

HANS REIMLINGER und ANDRE VAN OVERSTRAETEN

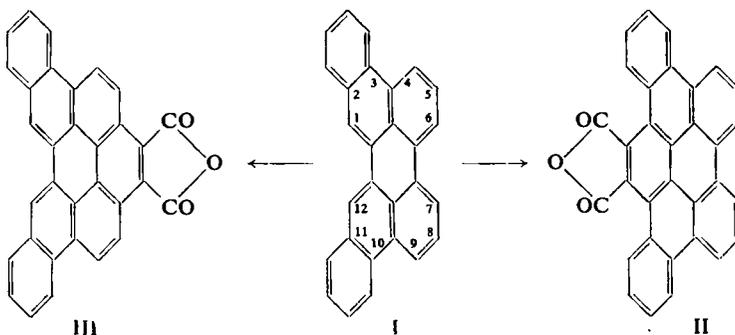
Über die Darstellung von 1.12;2.3;10.11-Tribenzo-perylen und 1.12;4.5;8.9-Tribenzo-perylen

Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates Brüssel
(Eingegangen am 1. Juli 1958)

Bei der Reaktion von 2.3;10.11-Dibenzo-perylen (I) mit Maleinsäureanhydrid wird ausschließlich das 1.12;2.3;10.11-Tribenzo-perylen-dicarbon säureanhydrid (II) gebildet, bei dessen Decarboxylierung das 1.12;2.3;10.11-Tribenzo-perylen (XIII) entsteht. Dessen Struktur wurde durch eine unabhängige weitere Synthese bewiesen. Desgleichen wurde das isomere 1.12;4.5;8.9-Tribenzo-perylen (X) synthetisiert.

Eine kürzlich von E. CLAR und M. ZANDER¹⁾ erschienene Mitteilung über das 1.12;2.3;10.11-Tribenzo-perylen veranlaßt uns zur Veröffentlichung von bereits vor längerer Zeit in unserem Institut durchgeführten Arbeiten.

Wie E. CLAR erhielten auch wir bei der Umsetzung von 2.3;10.11-Dibenzo-perylen (I) mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol ein braunrotes Dicarbon säureanhydrid, das sich in warmem, methanol. Alkali löste und für welches die Strukturen II und III, oder ein Gemisch beider, in Erwägung gezogen wurden.



Daß keine doppelte Kondensation, wie etwa im Falle des Bisanthens²⁾, stattgefunden hatte, ging aus dem Analysenresultat des bei der Decarboxylierung anfallenden Kohlenwasserstoffes hervor. Das so erhaltene Tribenzo-perylen ist eine blaßgelbe Substanz vom Schmp. 382°³⁾, deren Lichtabsorption gegenüber dem 2.3;10.11-Dibenzo-perylen nach kürzeren Wellen verschoben ist. Tribenzo-perylen reagiert nicht mit einem zweiten Mol. Maleinsäureanhydrid und löst sich nicht in kalter, konz. Schwefelsäure. Aus diesen Tatsachen leitet E. CLAR die Konstitution eines sog. kondensierten Quinquephenyls oder des 1.12;2.3;10.11-Tribenzo-perylens (XIII) ab.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1958, 1861.

²⁾ E. CLAR, Nature [London] 161, 238 [1948]; Chem. Ber. 82, 55 [1949].

³⁾ Nach E. CLAR¹⁾ Schmp. 388–389°.

Da bei der vorstehend beschriebenen Reaktion die Bildung eines Gemisches beider Tribenzo-perylene nicht von vornherein auszuschließen war, synthetisierten wir zum eindeutigen Strukturbeweis den Kohlenwasserstoff XIII und ebenfalls das isomere 1.12;4.5;8.9-Tribenzo-perylen (X) auf anderem Wege.

SYNTHESE DES 1.12; 4.5; 8.9-TRIBENZO-PERYLENS (X)

Methyl-naphthyl-(1)-keton wurde über das Brommethyl-Derivat⁴⁾ in γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure übergeführt⁵⁾. Eine direkte Synthese aus Naphthalin, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid ergibt das schwer trennbare α - β -Isomerengemisch⁶⁾. In Gegenwart von wasserfreier Flußsäure wurde die γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure in über 80-proz. Ausbeute zum 8-Tetanthrenon (IV) cyclisiert⁷⁾. Bei dieser Reaktion trat als Nebenprodukt in geringer Menge eine farblose Substanz vom Schmp. 291–292° von gleicher Bruttozusammensetzung auf; der hohe Schmp.⁸⁾ sowie das UV-Spektrum sprechen gegen einen möglichen *peri*-Ringschluß am Naphthalinkern zum Homo-*peri*-naphthanon. Es ist eher anzunehmen, daß eine Kondensation des 8-Tetanthrenons mit einem Mol. γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure stattgefunden hat. Eingehende Untersuchungen dieser Verbindung stehen noch aus.

