schwache Formolitreaktion) erhalten.

Katalysator: Die Zusammensetzung des verwendeten Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysators wurde so gewählt, daß auf 1 Al₂O₃ drei Nickel-Atome entfielen (Al₂O₃ + 3 Ni). Nickelnitrat wurde mit Natriumaluminat gefällt, der Niederschlag nitratfrei gewaschen, bei 180° getrocknet, gepilt und schließlich bei 400° im Wasserstoffstrom reduziert.

c) Mit Nickel-Chrom-III-oxyd-Aluminiumoxyd-Katalysator: 2100 g Pyren wurden unter Zugabe von 260 g Katalysator¹⁵⁾, wie unter a) beschrieben, hydriert und das Reaktionsgemisch vom Katalysator befreit. Die Wasserstoffaufnahme war nach 13 Stunden beendet. Es wurden 2010 g eines rohen, öligen Hexadecahydropyrenngemisches ($d_4^{20} = 0,966$; $n_D^{20} = 1,5208$) erhalten.

Katalysator: Entsprechend einer Zusammensetzung des Katalysators von

62,3 Gew.-% Nickel,
11,1 Gew.-% Al₂O₃ und
26,6 Gew.-% Cr₂O₃

¹³⁾ R. SCHRÖTER in „Neuere Methoden der präparativen organ. Chemie I“, 3. Auflage, S. 80, Verlag Chemie GMBH, Weinheim 1949.

¹⁴⁾ C. ZERBE, Mineralöle und verwandte Produkte, s. 417, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

¹⁵⁾ DRP 889591.

wurden Lösungen von Nickelnitrat, Aluminiumnitrat und Chrom-III-chlorid zusammengegeben, mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag nitratfrei gewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom bei 300° reduziert.

3. Hydrierung des 4-Methylpyrens

2100 g 4-Methylpyren wurden analog 2a) hydriert. Die Wasserstoffaufnahme kam nach 18 Stunden zum Erliegen, weitere 4 Stunden wurde der Autoklav auf Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abfiltriert und 2040 g öliges Reaktionsprodukt gewonnen. Das Reaktionsprodukt war noch nicht vollständig hydriert und zeigte eine relativ starke Formolitreaktion. Deshalb wurde es nochmals mit 260 g frisch-bereitetem RANEY-Nickel versetzt und die Hydrierung unter einem Druck von 120 atü und 270° weitere 6 Stunden fortgesetzt. Die Wasserstoffaufnahme war sehr gering. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abfiltriert und 2010 g eines öligen Hexadecahydro-4-methylpyrengemisches ($d_4^{20} = 0,970$; $n_D^{20} = 1,5168$) erhalten. Das ölige Reaktionsgemisch war perhydriert und zeigte bei der Formolitreaktion nur noch eine ganz schwache Verfärbung.

4. Aufarbeitung der perhydrierten Isomerengemische

a) Allgemeines: Die perhydrierten öligen Gemische der stereoisomeren Hexadecahydropyrene und Hexadecahydro-4-methylpyrene wurden mittels einer hochwirksamen Füllkörper-Rektifizierkolonne in die einzelnen Isomeren zerlegt. Die verwendete Kolonne hatte eine wirksame Länge von 2000 mm, einen lichten Durchmesser von 25 mm und besaß bei einer Belastung von 4 ml/min etwa 70 theoretische Böden. Als Füllkörper wurden V2A-Drahtnetzwickel ohne Steg (2×2 mm) verwendet. Die Kolonnenbelastung betrug während der Rektifikation 4 ml/min, der Betriebsdruck 10 ± 1 Torr. Das Rücklaufverhältnis wurde zwischen 30:1 und 40:1 variiert. Isolierung und Außenbeheizung der Kolonne sorgten für weitestgehend adiabatische Arbeitsweise. Ein beheizter Kondensator gestattete die Abnahme von Destillaten mit Erstarrungspunkten über 130°.

Die Siedetemperaturen wurden registriert, die Fraktionen jedoch nicht nach der Kopf-temperatur geschnitten. Das Destillat wurde vielmehr in konstante Volumenanteile (30 ml) zerlegt. Je nach dem Aggregatzustand wurden von jeder dieser Teilfraktionen der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt und wenn möglich, der Brechungsindex bestimmt. Die Destillatanteile mit gleichen physikalischen Konstanten wurden zu Fraktionen vereinigt und durch Umkristallisieren bzw. Ausfrieren aus Methanol oder Lösungsmittelgemischen gereinigt.

