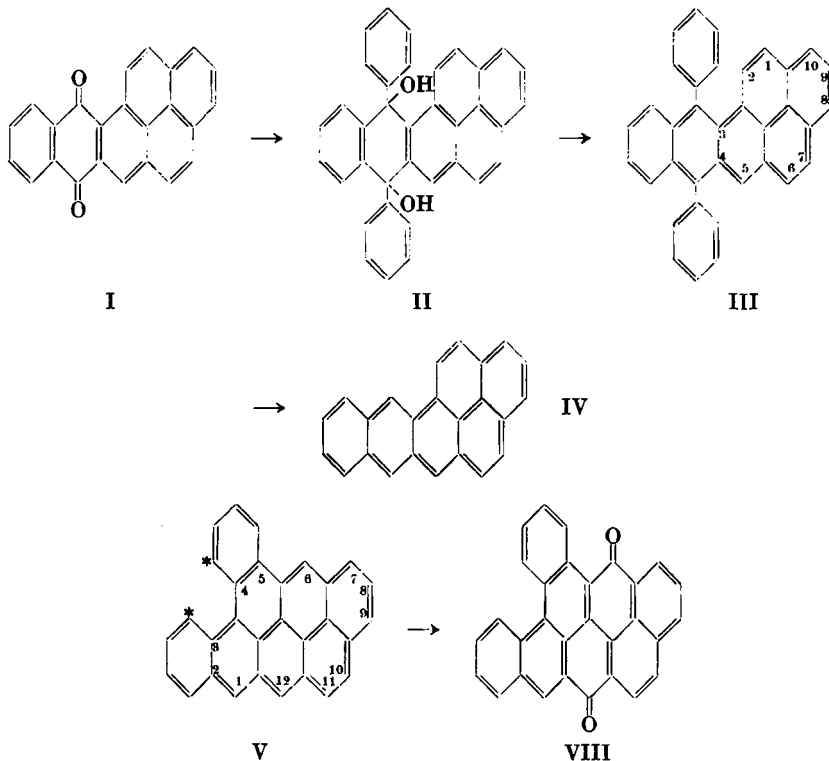


**112. Erich Clar und Winfried Willicks: Aromatische Kohlenwasserstoffe, LXXI. Mittel.<sup>1)</sup> 2.3;4.5-Dibenzanthanthren, 4'.5-*o*-Phenylen-[naphtho-2'.3':3.4-pyren] und 2.3;4.5-Dibenz-[1.12-*o*-phenylen]-anthanthren**

[Aus der Chemischen Abteilung der Universität Glasgow, Schottland]  
(Eingegangen am 4. Oktober 1955)

Beim Ringschluß des Diphenyl-naphthopyrens III in der Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze werden die drei hochkondensierten Kohlenwasserstoffe V, VI und VII erhalten. Der Anellierungseffekt beim Dibenzanthanthren V wird im einzelnen untersucht. Die beiden anderen Kohlenwasserstoffe VI und VII zeigen Verwandtschaft zum 2.3;6.7-Dibenzfluoranthren.

Der Anellierungseffekt beim Anthanthren ist besonders eigenartig<sup>2)</sup> und weiterer Untersuchung wert. Wir haben es deshalb unternommen, das 2.3;4.5-Dibenzanthanthren auf folgendem Wege zu synthetisieren, der eine Analogie mit der Synthese des 1.2;3.4-Dibenzpyrens<sup>3)</sup> zeigt. Zunächst wurde 3.4-



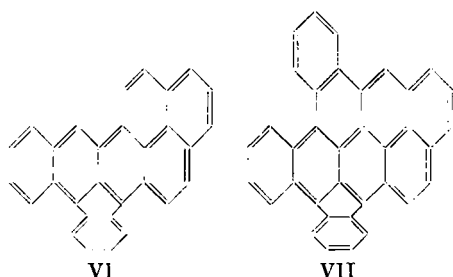
<sup>1)</sup> LXX. Mittel.: E. Clar, K. F. Lang u. H. Schulz-Kiesow, Chem. Ber. 88, 1520 [1955].