Das 8-Tetanthrenon (IV) wird mit amalgamiertem Aluminium in Äthanol zum Pinakon V reduziert, wie für α -Tetralon beschrieben⁹⁾. Das Pinakon V spaltet in Gegenwart von Säuren leicht Wasser ab zu 3.4.3'.4'-Tetrahydro-biphenanthryl-(1.1') (VI), welches als Dien-Komponente Maleinsäureanhydrid addiert. Das Anlagerungsprodukt VII wird schon in der Kälte in Gegenwart äquimolekularer Mengen Brom zu VIII aromatisiert, welches in Gegenwart von basischem Kupfercarbonat in Chinolin zum farblosen Kohlenwasserstoff IX decarboxyliert wird. Das Infrarotspektrum des farblosen Kohlenwasserstoffs zeigt im Bereich von 3.4–3.6 μ deutlich eine Absorption, die den aliphatischen CH₂-Frequenzen zuzuordnen ist. Bei der Behandlung dieses teilhydrierten Aromaten mit einer Schmelze von Aluminiumchlorid/Natriumchlorid bei ungefähr 135° tritt Aromatisierung und Ringschluß zum Tribenzo-perylen X ein.

Bei allen Versuchen, den siebenkernigen Kohlenwasserstoff mittels Katalysatoren zu Dinaphtho-phenanthren zu dehydrieren, erfolgt gleichzeitig Cyclisierung zum Tribenzo-perylen.

Das Kalottenmodell verrät in IX eine Spannung, verursacht durch die sterische Hinderung der beiden Wasserstoffatome in den Naphthalin-Teilen des Moleküls¹⁰⁾. Bei einer Dehydrierung zum Dinaphtho-phenanthren erfährt diese Spannung mit dem Anstreben der Koplanarität eine weitere Steigerung; sie wird erst gelöst beim Übergang zu X, was zu dessen Bildungstendenz beitragen dürfte. Auch die Palladium-Dehydrierung von VIII unmittelbar zu X findet hier eine Erklärung¹¹⁾.

4) C. B. RADCLIFF und W. F. SHORT, J. chem. Soc. [London] 1931, 2293.

5) F. KROLLPFEIFFER und W. SCHÄFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 629 [1923]; 62, 656 [1929].

6) M. GIUA, Rend. Soc. chim. ital. 9, 239 [1912]; Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2115 [1914]; W. BORSCHKE und H. SAUERNHEIMER, ebenda 47, 1645 [1914].

7) H. ADKINS, Privatmitteil.; Org. Reactions Vol. II, 160.