Tabelle 4

Destillative Zerlegung des durch Hydrierung von Pyren erhaltenen HDHP-Gemisches (Katalysator: Nickel-Aluminiumoxyd)

Bezeichnung der Fraktion	Kp. ₇₆₀ (°C)	Schmp. (°C)	ml
F ₁	~314	99—102	360
F ₂	~318	88— 90	410
F ₃	~321	29— 31	590
Zwischenfraktion F ₂ /F ₃	318—321	—	350

b) Aufarbeitung des durch Perhydrierung mittels Nickel-Aluminiumoxyds gewonnenen öligen HDHP-Gemisches: Aus 2000 ml Hexadecahydro-pyren-gemisch ($d_4^{20} = 0,978$) wurden durch rektifizierende Destillation 1780 ml Destillat erhalten. Neben einem geringen Vorlauf zerfiel das Destillat in drei kristalline Fraktionen und eine größere ölige Zwischenfraktion (Abb. 1; Tab. 4). Von den kristallin anfallenden Fraktionen F_1 , F_2 und F_3 wurden jeweils 10 Vol.-% abgetrennt und durch mehrfaches Umkristallisieren (F_1 und F_2) bzw. wiederholtes Lösen in Methanol und anschließendem Ausfrieren unter intensivem Rühren (F_3) gereinigt.

Ausbeute:

41,7 g Hexadecahydro-pyren Ia (Schmp. 103°). Farblose, lange, spießige Nadeln. $Kp_{.760} = 313-314^\circ$.

$C_{16}H_{26}$ (218,4) ber.: C 88,00; H 12,00;
gef.: C 87,96; H 11,97.

47,8 g Hexadecahydro-pyren IIa (Schmp. 90°). Farblose, verfilzte Nadelchen. $Kp_{.760} = 318,5^\circ$.

$C_{16}H_{26}$ (218,4) ber.: C 88,00; H 12,00;
gef.: C 88,48; H 11,69.

59,8 g Hexadecahydro-pyren IIIa (Schmp. $30,5-31,5^\circ$). Glasige, harte Kristall-warzen. $Kp_{.760} = 321^\circ$.

$C_{16}H_{26}$ (218,4) ber.: C 88,00; H 12,00;
gef.: C 88,23; H 11,96.

Das entspricht einer Gesamtausbeute an den Isomeren Ia bis IIIa von 149,3 g (= 76,2% vom Destillationseinsatzprodukt).

Die ölige Zwischenfraktion (320 ml; $d_4^{20} = 0,974$) wurde in einer mit Drahtnetzfüllkörpern (2×2 mm) gefüllten Kolonne (Durchmesser 15 mm, Länge 600 mm) unter einem Rücklaufverhältnis von 25:1 und einer Belastung zwischen 2 und 3 ml/min redestilliert. Es wurden neben 70 ml einer relativ schmierigen Fraktion (Hauptbestandteil Hexadecahydro-pyren IIa) und 125 ml einer öligen Fraktion ($n_D^{35} = 1,5180$), die nach wenigen Tagen teilweise zu kristallisieren begann und zum großen Teil aus dem Isomeren IIIa bestand, wiederum 85 ml einer Zwischenfraktion erhalten. Diese Zwischenfraktion war nicht zur Kristallisation zu bringen. 15 ml Vorlauf und 25 ml Destillationsrückstand wurden verworfen. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt des IR-Spektrums der redestillierten Zwischenfraktion.

c) Aufarbeitung des durch Perhydrierung mittels RANEY-Nickels erhaltenen HDHP-Gemisches: Das HDHP-Gemisch ($d_4^{20} = 0,954$) wurde, wie unter b) beschrieben, durch Rektifikation vorzerlegt und dabei 3 kristalline Fraktionen und eine ölige Zwischenfraktion erhalten. Aus jeweils 10 Vol.-% der kristallinen Fraktionen wurden durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. Lösen in Methanol und anschließendem Ausfrieren die stereoisomeren Hexadecahydro-pyrene isoliert. Ausbeuten: 81,5 g Ia (Schmp. 103°); 41,5 g IIa (Schmp. 90°) und 36,3 g IIIa (Schmp. $31-31,5^\circ$); das entspricht einer Gesamtausbeute an reinen Stereoisomeren Ia bis IIIa von 159,8 g (= 84 Gew.-% vom Destillationseinsatzprodukt).

