

KARL FRIEDRICH LANG und MAXIMILIAN ZANDER

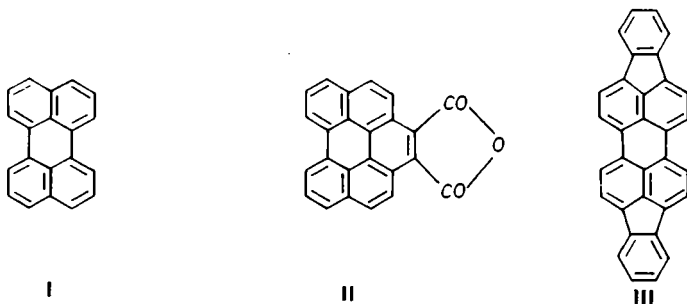
1.16-Benzperiflanthen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 16. August 1961)

Periflanthen (III) reagiert mit siedendem Maleinsäure-anhydrid und Chloranil unter Bildung des Anhydrids IV, das bei der Decarboxylierung 1.16-Benzperiflanthen (V) gibt.

E. CLARS „benzogene“ Dien-Synthese¹⁾ besteht in der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe unter Ausbildung eines neuen Benzolrings. Die primär entstehenden, meist nicht isolierbaren Diels-Alder-Addukte werden von einem gleichzeitig anwesenden Dehydrierungsmittel zur vollaromatischen Verbindung dehydriert. Als Dehydrierungsmittel kann siedendes Nitrobenzol verwendet werden, am wirksamsten ist jedoch Chloranil. Das bekannteste Beispiel für diese Reaktion ist die Umsetzung von Perylen (I) zu Benzperylen-dicarbonsäureanhydrid (II), die mit nahezu quantitativer Ausbeute geht.



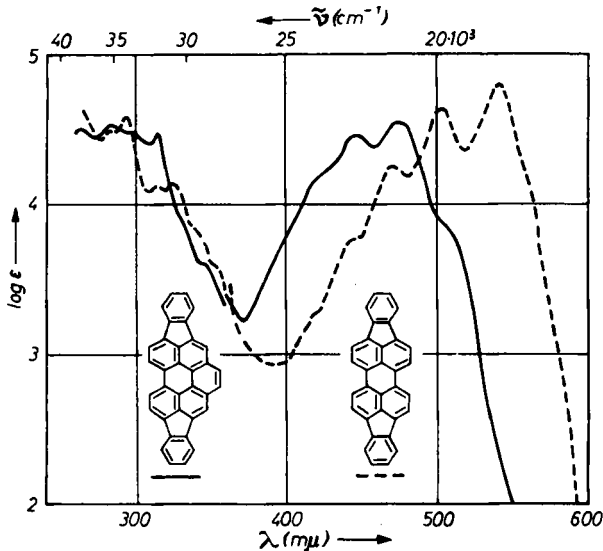
Auch Periflanthen²⁾ (III) kann als ein Perylenderivat aufgefaßt werden, und zwar als ein Di-*o*-phenylen-perylen. Da Fluoranthen nicht mit Maleinsäure-anhydrid reagiert, kommen nur die Stellungen³⁾ 1.16 und 8.9 für eine Reaktion in Frage. Wie gefunden wurde, reagiert Periflanthen als Perylenderivat und gibt in guter Ausbeute 1.16-Benzperiflanthen-dicarbonsäure-(1'.2')-anhydrid (IV). Die Decarboxylierung des Anhydrids IV mit Natronkalk liefert 1.16-Benzperiflanthen (V). In der Abbildung

¹⁾ E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 846 [1932]; ebenda **69**, 1686 [1936]; Nature [London] **161**, 238 [1948]; Chem. Ber. **82**, 46 [1949]; E. CLAR und O. KÜHN, Liebigs Ann. Chem. **601**, 181 [1956]; E. CLAR, W. KELLY, J. M. ROBERTSON und M. G. ROSSMANN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3878; I. M. AITKEN und D. H. REID, ebenda **1956**, 3487; E. CLAR und M. ZANDER, ebenda **1957**, 4616; ebenda **1958**, 1861; H. REIMLINGER und A. V. OVERSTRAETEN, Chem. Ber. **91**, 2151 [1958]; E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, Tetrahedron [London] **1959**, 358; E. CLAR, G. S. FELL, C. T. IRONSIDE und A. BALSILLIE, ebenda **1960**, 26; K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. **93**, 303 [1960].

²⁾ J. v. BRAUN und G. MANZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1603 [1937].