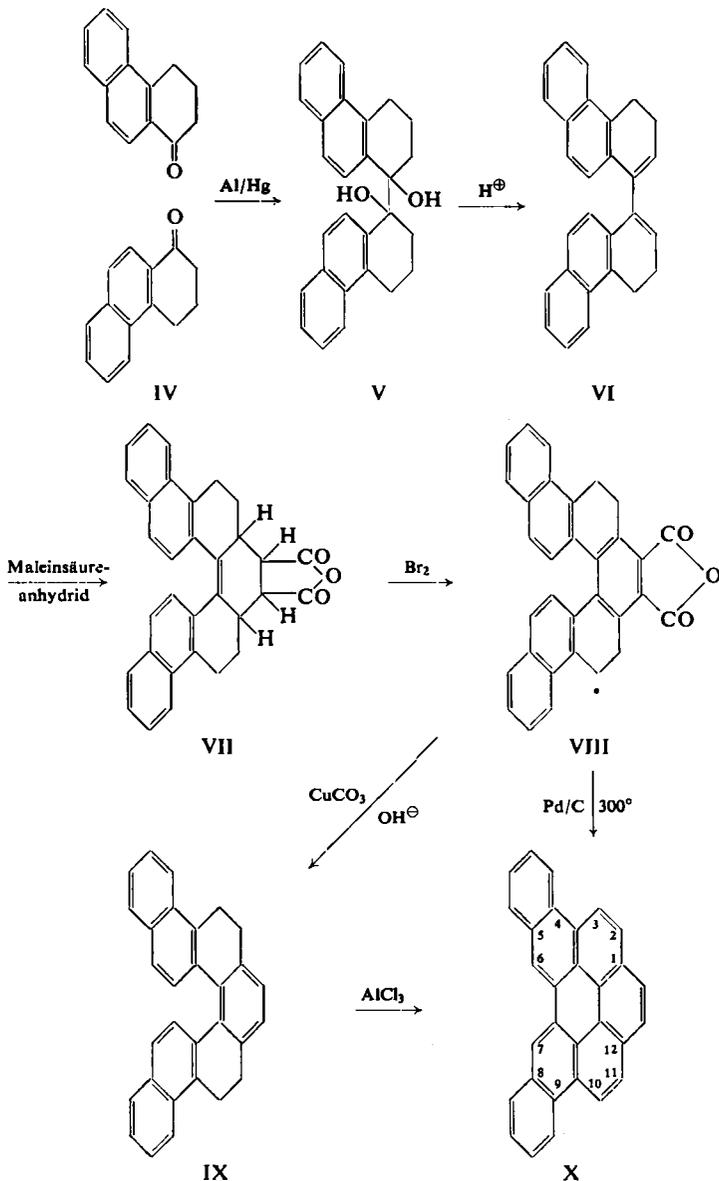
8) Der Schmp. des 4-Methoxy-homo-*peri*-naphthanons-(7) liegt bei 88–89°; G. A. R. KON und H. R. SOPER, J. chem. Soc. [London] 1939, 790.

9) A. SCHROETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 716 [1925]; H. A. WEIDLICH, ebenda 71, 1203 [1938].

10) Erst bei Entfernung dieser beiden H-Atome unter Ringschluß läßt sich ein Stuart-Briegleb-Kalottenmodell zusammensetzen.

11) Ein Dehydrierungsversuch mit Hilfe von Bromsuccinimid wird in einer späteren Arbeit vorgenommen werden.

Das 1.12;4.5;8.9-Tribenzo-perylen (X) ist eine blaßgelbe Substanz vom Schmp. 371–372°, in deren Infrarotspektrum die Banden im Bereich der aliphatischen CH-Streckschwingungen verschwunden sind. Es ist deutlich verschieden von demjenigen

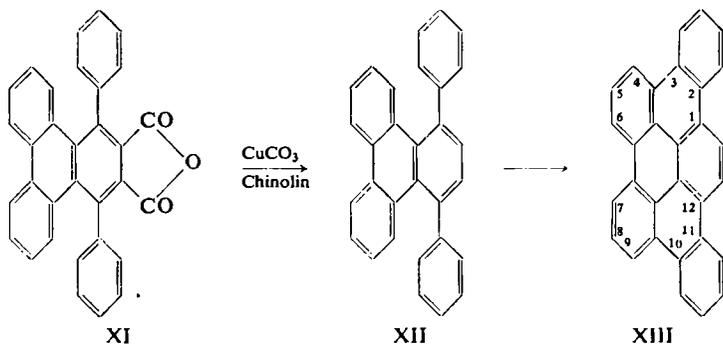


des Tribenzo-perylens, welches auf dem Wege über das Dibenzoperylene dargestellt wurde. Insbesondere in den CH-Wagging-Schwingungen der IR-Spektren unterscheiden sich die Isomeren.

Im decarboxylierten Reaktionsprodukt aus Dibenzoperylen mit Maleinsäureanhydrid kann daher das 1.12;4.5;8.9-Tribenzoperylen nur in Mengen unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze vorliegen. Das einzige isolierbare Reaktionsprodukt schien also das 1.12;2.3;10.11-Tribenzoperylen zu sein, für dessen Synthese folgender Weg beschritten wurde.

