

Synthese und Eigenschaften langkettiger 9,10-Dialkylphenanthrene

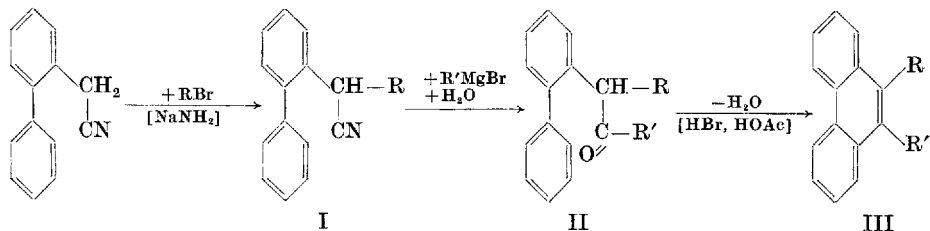
Von U. FEIST, G. HEINZE und H.-G. KÖNNECKE

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Eine von C. K. BRADSHER et al. ausgearbeitete Methode zur Darstellung kurzketziger 9,10-Dialkylphenanthrene wurde auf den Molekulargewichtsbereich 400–600 ausgedehnt und 9,10-Dinonylphenanthren, 9-Nonyl-10-tetradecylphenanthren sowie 9,10-Ditetradecylphenanthren dargestellt. Von diesen Substanzen sowie deren Vorstufen, den α -Alkyl- α -(o-xenyl)-acetonitrilen und den α -(o-xenyl)-Ketonen sind Ausbeuten, Schmelzpunkte, Dichten, Viskositäten und die Ergebnisse der Elementaranalyse angegeben. Die IR-Spektren der genannten Verbindungen werden interpretiert.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen¹⁾ interessierte uns die Synthese von langkettigen 9,10-Dialkylphenanthrenen. Eine von C. K. BRADSHER et al.²⁾ ausgearbeitete Methode zur Darstellung von 9,10-Dialkylphenanthrenen mit maximal 9 paraffinischen Kohlenstoffatomen wurde auf den Molekulargewichtsbereich 400–600 ausgedehnt. Der Reaktionsweg, von o-Xenylacetonitril ausgehend, ist folgender:



o-Xenylacetonitril wurde unter der katalytischen Einwirkung von NaNH₂ mit Alkylbromiden alkyliert. Die α -Alkyl- α -(o-xenyl)-acetonitrile (I) wurden destillativ und säulenchromatographisch bzw. durch Umkristallisieren aus Äthanol und Säulenchromatographie rein erhalten. Ihre Grignardierung

¹⁾ Dissertation U. FEIST, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1966.

²⁾ C. K. BRADSHER u. W. J. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4140 (1954).

mit Alkylmagnesiumbromiden, gefolgt von der Hydrolyse des Ketimins mit wäßriger HCl ergab die zur Darstellung der Phenanthrenderivate benötigten α -(*o*-xenyl-)Ketone (II). Sie konnten, nachdem die als Nebenprodukt aus 2 Mol Alkylmagnesiumbromid entstehenden *n*-Alkane durch Entparaffinierung des Rohproduktes mit Aceton entfernt worden waren, durch Säulenchromatographie an Silikagel rein erhalten werden. Aus ihnen ließen sich die 9,10-Dialkylphenanthrene durch mehrstündiges Erhitzen in einer Lösung von HBr in Eisessig, der geringe Mengen Wasser zugesetzt waren, darstellen.