³⁾ Bezifferung des Periflanthens wie bei E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, S. 421, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.

sind die UV-Absorptionsspektren von Periflanthen und Benzperiflanthen wiedergegeben. Die p -Banden des Periflanthens werden bei der Anellierung stark nach Violett verschoben, während die β -Banden eine Rot-Verschiebung erfahren. Die Verhältnisse sind vollkommen analog denen beim Perylen und Benzperylen. Unterschiedlich ist



Absorptionsspektren

Periflanthen (III) in Trichlorbenzol (---):

(Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern)

p : 540 (4.80), 503 (4.63), 471 (4.25), 440 (3.76), 325 (4.13), 315 (4.12);

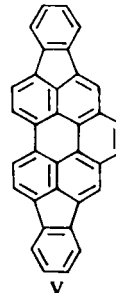
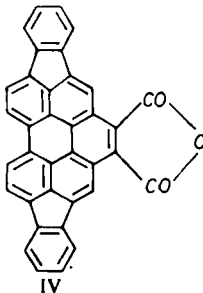
β : 294 (4.60), 282 (4.50) (ab 360 $m\mu$ in Dioxan)

1.16-Benzperiflanthen (V) in Trichlorbenzol (—):

\sim 510 (3.80); p : 475 (4.56), 445 (4.45); β : 315 (4.47), 296 (4.50), 284 (4.54)

(ab 360 $m\mu$ in Dioxan)

hingegen das Verhalten des 1.16-Benzperiflanthens (V) gegen einen weiteren Versuch, es mit Maleinsäure-anhydrid und Chloranil zur Reaktion zu bringen. Wenn überhaupt, findet dabei nur bei sehr langer Reaktionszeit spurenweise eine



weitere Anellierung statt, die jedoch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Hingegen reagiert unter den gleichen Bedingungen 1.12-Benzperylen mit guter Aus-

beute unter Bildung von Coronen-dicarbonsäureanhydrid¹⁾. Anscheinend haben die beiden Phenylenkomplexe im Benzperiflanthen den zentralen Benzperylenkomplex so weit in seiner Feinstruktur verändert, daß eine weitere Dien-Synthese nicht mehr stattfinden kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

1.16-Benzperiflanthen-dicarbonsäure-(1'.2')-anhydrid (IV): 5 g *Periflanthen*²⁾ (III) und 15 g Chloranil werden in 150 g *Maleinsäure-anhydrid* 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die heiße Reaktionslösung wird mit 200 ccm Nitrobenzol verdünnt, das Dicarbonsäureanhydrid (5.5 g = 89% d. Th.) bei ca. 80° abgesaugt, gut mit Benzol und Äther gewaschen und in siedendem Pyren gelöst. Die Lösung wird mit nahezu siedendem α -Methylnaphthalin versetzt und noch heiß abgesaugt. Das *Dicarbonsäureanhydrid IV* kristallisiert in rotbraunen Nadeln, die sich ab $\sim 450^\circ$ zu zersetzen beginnen, unlöslich in konz. Schwefelsäure. Charakteristische IR-Banden (KBr): 1832, 1764/cm ($\omega\text{C=O}$); 898, 882, 840, 809, 770, 764, 750/cm ($\gamma\text{-CH}$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (494.5) Ber. C 87.44 H 2.85 Gef. C 87.30 H 2.85

1.16-Benzperiflanthen (V): 5 g *IV* werden mit 20 g Natronkalk gut verrieben und die Mischung 45 Min. auf 360–380° im Stickstoffstrom erhitzt. Anschließend wird der Kohlenwasserstoff bei ca. 550°/0.2 Torr absublimiert (0.83 g = 19% d. Th.) und einige Male aus Trichlorbenzol (Aktivkohle) und α -Methylnaphthalin umkristallisiert. Der *Kohlenwasserstoff V* kristallisiert in langen roten Nadeln, die bei 441–442° schmelzen und sich nicht in konz. Schwefelsäure lösen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 896, 820, 801, 751, 740/cm ($\gamma\text{-CH}$).

$\text{C}_{34}\text{H}_{16}$ (424.5) Ber. C 96.20 H 3.88 Gef. C 96.16 H 3.80

Zehnstündiges Kochen von V mit Chloranil in Maleinsäure-anhydrid gab nur sehr wenig alkalilösliche Substanz, aus der durch Decarboxylierung kein reiner Kohlenwasserstoff erhalten werden konnte.

*) Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. — Alle Schmp. sind unkorrt. und in evak. Kapillaren genommen.