<sup>2)</sup> E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. 1952, S. 35 (Springer-Verlag, Berlin); Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 328 [1943].

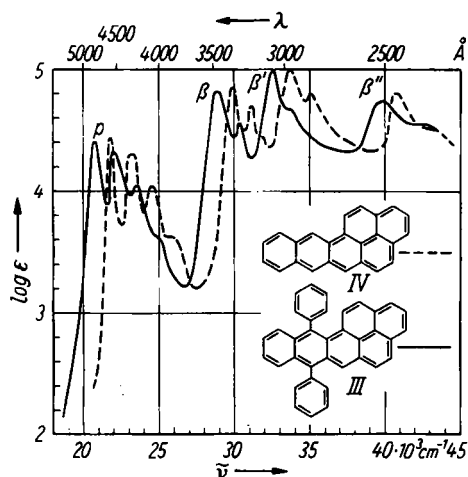
<sup>3)</sup> E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 112 [1930].

Phthalyl-pyren (I)<sup>4)</sup> in bekannter Weise aus Phthalsäure-anhydrid und Pyren dargestellt und dieses mit Phenylmagnesiumbromid in das Diol II verwandelt. Dieses läßt sich leicht mit Jodkalium in Eisessig zum Diphenyl-naphthopyren III reduzieren. Wird dieser Kohlenwasserstoff durch eine kurze Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze kondensiert, so erhält man die vier Kohlenwasserstoffe IV, V, VI und VII, die z. T. durch Abspaltung von Phenylresten entstanden sind. Sie lassen sich durch Chromatographie trennen und in reinem Zustand gewinnen.

Zunächst läßt sich aus dem Chromatogramm das bereits bekannte<sup>4b)</sup> gelbe Naphthopyren IV eluieren. Sodann erscheint das 2,3;4,5-Dibenz-anthanthren (V), das dunkelrote Nadeln bildet. Weiterhin kommt aus dem Chromatogramm das tiefbraune *o*-Phenylen-naphthopyren VI und schließlich das blaue Dibenz-phenylen-anthanthren VII.



Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe konnte durch die Absorptionsspektren bestimmt werden. In Abbild. 1 sind sich die Spektren des Naphthopyrens IV und seines Diphenylderivates III gegenübergestellt. Die Verwandtschaft ist augenfällig, und es geht daraus hervor, daß die beiden Phenylreste in III zu der Molekülebene verdreht stehen müssen und daher in Ermange-



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des 1'.4'-Diphenyl-[naphtho-2'.3':3.4-pyrens](III) in Benzol. Maxima in  $\text{cm}^{-1}$  und Å,  $\log \epsilon$  in Klammern:

*p*, 20790, 4810 (4.41), 22090, 4525 (4.33), 23520, 4250 (4.04);  $\beta$ , 28980, 3450 (4.83), 30390, 3290 (4.55);  $\beta'$ , 32670, 3060 (4.98), 33890, 2950 (4.65); in Dioxan:  $\beta''$ , 40000, 2500 (4.74).

Absorptionsspektrum des [Naphtho-2'.3':3.4-pyrens] (IV) in Benzol:

*p*, 21830, 4580 (4.44), 23200, 4310 (4.31), 24630, 4060 (4.03), 25970, 3850 (3.63);  $\beta$ , 29850, 3350 (4.85), 31250, 3200 (4.70);  $\beta'$ , 33670, 2970 (5.00), 34960, 2860 (4.78); in Alkohol:  $\beta''$ , 40650, 2460 (4.79).

<sup>4)</sup> a) I. G. Farbenindustrie A.G., Dtsch. Reichs-Pat. 589145, C. 1934, I, 771; Dtsch. Reichs-Pat. 590579, C. 1934 II, 3846; b) J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, J. chem. Soc. [London] 1933, 403; E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1684 [1936]; c) Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Außig, Dtsch. Reichs-Pat. 574189, C. 1933 I, 4508; R. Sedlmayr, Engl. Pat. 366472, C. 1932 II, 447.