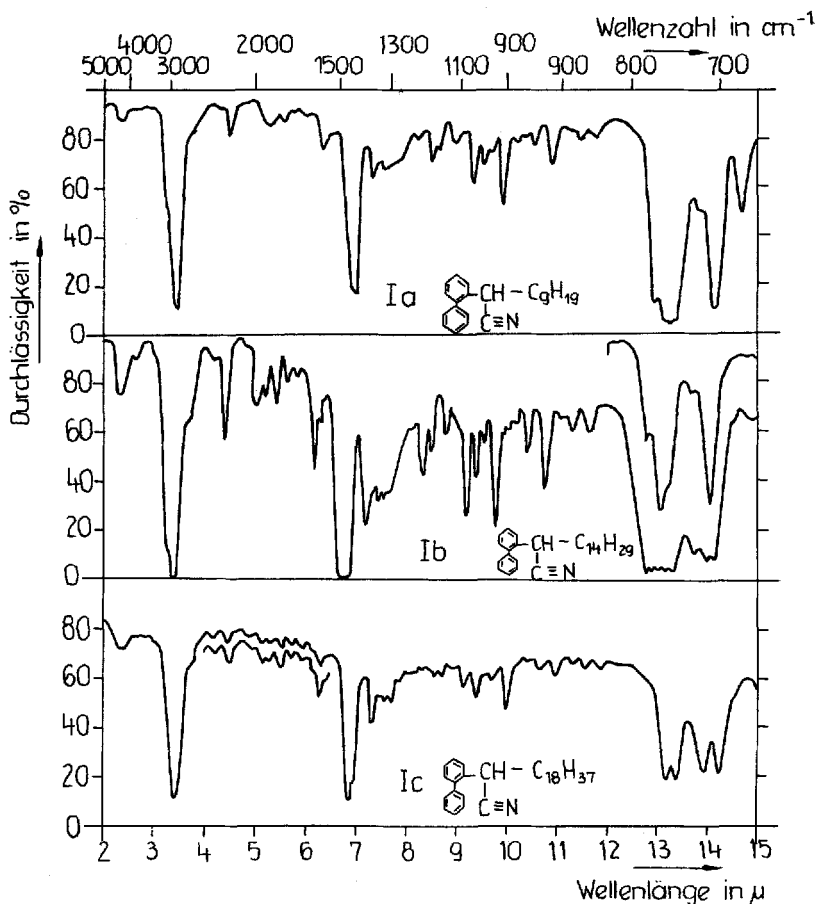


Abb. 1. IR-Spektren der Substanzen Ia–Ic

Die Reinigung dieser Substanzen erfolgte säulenchromatographisch und durch Umkristallisieren aus Äthanol. Es wurden folgende Substanzen neu synthetisiert (Tab. 1).

Tabelle 1
 9,10-Dialkylphenanthrene und ihre Vorprodukte

Substanz	Nr.	R	R'	Analyse %			F °C	n _D	d ₄	V _{20°} (cSt)	V _{70°} (cSt)	Aus- beute % d.Th.
				C	H	N						
α-Nonyl-α-(o-xenyl-)acetomitril	I a	C ₉ H ₁₉	—	ber.	4,38	—	20° 1,5334	20° 0,9688	220	18,7	78	
				gef.	4,42		70° 1,5141	70° 0,9351				
α-Tetradecyl-α-(o-xenyl-)acetomitril	I b	C ₁₄ H ₂₉	—	ber.	3,59	32,0—32,5	20° 1,5232	20° 0,9487	215 ^{a)}	18,5	75	
				gef.	3,66		70° 1,5030	70° 0,9128				
α-Octadecyl-α-(o-xenyl-)acetomitril	I c	C ₁₈ H ₃₇	—	ber.	86,21	59,0—60,0	20° 1,5007	20° 0,9117	750 ^{a)}	58,0	78	
				gef.	86,22		70° 1,4825	70° 0,8767				
10-o-Xenyl-11-ketoeicosan	II a	C ₉ H ₁₉	C ₉ H ₁₉	ber.	85,69	—	20° 1,5148	20° 0,9357	158	16,7	63	
				gef.	85,76		70° 1,4955	70° 0,9041				
10-o-Xenyl-11-ketopentacosan	II b	C ₉ H ₁₉	C ₁₄ H ₂₉	ber.	85,63	—	20° 1,5045	20° 0,9165	107	7,78	77	
				gef.	85,78		70° 1,4852	70° 0,8811				
15-o-Xenyl-16-ketotriacontan	II c	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₄ H ₂₉	ber.	85,63	36,5—37,5	20° 1,5088	20° 0,9105	150 ^{a)}	26,8	46	
				gef.	85,69		70° 1,4843	70° 0,8774				
9,10-Dinonylphenanthren	III a	C ₉ H ₁₉	C ₉ H ₁₉	ber.	89,21	55,0—56,0	20° 1,5626	20° 0,9518	670 ^{a)}	40,0	70	
				gef.	89,29		70° 1,5438	70° 0,9231				
9-Nonyl-10-tetradecylphenanthren	III b	C ₉ H ₁₉	C ₁₄ H ₂₉	ber.	88,71	40,5—41,5	20° 1,5521	20° 0,9402	390 ^{a)}	44,0	34	
				gef.	88,79		70° 1,5329	70° 0,9106				
9,10-Ditetradecylphenanthren	III c	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₄ H ₂₉	ber.	88,33	59,5—60,0	20° 1,5421	20° 0,9297	650 ^{a)}	68,0	23	
				gef.	88,20		70° 1,5222	70° 0,8992				

^{a)} Unterkühlte Schmelze.

