

R. KEMALETTIN ERÜNLÜ \*)

## Synthesen von Benzo-naphtho-phenalenen \*\*) und Benzo-naphtho-pyrenen

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 17. August 1964)

9-[ $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthoyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren geben bei der Pyrolyse mit Kupferpulver 7.8-Benzo-naphtho[1'''.2''': 2.3]phenalen (II) bzw. 7.8-Benzo-naphtho[2'''.1''': 2.3]phenalen (VII). Aus den beiden Kohlenwasserstoffen kann über die Maleinsäureanhydridaddukte VIII und V dasselbe 1.2-Benzo-naphtho[1'''.2''': 6.7]pyren (IX) erhalten werden. Die Pyrolyse von 9-[ $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthoyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen führt zu 2.3-Benzo-naphtho-[1'''.2''': 5.6]phenalen (XIII) und II bzw. 2.3-Benzo-naphtho[2'''.1''': 5.6]phenalen (XX). Im letzteren Falle werden außerdem noch 1.2; 5.6-Dibenzo-anthracen, 1.2-Benzo-tetracen und die Kohlenwasserstoffe II, VII und XIII nachgewiesen. Aus XIII wird über XIV das 1.2-Benzo-naphtho[1'''.2''': 4.5]pyren (XV) erhalten.

Die Pyrolyse von 9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren und 9-Benzoyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen wurde bereits von E. CLAR<sup>1)</sup> durchgeführt. Sie ergab im ersteren Falle nur 2.3;7.8-Dibenzo-phenalen („1.9;2.3-Dibenzanthren“), während im zweiten Falle neben dem erwarteten 2.3;5.6-Dibenzo-phenalen („Naphtho-[1'.3';1.9]-anthren“) durch Umlagerung auch das 2.3;7.8-Dibenzo-phenalen erhalten wurde. Überträgt man diese Reaktion auf die Naphthoyl-Derivate des Octahydrophenanthrens bzw. Octahydroanthracens, so sind zusätzliche Komplikationen durch Umlagerung des Naphthylrestes zu erwarten. Dies hat sich bestätigt.

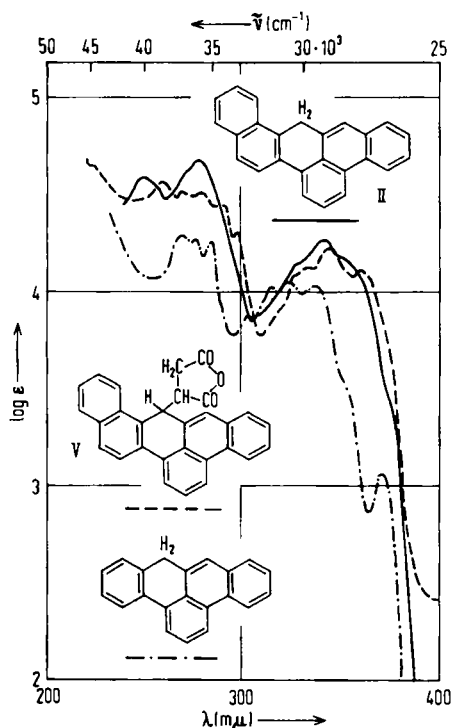
Durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthoylchlorid auf 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren wurde das Keton I erhalten. Wird dieses unter Zusatz von Kupferpulver bei 400° pyrolysiert, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff das Benzo-naphtho-phenalen II. In diesem Kohlenwasserstoff kann die CH<sub>2</sub>-Gruppe nicht endgültig festgelegt werden. Immerhin zeigt ein Vergleich seines Absorptionsspektrums (Abbild. 1) mit dem des 2.3;7.8-Dibenzo-phenalens von CLAR<sup>1)</sup>, daß die beiden Kohlenwasserstoffe sehr nahe verwandt sind. Wie das letztere reagiert auch II leicht mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Bernsteinsäureanhydrides V. Dessen Absorptionsspektrum (Abbild. 1) steht dem des Kohlenwasserstoffs II sehr nahe. Beim Verschmelzen mit Natriumchlorid und Zinkchlorid entsteht aus dem Anhydrid V das 1.2-Benzo-naphtho[1'''.2''':6.7]pyren (IX). Dessen Spektrum (Abbild. 2) ist ver-

\*) Aus der geplanten Dissertation, R.K.E., Universität Istanbul.

\*\*) Die Bezeichnung „Phenalen“ für die Grundverbindung entstammt dem Ringindex, Nr. 3620. Im angelsächsischen Schrifttum ist auch die Bezeichnung „Perinaphthen“ üblich (siehe E. CLAR, „Polycyclic Hydrocarbons“, Vol. I, S. 9, Academic Press, London—New York und Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1964.