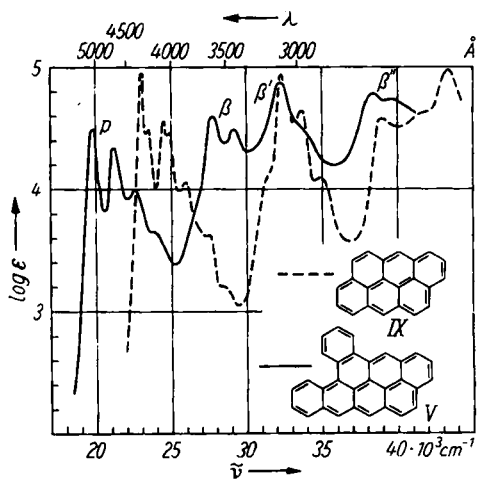
lung einer aromatischen Resonanz-Konjugation nur eine geringe Rotverschiebung verursachen. Das Absorptionsspektrum des Dibenzanthanthrens ist in Abbild. 2 im Vergleich mit Anthanthren wiedergegeben. Der Typus der

Abbild. 2. Absorptionsspektrum des 2.3; 4.5-Dibenzanthanthrens (V) in Benzol. Maxima in  $\text{cm}^{-1}$  und  $\text{\AA}$ ,  $\log \epsilon$  in Klammern:

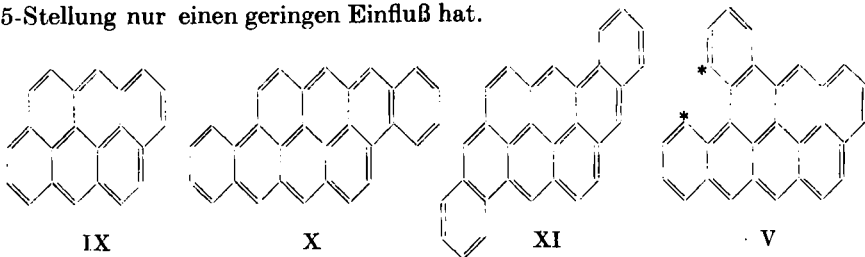
*p*, 19800, 5050 (4.50), 21180, 4720 (4.32), 22570, 4430 (4.00);  $\beta$ , 27800, 3600 (4.60), 29160, 3430 (4.48);  $\beta'$ , 32250, 3100 (4.88); in Dioxan:  $\beta''$ , 38460, 2600 (4.78).

Absorptionsspektrum des Anthanthrens (IX) in Benzol:

*p*, 23090, 4330 (4.92), 23580, 4250 (4.50), 24500, 4080 (4.56), 24870, 4020 (4.47), 25970, 3850 (4.06), 27240, 3670 (3.63), 28570, 3500 (3.20);  $\beta$ , 32250, 3100 (4.95), 33670, 2970 (4.65), 34840, 2870 (4.10); in Alkohol:  $\beta'$  38910, 2570 (4.58), 41660, 2400 (4.63),  $\beta''$ , 43290, 2310 (4.97).



Absorptionskurve entspricht dem des Anthanthrens, nur sind die Banden beträchtlich nach Rot verschoben. Diese Rotverschiebung hat ihren Grund vor allem in der linearen 2.3-Stellung des einen Ringes, während der Ring in 4.5-Stellung nur einen geringen Einfluß hat.



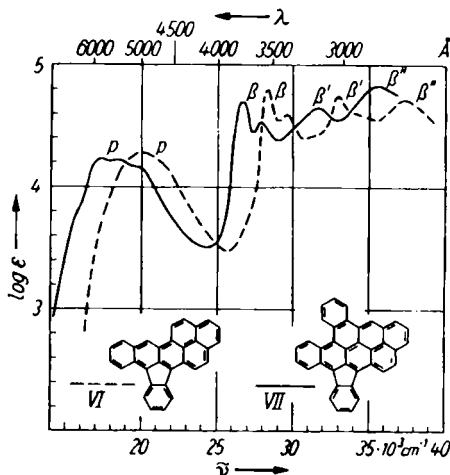
	IX	X	XI	V
$\lambda$ gef. $\text{\AA}$ . . . . .	4330	5890	4620	5050
gef. $\sqrt{\text{\AA}}$ . . . . .	65.80	76.75	67.97	ber. 5236
Differenz gegen				ber. 71.06
IX in $\sqrt{\text{\AA}}$ . . . . .	—	10.95	2.17	ber. 72.36
				5.26
				ber. 6.56