Die α -Alkyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitrile (Ia–Ic) ließen sich mit guter Ausbeute darstellen. Ihre Reaktionsfreudigkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Während sich das α -Nonyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitril (Ia) gut mit den GRIGNARD-Verbindungen zur Reaktion bringen läßt, verläuft die Umsetzung beim α -Tetradecyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitril (Ib) mit wesentlich schlechteren Ausbeuten und gelingt beim α -Octadecyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitril (Ic) auch unter verschärften Bedingungen nicht mehr. In den IR-Spektren aller drei Nitrile (Abb. 1) tritt die $C\equiv N$ -Valenzschwingung bei $4,45\ \mu\text{m}$

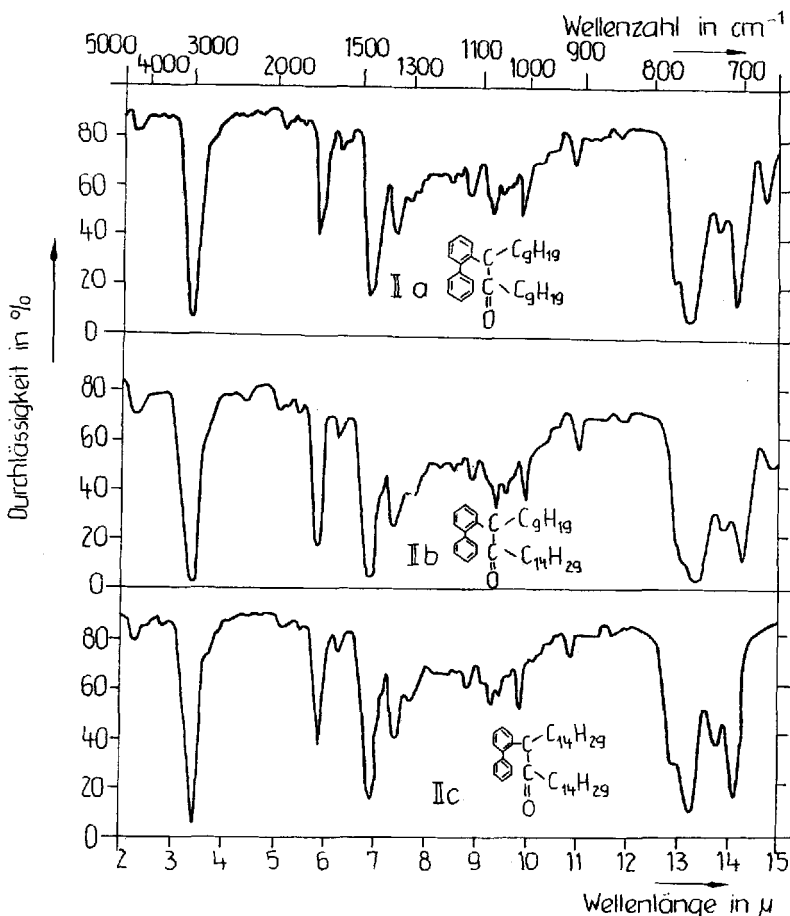


Abb. 2. IR-Spektren der Substanzen Ia–Ic

auf. Die Substitutionstypen sind durch die CH-Wagging-Schwingungen bei $12,9\ \mu\text{m}$ für die *o*-Disubstitution sowie bei $13,2\ \mu\text{m}$ und $14,15\ \mu\text{m}$ für die Monosubstitution gegeben. Bei $13,85\ \mu\text{m}$ liegt die Bande der CH_2 -Rocking-

Schwingungen für aliphatische Ketten mit mehr als 4 CH_2 -Gruppen. Bei $6,3 \mu\text{m}$ und leicht angedeutet als Schulter bei $6,7 \mu\text{m}$ liegen die $\text{C}=\text{C}$ -Ring-schwingungen.