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 609 [1943].

wandt mit dem des 1.2-Benzo-phenanthreno[9".10":6.7]pyrens von A. D. CAMPBELL<sup>2)</sup> und dem des Phenanthreno[9".10':1.2]pyrens von E. CLAR und J. F. STEPHEN<sup>3)</sup>. Die Konstitution wird auch noch durch die weiter unten folgende Synthese gestützt.



Abbild. 1. Absorptionsspektren  
7.8-Benzo-naphtho[1''':2'':2.3]phenalen (II)  
in Heptan (—)  
(Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$   
in Klammern),  $p$ : 356 (4.10), 343 (4.26);  
 $\beta$ : 278 (4.68), 250 (4.60).  
7.8-Benzo-naphtho[1''':2'':2.3]phenalenyl-  
(1)-bernsteinsäureanhydrid (V)  
(als K-Salz der freien Säure in 50-proz.  
Äthanol) (---),  
 $p$ : 363 (4.11), 346 (4.22), 330 (4.10);  $\beta$ : 298  
(4.30), 292 (4.44), 280 (4.52), 270 (4.52),  
260 (4.57).  
2.3;7.8-Dibenzo-phenalen  
in Äthanol (- · - ·),  
 $\alpha$ : 372 (3.06);  $p$ : 339 (4.03), 327 (4.05), 315  
(4.02), 302 (3.87);  $\beta$ : 285 (4.26),  
276 (4.28), 269 (4.29)

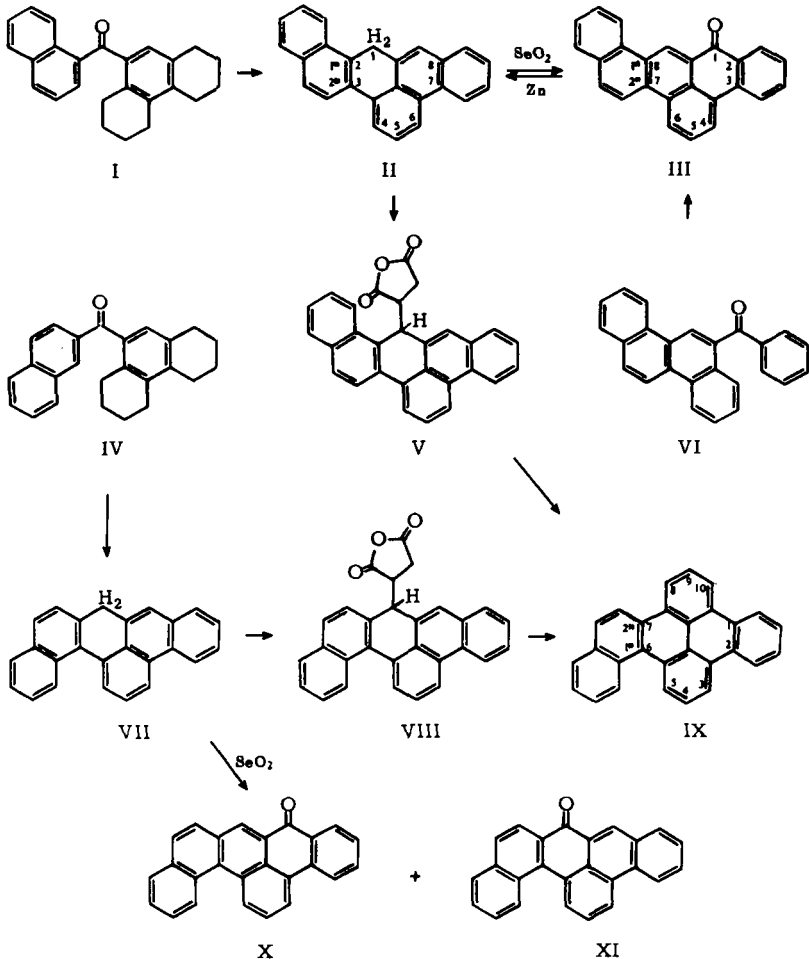
Benzo-naphtho-phenalen II wird mit Seldioxyd in Eisessig zu 2.3-Benzo-naphtho[2''':1'':7.8]phenalenon-(1) (III) oxydiert (Abbild. 4). Dasselbe Benzanthron-Derivat läßt sich durch Ringschluß von 2-Benzoyl-chrysen (VI) mit Natriumchlorid und Aluminiumchlorid darstellen, womit seine Konstitution bewiesen ist. Das auf diese Weise erhaltene Benzanthron-Derivat wurde auch noch zum Kohlenwasserstoff II reduziert.