d) Aufarbeitung des durch Perhydrierung mittels Nickel-Chrom-III-oxyd-Aluminiumoxyds gewonnenen HDHP-Gemisches: Das ölige Reaktions-gemisch ($d_4^{20} = 0,966$) wurde destillativ in 3 kristalline Fraktionen und eine ölige Zwischen-fraktion zerlegt. Die Aufarbeitung von jeweils 10 Vol.-% der kristallinen Fraktionen

lieferte folgende Ausbeuten an reinen Hexadecahydropyrenen: 48,8 g Ia (Schmp. 102,5 bis 103°); 62,5 g IIa (Schmp. 90°) und 41,2 g IIIa (Schmp. 31°), entsprechend einer Gesamtausbeute an Ia bis IIIa von 152,5 g (= 79 Gew.-% vom Destillationseinsatzprodukt).

e) Aufarbeitung des durch Perhydrierung mittels RANEY-Nickels gewonnenen Hexadecahydro-4-methylpyrengemisches: 2000 ml Perhydro-4-methylpyrengemisch ($d_4^{20} = 0,970$) wurden durch rektifizierende Destillation in 4 Hauptfraktionen unterschiedlicher Siedetemperatur zerlegt (Abb. 4; Tab. 5). Die Destillatausbeute betrug 1800 ml. Während der Vorlauf eine flüssig-schmierige Beschaffenheit besaß fielen die Fraktionen F'_1 und F'_2 trocken-kristallin, die Fraktionen F'_3 und F'_4 teils schmierig-kristallin, teils flüssig an. Scharfe Schmelzpunkte lagen keiner Fraktion zugrunde. An Stelle scharfer Schmelzpunkte wurden Schmelzintervalle von über 40° beobachtet.

Tabelle 5

Destillative Zerlegung des Hexadecahydro-4-methylpyren-Gemisches

Bezeichnung der Fraktion	Kp. ₁₀ (°C)	Schmelzintervall (°C)	ml
F'_1	163—164	60—100	650
F'_2	~170	63—105	400
F'_3	~172	—	310
F'_4	~173	—	70

Fraktionen F'_1 und F'_2 : Aus jeweils 30 Vol.-% der fest-kristallinen Fraktionen F'_1 und F'_2 wurden die isomeren Hexadecahydro-4-methylpyrene Ib (Schmp. 111°) und IIb (Schmp. 113—114°) durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus Methanol Aceton/Propanol (7:5) und Benzol/Eisessig (1:2) in mäßiger Ausbeute gewonnen.

Ausbeute:

43,1 g Hexadecahydro-4-methylpyren Ib (Schmp. 111°). Spitze, kräftige Kristallnadeln. $Kp_{10} = \sim 164^\circ$.

$C_{17}H_{28}$ (232,4) ber.: C 87,86; H 12,14;

gef.: C 88,23; H 12,14 Mol.-Gew. 228 (Benzol).

23,4 g Hexadecahydro-4-methylpyren IIb (Schmp. 113—114°). Farbloses, feines Kristallpulver. $Kp_{10} = \sim 170^\circ$.

$C_{17}H_{28}$ (232,4) ber.: C 87,86; H 12,14;

gef.: C 88,17; H 11,98 Mol.-Gew. 234 (Benzol).

Fraktion F'_3 : 30 Vol.-% der schmierig-kristallinen Fraktion F'_3 wurden wiederholt nacheinander aus Methanol, Tetrahydrofuran/Wasser (3%) und Aceton/Propanol (2:3) fraktioniert umkristallisiert und das Hexadecahydro-4-methylpyren IIIb (Schmp. 49,5 bis 51°) in geringer Ausbeute erhalten. Weder durch Mikrozonenschmelzen noch durch Umkristallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln wurde eine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht. Neben IIIb konnten lediglich flüssig-schmierige Rückstände erhalten werden.

Ausbeute:

15,1 g Hexadecahydro-4-methylpyren IIIb (Schmp. 49,5—51°). Kurze, nadelförmige Kriställchen. $Kp_{10} = \sim 172^\circ$.

$C_{17}H_{28}$ (232,4) ber.: C 87,86; H 12,14;
gef.: C 88,13; H 12,03 Mol. Gew. 223 (Benzol).