Die α -(*o*-xenyl-)Ketone (IIa–IIc) wurden aus den Substanzen Ia und Ib hergestellt. Die Reaktion verläuft unter einigen Schwierigkeiten; so führt bei der Darstellung des 15-*o*-Xenyl-16-ketotriacontans (IIc) eine Vergrößerung des angegebenen Ansatzes zu einer wesentlichen Verschlechterung der

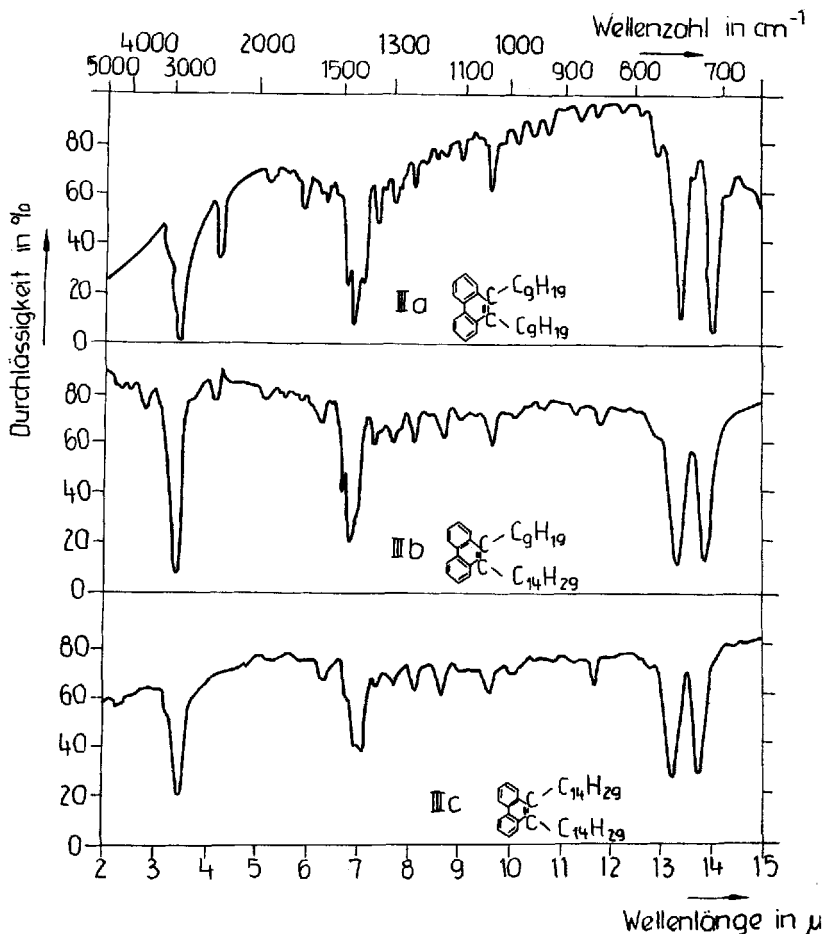


Abb. 3. IR-Spektren der Substanzen IIIa–IIIc

Ausbeute. Die Substanzen IIa, IIb und IIc geben keine Carbonylreaktionen; in ihren IR-Spektren (Abb. 2) tritt jedoch an Stelle der verschwundenen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung der Carbonyl-

gruppe bei $5,9 \mu\text{m}$ auf. Die Schwingungen des Grundgerüsts der Moleküle sind die gleichen wie bei den Nitrilen, die Vergrößerung der Anzahl der CH_2 -Gruppen wird durch stärkeres Hervortreten der CH_2 -Rocking-Schwingung bei $13,8 \mu\text{m}$ offensichtlich.

Bei der Darstellung der 9,10-Dialkylphenanthrene (IIIa—IIIc) sinkt die Ausbeute stark mit steigendem Molekulargewicht, die Reaktionszeiten nehmen zu. Beim 9,10-Ditetradecylphenanthren (IIIc) ist der durch zunehmende Verkokung auftretende Substanzverlust bereits so groß, daß hier molekulargewichtsmäßig die Grenze der auf diese Weise darstellbaren 9,10-Dialkylphenanthrene erreicht sein dürfte. Die Substanzen IIIa—IIIc geben keine Pikrate oder Styphnate. Ihre IR-Spektren (Abb. 3) zeigen den Ringschluß durch Verschwinden der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzbande an. Die Bande bei $13,35 \mu\text{m}$ ist für das Phenanthrengerüst charakteristisch, während bei $13,95 \mu\text{m}$ wieder die CH_2 -Rocking-Bande auftritt. Die bei $5,85 \mu\text{m}$ auftretende schwache Absorptionsbande ist nicht etwa eine Ketonbande, sondern kann mit der vollständigen Substitution des zentralen Ringes im Phenanthrengerüst in Zusammenhang gebracht werden.