Die Kondensation von  $\beta$ -Naphthoylechlorid mit 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren in Gegenwart von Aluminiumchlorid ergibt das Keton IV. Beim Erhitzen auf 400° unter Zusatz von Kupferpulver bildet sich daraus das 7.8-Benzo-naphtho[2''':1'':2.3]phenalen (VII). Hierbei wird als Nebenprodukt 1.2-Benzo-tetracen (XXII) gebildet, das angereichert und spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Es entsteht durch Abspaltung einer Trimethylenkette bei der Pyrolyse. Der Kohlenwasserstoff VII reagiert mit Maleinsäureanhydrid und liefert dabei das Bernsteinsäure-Derivat VIII. Wird dieses mit Natriumchlorid und Zinkchlorid geschmolzen, so erhält man das oben beschriebene Benzonaphthopyren IX, wodurch die Konstitutionen

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 3659.

<sup>3)</sup> Tetrahedron [London] 20, 1559 [1964].

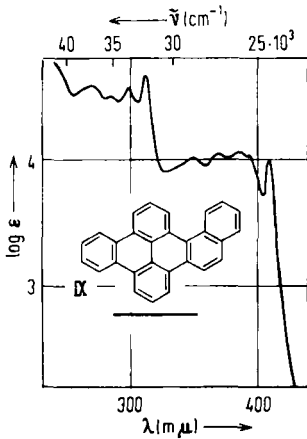
der Kohlenwasserstoffe sichergestellt sind. Die Absorptionsspektren von VII, VIII und von 2.3;7.8-Dibenzo-phenalen sind in Abbild. 3 wiedergegeben. Ihre Verwandtschaft ist ohne weiteres erkennbar.



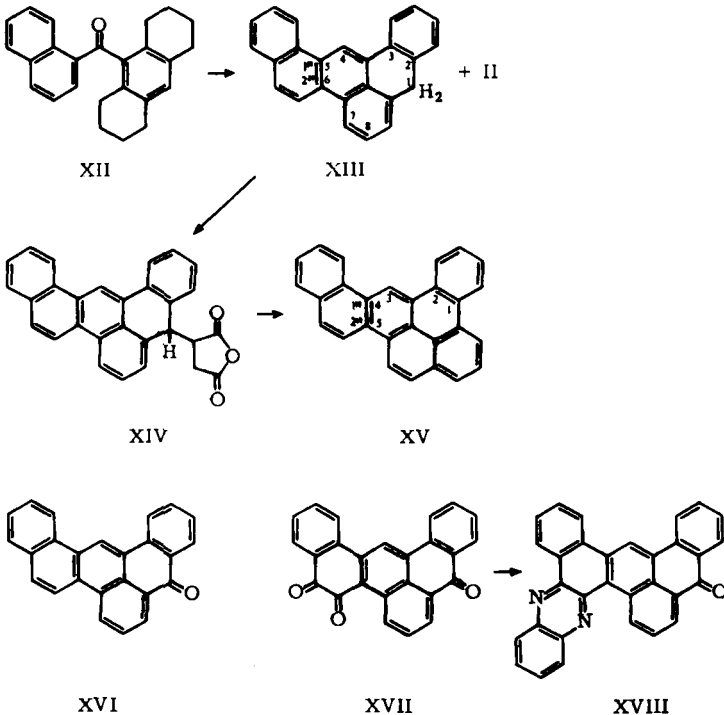
Das Benzo-naphtho-phenalen VII gibt bei der Oxydation mit Selendioxyd in Eisessig eine Mischung der beiden Phenalenone X und XI, deren Absorptionsspektrum in Abbild. 4 dargestellt ist. Während das Spektrum der Phenalenons III im langwelligen Bereich eine normale Feinstruktur zeigt, ist dieser Bereich bei dem Oxydationsprodukt aus VII durch zwei Absorptionsgruppen kompliziert. Dies weist möglicherweise auf das Vorhandensein einer Mischung von X und XI hin.