SYNTHESE DES 1.12;2.3;10.11-TRIBENZO-PERYLENS (XIII)

Durch Kondensation von Phencyclon mit Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol entstand das 1.4-Diphenyl-triphenylen-dicarbon säure-(2.3)-anhydrid (XI) in 70-proz. Ausbeute¹²⁾. Dieses Anhydrid wurde mit basischem Kupfercarbonat in Chinolin in 63-proz. Ausbeute zum 1.4-Diphenyl-triphenylen (XII) decarboxyliert. Das farblose XII vermochten wir nach mehreren Versuchen in einer Schmelze von Aluminiumchlorid/Natriumchlorid bei ungefähr 125° in 21-proz. Ausbeute zum Tribenzoperylen XIII zu cyclisieren. Das so erhaltene Tribenzoperylen XIII stimmt in Schmp., Farbe und Infrarotspektrum mit dem bei der Maleinsäureanhydrid-Synthese erhaltenen Produkt vollkommen überein.



Es gelang uns nicht, aus dem Rohprodukt das bei der Cyclisierungsreaktion ebenfalls zu erwartende Phenyl-dibenzo-pyren zu isolieren.

Dieser Strukturbeweis zeigt gleichzeitig den orientierenden Einfluß auf, den die beiden in Stellung 2.3 und 10.11 anellierte Benzolkerne im Perylen-System auf die Addition von Maleinsäureanhydrid ausüben. Ob der Anellierungseffekt dabei die einzig entscheidende Rolle spielt, mag dahingestellt bleiben. Da über den Mechanismus der Maleinsäureanhydrid-Addition an kondensierte Aromaten vom Typ des Perylens praktisch noch keine Untersuchungen vorliegen, kann eine Diskussion des oben erwähnten Orientierungseffektes erst nach Vorliegen eines größeren experimentellen Materials fruchtbar werden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Herrn Generaldirektor Dr. R. H. GILLETTE sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹²⁾ W. DILTNEY und Mitarbb., J. prakt. Chem. 148, 53 [1937].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1.12;4.5;8.9-Tribenzo-perylen (X)

8-Tetanthrenon (IV): In einen Polyäthylenbecher von 350 ccm Inhalt gab man zu 80.9 g feingepulverter γ -[Naphthyl-(1)]-buttersäure⁵⁾ tropfenweise wasserfreie Flußsäure, bis ein Gesamtvolumen von 250 ccm erreicht war. Um eine vorzeitige Verdampfung der Flußsäure zu verhindern, wurde ein zweiter Becher übergestülpt. Nach 24stdg. Einwirkungsdauer ließ man die Flußsäure an der Luft und zum Schluß durch 5stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade verdampfen. Zur Beseitigung der letzten Spuren wurde Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und anschließend mit Benzol extrahiert. Man wusch die Benzollösung neutral, trocknete über Calciumchlorid und destillierte das Benzol ab. Der gelbgefärbte Rückstand wurde mehrmals unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol umkristallisiert. Beim Versuch, die Gesamtmenge des Rohproduktes aus Methanol umzukristallisieren, fiel eine geringe Menge einer schwerlöslichen Fraktion an, die abgetrennt wurde. Der Schmp. 96° unseres Präparates stimmte mit dem von A. SCHROETER⁹⁾ gefundenen überein. Ausb. 81 % d. Th.

Die Reinigung des schwerlöslichen Produktes erfolgte durch Umkristallisation aus einer großen Menge Methanol (1 g in 500 ccm), wobei man ein farbloses Produkt vom Schmp. 291–292° erhielt. Ausb. 2.3 g.

$C_{28}H_{24}O_2$ (392.5) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 85.47 H 5.66

3.4.3'.4'-Tetrahydro-biphenanthryl-(1.1') (VI): Der Lösung von 10.3 g IV in 65 ccm absol. Äthanol und 37 ccm absol. Benzol setzte man 2.3 g vorher mit Äther entfettete Aluminium-Lamellen und 110 mg Quecksilberchlorid zu. Die Mischung erhitzte man 3 Tage unter Rückfluß, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelte. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert, Kolbeninhalt und unlöslicher Rückstand mit Benzol nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand erwies sich nach Umkristallisation aus Äthanol als identisch mit dem abfiltrierten Produkt. Schmp. des Pinakons 222–223°.

Die Hauptmenge des Pinakons gab man ohne weitere Reinigung zu 3000 ccm Eisessig und erhitzte das Gemisch unter Rückfluß bis zur vollständigen Lösung. Man filtrierte die Lösung noch heiß und dampfte bis zur Hälfte des Volumens ein. In Gegenwart von Tierkohle wurde dann die konz. Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht und anschließend heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisierte VI in farblosen Nadeln vom Schmp. 229.5–231° aus. Ausb. 46 % d. Th. (bez. auf IV).