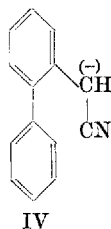
Beschreibung der Versuche

α -Nonyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitril (Ia)

In einem mit KPG-Rührer, Kühler und bei Bedarf mit Tropftrichter ausgestatteten Kolben wurden in 60 ml flüssiges NH_3 unter Rühren und Wasserausschluß 3 g Na portionsweise bei -30°C eingetragen. Nach der ersten Na-Zugabe wurde etwas wasserfreies FeCl_3 oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als Katalysator zugefügt. Nach Beendigung der Na-Zugabe wurde das tiefblaue Reaktionsgemisch noch 1 h gerührt und das überschüssige Ammoniak durch Zugabe von 60 ml absolutem Äther und Rühren auf dem Wasserbad verdrängt. Dann wurden 17,8 g *o*-Xenylacetonitril langsam zugetropft, 1 h gerührt, 35 g *n*-Nonylbromid zugegeben und 17 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf Eis gegossen und mit HCl_{verd} zersetzt. Die obere Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase nochmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherextrakte mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers wurde das Produkt im Vakuum destilliert, Kp. des Hauptlaufs $171-173^\circ\text{C}/0,18-0,20$ Torr. Zur weiteren Reinigung wurde über eine mit Silikagel gefüllte 1m- oder 2m-Säule mit angeschlossenen Verdampfer unter N_2 chromatographiert. Als Elutionsmittel fanden Benzol oder ein Petroläther—Benzol-Gemisch im Verhältnis 3:1 oder 1:1 Verwendung.

α -Tetradecyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitril (Ib)

Im wesentlichen wurde nach der Vorschrift für Ia verfahren. Das NH_3 wurde von 75 ml absolutem Äther verdrängt, nach Bildung des Carbanions IV 47 g *n*-Tetradecylbromid zugegeben und die anschließende Reaktionszeit auf 20—30 h verlängert. Der Kp. des α -Tetradecyl- α -(*o*-xenyl)-acetonitril-hauptlaufes liegt bei $221-223^\circ\text{C}/0,3$ Torr. Seine Reinigung erfolgte wieder an Silikagel mit angeschlossenen Verdampfer unter N_2 .



IV

α -Octadecyl- α -(o-xenyl)-acetonitril (Ic)

Es wurde wieder in der Hauptsache nach der Vorschrift für Ia gearbeitet. Nach Bildung des Carbanions IV erfolgte die Zugabe von 54,4 g n-Octadecylbromid in 15 ml absolutem Äther. Die anschließende Reaktionszeit belief sich auf 20 h. Das in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Reaktionsprodukt mußte in viel Äther aufgenommen werden. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rohprodukt konnte durch Umkristallisieren aus Äthanol analysenrein erhalten werden.

10-o-Xenyl-11-ketoeicosan (IIa)

In einem Grignardierungskolben wurde aus 1,4 g Mg-Spänen und 12,5 g n-Nonylbromid in 25 ml absolutem Äther n-Nonylmagnesiumbromid hergestellt. Nachdem zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h gerührt worden war, erfolgte die tropfenweise Zugabe von 13,5 g Ia in 40 ml absolutem Äther und anschließendes Rühren unter Rückfluß. Zu diesem Zwecke fand ein über ein Relais beheiztes Wasserbad von 40–45°C Verwendung. Beim Stehen über Nacht fiel ein Niederschlag aus. Nach einer Reaktionszeit von 10 h wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml HCl 1:4 vorsichtig zersetzt, der Äther unter Rühren abdestilliert und der Rückstand 1 h auf dem siedenden Wasserbad gerührt. Die Ölschicht wurde in Methylenchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 80 ml Aceton gelöst, auf Raumtemperatur, dann auf –30°C abgekühlt und die bei dieser Temperatur ausgefallenen Kristalle schnell abgesaugt und verworfen. Nach Abdestillieren des Acetons von der Mutterlauge ließ sich das Keton IIa durch Chromatographie des Rückstandes an einer mit Silikagel gefüllten 2-m-Säule mit angeschlossenem Verdampfer unter N₂ mit Benzol als Elutionsmittel analysenrein gewinnen.