$\alpha$ -Naphthoylechlorid, 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthracen und Aluminiumchlorid liefern das Keton XII. Dessen Pyrolyse mit Kupferpulver bei  $400^\circ$  gibt 2.3-Benzo-naphtho[1''':2''':5.6]phenalen (XIII), dessen Absorptionsspektrum in Abbild. 5

wiedergegeben ist. Daneben entsteht aber durch Umlagerung auch noch der oben beschriebene Kohlenwasserstoff II. Diese Umlagerung entspricht der von CLAR<sup>1)</sup> beobachteten Umlagerung des Anthracen- in das Phenanthrenskelett. Die beiden

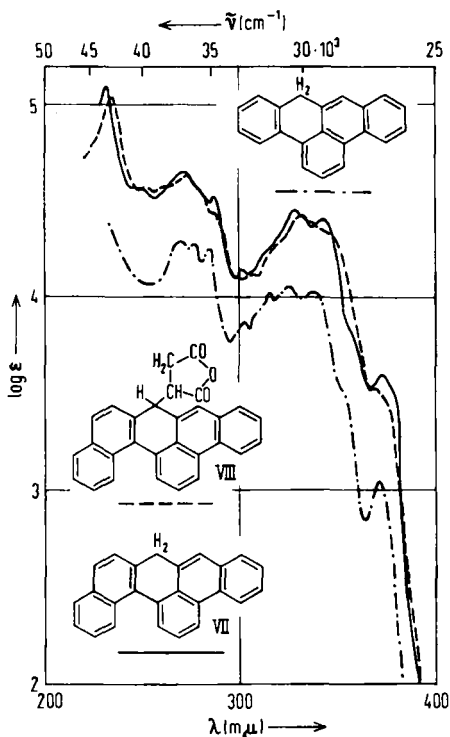


Abbild. 2. Absorptionsspektrum  
1,2-Benzonaphtho[1'',2'':6,7]pyren (IX)  
in Dioxan (—)  
(Maxima der Banden in  $\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern)  
 $\alpha$ : 410 (4.00);  $\rho$ : 395 (4.03), 386 (4.06), 370 (4.04),  
350 (4.01);  
 $\beta$ : 312 (4.67), 298 (4.56), 285 (4.50), 270 (4.57)

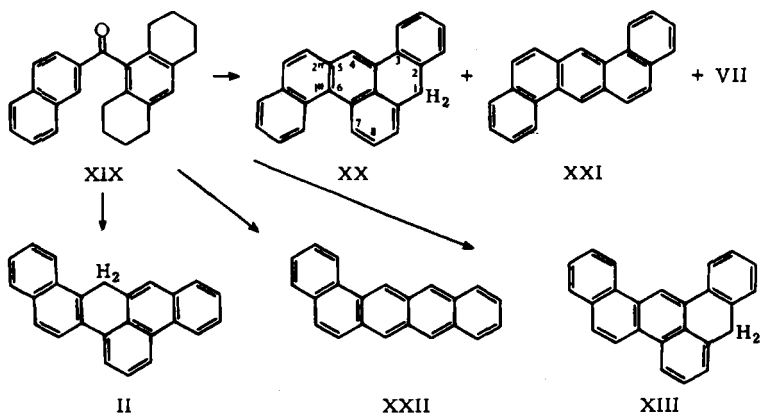


Kohlenwasserstoffe XIII und II wurden über die Pikrate getrennt. XIII reagiert mit Maleinsäureanhydrid zum Bernsteinsäure-Derivat XIV. Wird dieses mit Natrium-

chlorid und Zinkchlorid verschmolzen, so bildet sich 1.2-Benzo-naphtho[1''':2''':4.5]-pyren (XV). Dessen Absorptionsspektrum, das dem des 1.2;4.5-Dibenzo-pyrens<sup>1)</sup> nahe verwandt ist, befindet sich in Abbild. 6.