Durch die früheren<sup>2)</sup> Arbeiten ist bekannt, daß Anthanthren einen max. Anellierungseffekt zeigt, wenn die beiden verschmolzenen Anthracen-Systeme, aus denen man sich das Anthanthren aufgebaut vorstellen kann, linear zu Tetracen-Systemen anelliert werden.

Da bei der relativ geringen Anzahl von Gliedern der Anellierungsreihe der Anthanthrene der Konstanten<sup>2)</sup> der Reihe eine Unsicherheit anhaftet, haben wir es hier vorgezogen, an Stelle der Ordnungszahl Einheiten  $\sqrt{\text{\AA}}$  als Maßstab des Anellierungseffektes zu verwenden.

Dieser Effekt beträgt beim 2.3;8.9-Dibenzanthanthren (X) im Vergleich zu Anthanthren (IX)  $10.95 \sqrt{\text{\AA}}$ . Die Differenz zwischen Anthanthren und 1.2;7.8-Dibenzanthanthren (Pyranthen) (XI) beträgt  $2.17 \sqrt{\text{\AA}}$ . Das neue 2.3;4.5-Dibenzanthanthren (V) besteht nun aus einer Kombination der beiden Anellierungseffekte, die aber hier nur mit je einem Ring und daher nur mit der Hälfte der vorgenannten Werte, also  $5.47 \sqrt{\text{\AA}} + 1.09 \sqrt{\text{\AA}} = 6.56 \sqrt{\text{\AA}}$  wirksam werden müssen. Das 2.3;4.5-Dibenzanthanthren (V) sollte daher bei  $5236 \text{\AA}$ , entsprechend  $72.36 \sqrt{\text{\AA}}$ , absorbieren. Tatsächlich liegt die 1. Bande bei  $5050 \text{\AA}$ . Die Differenz zwischen den gesuchten und den gefundenen Werten liegt nicht in einer Ungenauigkeit des Anellierungsverfahrens, sondern in dem Umstand, daß im Dibenzanthanthren V zwei Wasserstoffatome (durch Sternchen gekennzeichnet) sich in einem starken Maße überlappen und daher eine beträchtliche Verzerrung der Ringebene mit einhergehender Verminderung der Resonanz in dem Gefüge der  $\pi$ -Elektronen verursachen müssen. Derart hervorgerufene Violettverschiebungen sind durch H. Brockmann und Mitarbb.<sup>5)</sup> bekannt und betragen z. B. beim 6.7-Dimethyl-1.2;11.12-dibenzperylen (2.2'-Dimethyl-helianthren)  $210 \text{\AA}$  oder  $1.51 \sqrt{\text{\AA}}$ , im Vergleich zum nichtmethylierten Kohlenwasserstoff. In sehr guter Übereinstimmung damit beträgt die erwähnte Differenz zwischen den errechneten und den gefundenen Wellenlängen beim Dibenzanthanthren  $186 \text{\AA}$  oder  $1.30 \sqrt{\text{\AA}}$ .

In Abbild. 3 sind die Absorptionsspektren der beiden Fluoranthenderivate VI und VII wiedergegeben. Aus der langwelligeren Absorption der *p*- und



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des 4'.5-*o*-Phenylen-[naphtho-2'.3':3.4-pyrens] (VI) in Benzol, Maxima in  $\text{cm}^{-1}$  und  $\text{\AA}$ ,  $\log \epsilon$  in Klammern:

*p*, 20000, 5000 (4.28);  $\beta$ , 28240, 3540 (4.81), 29590, 3380 (4.60);  $\beta'$ , 32900, 3040 (4.74);  $\beta''$ , 37320, 2680 (4.72).