10-o-Xenyl-11-ketopentacosan (IIb)

Die Arbeitsweise entspricht der für IIa angegebenen. Das aus 16,7 g n-Tetradecylbromid in 25 ml absolutem Äther und 1,4 g Mg-Spänen hergestellte GRIGNARD-Reagens wurde mit 13,5 g Ia in 30 ml Äther umgesetzt. Die Reaktionszeit belief sich auf 16–21 h. Das nach Zersetzung des Reaktionsgemisches, Hydrolyse des Ketiminchlorides und Aufarbeiten des Kolbeninhaltes erhaltene Rohprodukt wurde in 100 ml Aceton gelöst und auf –10°C abgekühlt. Nach dem Absaugen der ausgefallenen Kristalle wurde das Aceton aus der Mutterlauge abdestilliert und das Keton IIb durch wiederholte Chromatographie des Rückstandes mit Benzol an einer mit Silikagel gefüllten 2-m-Säule mit angeschlossenem Verdampfer unter N₂ analysenrein erhalten.

15-o-Xenyl-16-Ketotriacontan (IIc)

Es wurde der Vorschrift für IIa entsprechend verfahren. Die Herstellung des GRIGNARD-Reagens erfolgte aus 16,7 g n-Tetradecylbromid in 50 ml absolutem Äther und 1,4 g Mg-

Spänen. Nach der Umsetzung mit 18,3 g Ib und 30–35 h Rühren erfolgten die Zersetzung des Reaktionsgemisches, die Hydrolyse des Ketiminchlorides und die Aufarbeitung des Kolbeninhaltes. Das Rohprodukt wurde in 150 ml Aceton in der Wärme gelöst, der beim Abkühlen auf Raumtemperatur ausfallende Niederschlag abgesaugt, mit etwas Aceton gewaschen und verworfen. Beim Abkühlen der Mutterlauge auf -10°C bis -15°C fiel das Keton IIc aus, das abgesaugt und durch wiederholte Chromatographie mit Benzol über eine mit Silikagel gefüllte 2-m-Säule mit angeschlossenen Verdampfer unter N_2 sowie nachfolgendes Umkristallisieren aus Äthanol analysenrein dargestellt wurde.

9,10-Dinonylphenanthren (IIIa)

10 g IIa wurden zusammen mit 100 g Eisessig, 150 g einer etwa 34proz. Lösung von HBr in Eisessig und 15 g H_2O 24–29 h hintereinander unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat eine Dunkelfärbung ein. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Gemisch in Wasser gegossen, mit Benzol überschichtet und vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert. Anschließend wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und auf etwa 30 ml eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Chromatographie mit Benzol an einer mit Silikagel gefüllten 2-m-Säule mit angeschlossenen Verdampfer unter N_2 und Umkristallisieren der 1. Chromatographiefraktion aus Äthanol. Nicht umgesetztes IIa erschien als 2. Chromatographiefraktion. Es kann erneut zur Herstellung von IIIa Verwendung finden.

9-Nonyl-10-tetradecylphenanthren (IIIb)

5 g IIb wurden zusammen mit 50 g einer etwa 39proz. Lösung von HBr in Eisessig, 70 g Eisessig und 8 g H_2O 30 h hintereinander unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und wie bei IIIa aufgearbeitet. Die Chromatographie erfolgte mit einem Petroläther–Benzol-Gemisch im Verhältnis 5:1 als Elutionsmittel; zum Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffs fand wieder Äthanol Verwendung. Auch hier trat als 2. Fraktion nichtumgesetztes IIb aus der Säule aus, das erneut in die Reaktion eingesetzt werden kann.

9,10-Ditetradecylphenanthren (IIIc)

5 g IIc wurden zusammen mit 80 g einer etwa 35proz. Lösung von HBr in Eisessig, 40 g Eisessig und 5 g H_2O 32 h hintereinander unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich auf dem Reaktionsgemisch eine wachsartige feste Schicht ausgebildet. Nach dem Überschichten mit Benzol und vorsichtigem Neutralisieren mit Sodalösung wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und auf etwa 30 ml eingeeengt. Bei der nachfolgenden Chromatographie an einer mit Silikagel gefüllten 2-m-Säule mit angeschlossenen Verdampfer unter N_2 bildete ein Petroläther–Benzol-Gemisch im Verhältnis 3:1 das optimale Elutionsmittel. Anschließend wurde wieder die 1. Chromatographiefraktion aus Äthanol umkristallisiert und so das Dialkylphenanthren analysenrein gewonnen. Die 2. Fraktion besteht aus IIc, sie läßt sich erneut in die Reaktion einsetzen.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1967.