Fraktion F'_4 : 30 Vol.-% der mit wenig Kristallen durchsetzten Fraktion 4 wurden in 2,1 Liter trockenem Methanol gelöst und die Lösung unter intensivem Rühren bis auf etwa -35° abgekühlt. Die dabei abgeschiedenen Kristalle wurden scharf abgesaugt und nacheinander aus Methanol, Äthylformiat und abermals Methanol fraktioniert umkristallisiert. Neben einem erheblichen flüssigen Rückstand, der selbst nach Wochen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, und mehreren kristallinen Fraktionen mit relativ breiten Schmelzintervallen war das schmelzpunktsreine raumisomere Hexadecahydro-4-methylpyren IVb vom Schmelzpunkt 131° nur in geringer Menge isolierbar.

Ausbeute:

2,3 g Hexadecahydro-4-methylpyren IVb (Schmp. 131°). Farblose, verfilzte Kriställchen. $Kp_{10} = \sim 173^\circ$.

$C_{17}H_{28}$ (232,4) ber.: C 87,86; H 12,14;
gef.: C 87,68; H 12,14 Mol.-Gew. 227 (Benzol).

5. Katalytische Dehydrierung von IVb

1,9 g ($\sim 0,008$ Mole) IVb wurden in 25 ml Nitrobenzol gelöst und bei Siedetemperatur des Nitrobenzols innerhalb von 3 Stunden 1,3 g (0,008 Mole) Brom (gelöst in 15 ml Nitrobenzol) unter ständigem Rühren zugetropft. Es setzte sofort HBr-Entwicklung ein. Nach beendeter Bromzugabe wurde das Gemisch noch 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen nacheinander mit Wasser, 5proz. Natriumbicarbonatlösung und abermals Wasser gut gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand über 2 g festem Ätzkali destilliert. Das Destillat (1,2 g) wurde zusammen mit 0,4 g frisch bereiteter Palladium-Kohle (30 Gew.-% Palladium)¹⁶ unter sorgfältiger Stickstoffspülung in ein 10-ml-Zweihals-Spitzkölbchen gegeben, das mit einem Schlangenkühler und einer kleinen Kapillare, die bis zum Boden des Spitzkölbchens reichte, versehen war. Das Kölbchen wurde in ein Heizbad von geschmolzenem Pyren gestellt und das Gemisch unter Einleitung von Stickstoff (1 Bläschen/sec)¹⁷ 11 h am Sieden gehalten (Badtemperatur $325-340^\circ$). Danach wurde das heiße, dunkle Reaktionsgemisch durch Filtration vom Katalysator befreit und mehrfach aus wenig Schwerbenzin unter Bleicherde/A-Kohle-Zusatz umkristallisiert.

Ausbeute:

0,08 g 4-Methylpyren vom Schmp. $139-141^\circ$; Mischschmelzpunkt mit reinem Methylpyren: $140-142^\circ$.

6. Isomerisierung mittels Aluminiumchlorids

a) 8 g (0,037 Mol) Hexadecahydro-pyren IIa wurden in 60 ml Benzol gelöst, die Lösung mit 1,5 g frisch sublimiertem $AlCl_3$ versetzt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wurde erkalten gelassen, das Aluminiumchlorid durch Zugabe von Wasser zersetzt, die wäßrige Schicht abgetrennt und nacheinander intensiv mit Wasser, 3proz. Na-

¹⁶) Die Palladium-Kohle wurde nach „Organic Syntheses 26, 78, jedoch mit der 3fachen Menge Palladiumchlorid hergestellt.

¹⁷) Um ein Verstopfen der Stickstoffkapillare zu vermeiden, wurde der Stickstoff auf die Temperatur der Kolbenflüssigkeit vorgewärmt.

tronlauge und abermals Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Benzol abgezogen und der Rückstand aus Methanol fraktioniert umkristallisiert.

Ausbeute an Hexadecahydropyren Ia:

1,7 g (= 21,3% d. Th.) vom Schmp. 101,5–102,5°.

b) 8 g (0,037 Mol) Hexadecahydropyren IIIa wurden analog IIa in Benzol mit Aluminiumchlorid isomerisiert. Die Ausbeute an Hexadecahydropyren Ia (Schmp. 101 bis 102°) betrug 4,8 g (= 60% d. Th.). Die anderen Isomeren konnten nicht in reiner Form aus den Mutterlaugen isoliert werden.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen danken wir Frl. Dr. FRUWERT, für experimentelle Mitarbeit den Herren D. SCHIED und W. ENGLER.

Leuna, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Zentrales Versuchslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1961.