Absorptionsspektrum des 2.3;4.5-Dibenz-[1.12-*o*-phenylen]-anthanthrens (VII) in Benzol: *p*, 17210, 5810 (4.24), 18390, 5440 (4.23), 19920, 5020 (4.16);  $\beta$ , 26600, 3760 (4.71), 27860, 3590 (4.53);  $\beta'$ , 31640, 3160 (4.65);  $\beta''$ , 35580, 2810 (4.84).

<sup>5)</sup> H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, Liebigs Ann. Chem. **558**, 20 [1942].

$\beta$ -Banden von VII läßt sich diesem Kohlenwasserstoff ohne weiteres die höher kondensierte Anordnung der Ringe nach Formel VII zuteilen. Beide Fluoranthenderivate VI und VII stehen insbesondere durch die verschwommenen *p*-Banden dem 2,3;6,7-Dibenzfluoranthren<sup>6)</sup> nahe.

Das Dibenzanthanthren V wurde mit Selendioxyd in Nitrobenzol zum Dibenzanthanthren-chinon VIII oxydiert, das, wie erwartet, ein kräftiger Küpenfarbstoff ist. Es färbt aus violetter Küpe Baumwolle rot.

Der eine von uns (W. W.) ist dem British Council, London, für ein Stipendium zu Dank verpflichtet, das ihm ermöglichte, diese Arbeiten an der Chem. Abteilung der Universität Glasgow, Schottland, durchzuführen.

#### Beschreibung der Versuche

1'.4'-Diphenyl-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':3.4-pyren]-diol-(1'.4') (II): Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid, bereitet aus 12,5 g Brombenzol und 2 g Magnesium in Äther, werden nach Abdestillieren des Äthers und Zugabe von Benzol unter ständigem Rühren 6,7 g feinst gepulvertes 3.4-Phthalyl-pyren in Portionen zugegeben. Nachdem die unter Aufsieden verlaufende Hauptreaktion beendet ist, wird noch weitere 3 Stdn. rückgekocht, das braune Reaktionsprodukt durch verd. Essigsäure und Eis zerlegt, das ausgefallene Hauptprodukt abgesaugt und zur Entfernung des unumgesetzten Phthalylpyrens mehrmals mit alkalischer Natriumdithionitlösung ausgeküpft. Das auf diese Weise erhaltene Diol wurde aus Xylol in leicht gelblichen Kristallen vom Schmp. 302° (unkorr.) erhalten. Schmelze: gelb. Es löst sich in konz. Schwefelsäure in der Wärme violett. Ausb. 7,5 g (73% d. Th.).

$C_{30}H_{24}O_2$  (488,6) Ber. C 88,51 H 4,95 Gef. C 88,55 H 5,01

1'.4'-Diphenyl-[naphtho-2'.3':3.4-pyren] (III): 5 g des Diols II werden 1 Stde. mit 10 g Kaliumjodid in 100 ccm Eisessig rückgekocht. Während der Reduktion fällt das Diphenyl-naphthopyren langsam in orangegelben Kristallen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit kaltem Eisessig und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 3,7 g (92% d. Th.). Zur Reinigung wird der Kohlenwasserstoff bei  $10^{-3}$  Torr im  $CO_2$ -Strom sublimiert und aus Xylol umkristallisiert. Orangegelbe Würfel vom Schmp. 256–257° (unkorr., evak. Kap.), die sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe lösen. Die Benzol-Lösung ist gelb mit grüner Fluoreszenz.