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.71, 93.87 H 5.96, 5.96

1.2.7.8-Tetrahydro-[dinaphtho-1'.2':3.4; 2''.1'':5.6-phenanthren]-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (VIII): In 25 ccm Nitrobenzol wurden 956 mg VI und 1.3 g Maleinsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben und der braunschwarz gefärbte, feste Rückstand 2 Stdn. bei 100° getrocknet. Das Rohprodukt wurde so lange mit kaltem Eisessig gewaschen, bis dieser farblos erschien, und der unlösliche Rückstand aus Eisessig in Gegenwart von Tierkohle mehrmals umkristallisiert. Dabei erhielt man das Produkt in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 281–283°. Ausb. 52 % d. Th. Das Anhydrid löst sich in äthanol. Kalilauge mit violetter Fluoreszenz.

Zur Dehydrierung des neu hinzugetretenen Ringes wurde der Lösung von 2.39 g der Substanz in 50 ccm Chloroform bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.69 g Brom in 10 ccm

*) Die Elementaranalysen wurden von Herrn GEYER und Fräulein GRAF in unserem Institut ausgeführt.

Eisessig zugefügt. Nach 1 Stde. war die Lösung beinahe entfärbt. Nach kurzem Schütteln mit Quecksilber wurde dekantiert und ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert. In der Kälte kristallisierte eine gelbe Substanz, die abfiltriert und ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde. Ausb. 2.08 g.

1.2.7.8-Tetrahydro-[dinaphtho-1'.2':3.4; 2''.1'':5.6-phenanthren] (IX): Zu 15 ccm Chinolin gab man 437 mg VIII und 1 g basisches Kupfercarbonat. Nach 2stdg. Rückflußkochen der Mischung ließ man abkühlen, gab 500 ccm Äther zu und filtrierte ab. Die Lösung wurde mit 2*n* HCl ausgeschüttelt, mit Wasser neutralisiert und getrocknet. Der Ätherrückstand wog 378 mg. Er wurde mehrmals aus einer großen Menge Ligroin umkristallisiert. Farblose Substanz; Schmp. 319.5–320.5°.

$C_{30}H_{22}$ (382.5) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 93.91 H 5.85

1.12; 4.5; 8.9-Tribenzo-perylen (X)

a) *Aus IX*: 95 mg IX wurden mit 97 mg Natriumchlorid und 862 mg Aluminiumchlorid fein zerrieben und 2 Stdn. unter Rühren auf 130° erhitzt. Die Mischung bildete bei dieser Temperatur eine dunkel gefärbte Paste, die nach dem Abkühlen fest wurde. Die nach der üblichen Aufarbeitung zurückbleibende organische Substanz war schwarz-braun gefärbt. Sie wurde in benzolischer Lösung 2mal über Aluminiumoxyd („WOELM“, neutral Akt.-St. I) chromatographiert. Die Benzollösung zeigte blaue Fluoreszenz. Beim Einengen der Lösung kristallisierten 9 mg dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 371–372° aus.

b) *aus VIII*: Eine Mischung von 886 mg VIII und 659 mg 40-proz. Palladium auf Tierkohle wurde in einem Salzbad 2½ Stdn. auf 320° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit heißem Benzol extrahiert und die gelb-orangefarbene Lösung, wie vorstehend beschrieben, chromatographiert. Beim Einengen der Benzollösung wurde X in dünnen, gelben Nadeln erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. mit der aus IX erhaltenen Substanz 371–372°. Die IR-Spektren der nach a) und b) erhaltenen Präparate sind identisch und zeigen starke Banden bei 11.34, 11.85 und 13.48 μ . Die Löslichkeit der Substanz ist sehr gering. 1 g löst sich in 1 l Benzol beim Sdp.

$C_{30}H_{16}$ (376.5) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.75 H 4.43

1.12; 2.3; 10.11-Tribenzo-perylen (XIII)

1.4-Diphenyl-triphenylen (XII): Man kochte 1.02 g *1.4-Diphenyl-triphenylen-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid*¹²⁾ (XI) in Gegenwart von 2 g basischem Kupfercarbonat in 50 ccm Chinolin 20 Stdn. unter Rückfluß und arbeitete wie bei IX beschrieben auf. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man das Rohprodukt, welches mit äthanol. Kalilauge 1½ Stdn. ausgekocht wurde. Der ungelöste Anteil wurde abfiltriert und in Gegenwart von Tierkohle aus Petroläther (Sdp. 80–100°) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 222–223°. Ausb. 63 % d. Th.