$C_{30}H_{22}$  (454,5) Ber. C 95,12 H 4,88 Gef. C 94,98 H 5,07

Aluminiumchlorid-Schmelze von III: 3 g Diphenyl-naphthopyren III werden in eine Schmelze von 6 g Natriumchlorid und 30 g Aluminiumchlorid bei 150° unter Rühren eingetragen und 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Die sich sofort tiefviolett färbende Schmelze wird in verd. eisgekühlte Salzsäure gegossen, aufgeköcht, abgesaugt und zuerst mit heißem Wasser, dann mit verd. Ammoniak gewaschen. Es werden 2 g eines tiefbraunschwarzen Kondensationsproduktes erhalten, das an aktivem Aluminiumoxyd zunächst mit Petroläther, dann fortschreitend mit Benzol chromatographiert wird. Neben einem farblosen, schwach blau fluoreszierenden Vorlauf werden nacheinander folgende Hauptfraktionen erhalten:

[Naphtho-2'.3':3.4-pyren] (IV): Die erste Hauptfraktion ist gelb mit grüner Fluoreszenz. Durch Einengen der Lösung erhält man orangerote Blättchen, die nach Sublimation i. Vak. im  $CO_2$ -Strom und erneutem Umkristallisieren aus Benzol bei 272° (unkorr., evak. Kap.) schmelzen. Ausb. 50 mg. Das Naphthopyren löst sich in Benzol gelb mit grüner Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure zunächst braun, dann grün. Es stimmt in seinem Absorptionsspektrum und im Schmp. mit einer identischen, auf anderem Wege erhaltenen Probe überein.

<sup>6)</sup> E. Clar u. D. G. Stewart, J. chem. Soc. [London] 1952, 4783.

2.3;4.5-Dibenzanthanthren (V): Beim Einengen der zweiten orangegelben Fraktion werden rote Nadeln erhalten, die durch erneutes Sublimieren und Umkristallisieren wie üblich gereinigt werden. Das Dibenzanthanthren kristallisiert aus Xylol in langen, dunkelroten Nadeln, die bei 261° (unkorr., evak. Kap.) schmelzen und sich in kalter konz. Schwefelsäure blau mit roter Fluoreszenz, in warmer Schwefelsäure grün lösen. Ausb. 250 mg.

$C_{30}H_{16}$  (376.4) Ber. C 95.72 H 4.29 Gef. C 95.65 H 4.50

4'.5-*o*-Phenylen-[naphtho-2'.3':3.4-pyren] (VI): Als dritte Fraktion wird das *o*-Phenylen-naphthopyren in rotbraunen, filzigen Nadeln vom Schmp. 292-294° (unkorr., evak. Kap.) nach üblicher Reinigung durch Sublimieren i. Vak. und Umkristallisieren erhalten. Die Lösung in Benzol ist hellrotbraun mit orangegelber Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure schwach rotbraun. Ausb. 100 mg.

$C_{30}H_{16}$  (376.4) Ber. C 95.72 H 4.29 Gef. C 95.43 H 4.59

2.3;4.5-Dibenz-[1.12-*o*-phenylen]-anthanthren (VII): Dieser hochkondensierte Kohlenwasserstoff wird aus der vierten Fraktion nach Einengen der Lösung, mehrfachem Umkristallisieren und Sublimieren i. Vak. in tiefblauen, feinen Nadeln gewonnen. Schmp. 334° (unkorr., evak. Kap.). Die Lösung in Benzol ist purpurviolett mit orangeroter Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure blau mit orangefarbener Fluoreszenz. Ausb. 500 mg.

$C_{36}H_{18}$  (450.5) Ber. C 95.98 H 4.02 Gef. C 95.78 H 4.16

Dibenzanthanthren-chinon VIII: 0.085 g 2.3;4.5-Dibenzanthanthren(V) werden mit 0.060 g Selenioxyd in 15 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Die tiefrote Lösung schlägt alsbald nach Violett um. Nach 30 Min. wird erkaltend gelassen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Rückstand bei  $10^{-2}$  Torr sublimiert. Bei etwa 150° sublimiert das Selen ab, dann, bei etwa 300°, das Chinon in violetten Nadeln, die, aus Nitrobenzol umkristallisiert, in evak. Kapillare ab 320° sublimieren ohne zu schmelzen. Die Lösung in Nitrobenzol ist leuchtend violettrot, die Küpe violett und die Lösung in konz. Schwefelsäure grün.

$C_{30}H_{14}O_2$  (406.4) Ber. C 88.67 H 3.47 Gef. C 88.59 H 3.62