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.49 H 5.49

1.12; 2.3; 10.11-Tribenzo-perylen (XIII): Man erhitzte ein fein zerriebenes Gemisch von 488 mg XII, 500 mg Natriumchlorid und 5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid 3 Stdn. auf 120–130°. Nach Abtrennung der anorganischen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurde das Rohprodukt mit Benzol ausgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die benzolische Lösung wurde sofort über Aluminiumoxyd („WOELM“, neutral, Akt.-St. I) chromatographiert. Man erhielt 3 Fraktionen: Die 1. Fraktion hinterließ beim Eindampfen eine farblose Substanz, deren Menge für weitere Untersuchungen zu gering war. Die 2. Fraktion, eine schwach gelbe, fluoreszierende Benzollösung, lieferte ein Produkt, das noch 2mal aus Benzol umkristallisiert wurde: blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 380°. Der Misch-Schmp. mit der aus

Tribenzo-perylen-dicarbonsäureanhydrid (II)¹⁾ erhaltenen Substanz war ohne Depression. Ausb. 21 % d. Th. Die Substanz zeigt im festen Zustand eine stark gelb-grüne Fluoreszenz. Typische IR-Banden liegen bei 12.55 und 13.41 μ .

$C_{30}H_{16}$ (376.5) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.47 H 4.47

Die 3. Fraktion bestand aus einem dunkelbraunen, teerartigen Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde.

FERDINAND BOHLMANN

Lupinen-Alkaloide, VIII¹⁾

Zur Konfigurationsbestimmung von Chinolizidin-Derivaten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 29. April 1958)

Es wird eine charakteristische Bandengruppe im IR-Spektrum beschrieben, die in Piperidinderivaten nur dann auftritt, wenn mindestens zwei nachbarständige axiale C—H-Bindungen in *trans*-Stellung zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff stehen. Dies ist z. B. in *trans*-Chinolizidin-Ringen der Fall, aber nicht, wenn, durch Konstitution und Konfiguration eines Moleküls bedingt, ein *cis*-Chinolizidin-Ringsystem vorliegt. Durch Synthese deuterierter Basen läßt sich die fragliche Bandengruppe eindeutig zuordnen.

Wenn man die IR-Spektren einfacher Amine betrachtet, so erkennt man im allgemeinen eine deutliche Bande bei ca. 2800 cm^{-1} . Diese Bande ist zweifellos einer C—H-Valenzschwingung zuzuordnen, die jedoch in irgendeinem Zusammenhang mit der Nachbarstellung des Stickstoffs stehen muß. Ähnliche Verhältnisse findet man bei Äthergruppierungen²⁾.

Bei unseren synthetischen Arbeiten in der Reihe der Spartein-Derivate³⁾ haben wir nun die Beobachtung gemacht, daß bei diesen Basen, die sich alle vom Chinolizidin ableiten, eine Bandengruppe im Bereich von 2800—2700 cm^{-1} auftritt, jedoch nur dann, wenn ein *trans*-Chinolizidin-Ring ohne Lactamgruppe vorliegt. Um die Brauchbarkeit dieser Banden für Konfigurationsbestimmungen derartiger Verbindungen zu prüfen, haben wir die IR-Spektren einer größeren Anzahl geeigneter Basen gemessen. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, haben sich die Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten dieser charakteristischen Bandengruppe vollauf bestätigt. Jede Verbindung, die einen *trans*-Chinolizidin-Ring ohne Lactamgruppierung enthält, zeigt die Bandengruppe

¹⁾ a) VII. Mitteil.: F. BOHLMANN, W. WEISE und D. RAHTZ, *Angew. Chem.* **69**, 642 [1957].
b) VI. Mitteil.: F. BOHLMANN, *Angew. Chem.* **69**, 641 [1957].

²⁾ H. HENBEST, G. MEAKINS, B. NICHOLLS und A. WAGLAND, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1462.

³⁾ F. BOHLMANN, W. WEISE, H. SANDER, H. HANKE und E. WINTERFELDT, *Chem. Ber.* **90**, 653 [1957].