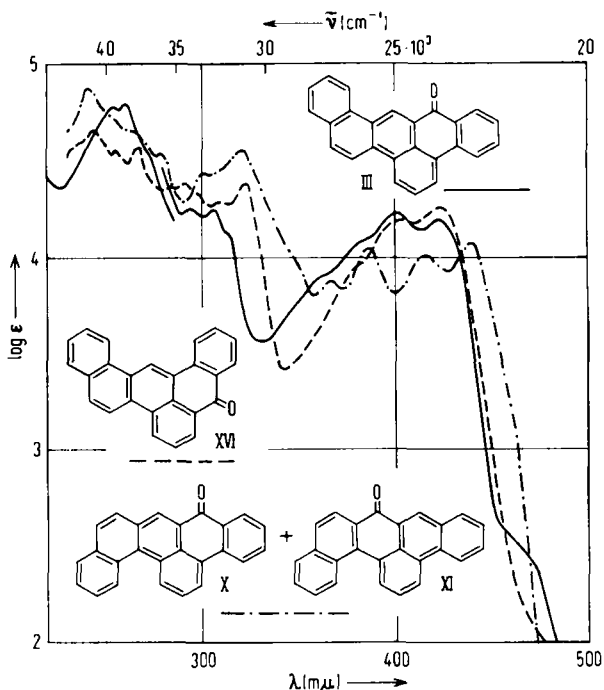


Abbild. 3. Absorptionsspektren  
7.8-Benzo-naphtho[2'':1'':2.3]phenalen  
(VII) in Heptan (—)  
(Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$   
in Klammern),  
 $\alpha$ : 375 (3.60);  $p$ : 344 (4.40), 328 (4.45),  
302 (4.14);  $\beta$ : 288 (4.52), 272 (4.65),  
232 (5.08).  
7.8-Benzo-naphtho[2'':1'':2.3]phenalenyl-  
(1)-bernsteinsäureanhydrid (VIII)  
(als K-Salz der freien Säure in 50-proz.  
Äthanol) (---),  
 $\alpha$ : 372 (3.53);  $p$ : 350 (4.30), 332 (4.42);  
 $\beta$ : 287 (4.44), 274 (4.63); 234 (5.03).  
2.3;7.8-Dibenzo-phenalen  
in Äthanol (- · - ·),  
 $\alpha$ : 372 (3.06);  $p$ : 339 (4.03), 327 (4.05),  
3.15 (4.02), 302 (3.87);  
 $\beta$ : 285 (4.26), 276 (4.28), 269 (4.29)



Die Oxydation des Benzo-naphtho-phenalens XIII mit Selendioxyd liefert XVI. Dem Absorptionsspektrum (Abbild. 4) nach ist es seinem Isomeren III sehr nahe ver-

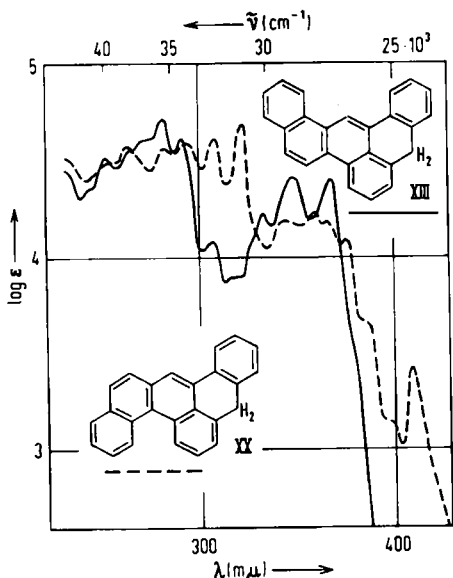
wandt. Wird die Oxydation von XIII mit Chromsäure in Eisessig ausgeführt, so erhält man das Keto-*o*-chinon XVII. Seiner Konstitution entsprechend reagiert es leicht mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung des Azins XVIII.



Abbild. 4. Absorptionsspektren

- 2.3-Benzo-naphtho[2'''.1''': 7.8]phenalenon-(1) (III) in Benzol (—) (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern), 425 (4.20), 400 (4.22), 382 (4.08), 316 (4.11), 308 (4.24), 295 (4.25), 260 (4.80), 254 (4.78) (ab 280  $m\mu$  in Heptan).
- 2.3-Benzo-naphtho[1'''.2'': 5.6]phenalenon-(1) (XVI) in Benzol (---): 424 (4.26), 405 (4.20), 324 (4.38), 292 (4.37), 268 (4.56), 257 (4.54), 242 (4.66) (ab 280  $m\mu$  in Heptan).
- 7.8-Benzo-naphtho[2'''.1''': 2.3]phenalenon-(1) (XI) und 2.3-Benzo-naphtho[1'''.2'': 7.8]phenalenon-(1) (X) in Benzol (·-·-·): 440 (4.08), 416 (4.00), 388 (4.04), 368 (3.87), 322 (4.56), 300 (4.43), 282 (4.55), 242 (4.86)

$\beta$ -Naphthoylechlorid, 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthracen und Aluminiumchlorid geben das Keton XIX. Dessen Pyrolyse mit Kupferpulver bei 400° verläuft am kompliziertesten. Das zu erwartende 2.3-Benzo-naphtho[2'''.1''': 5.6]phenalen (XX) (Absorptionsspektrum siehe Abbild. 5) entsteht nur in untergeordnetem Maße. Das Hauptprodukt ist 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen (XXI), das durch Abspaltung einer Trimethylen-Kette entstanden ist. Auf diese Weise bildet sich auch eine kleinere Menge 1.2-Benzo-tetracen (XXII). Außerdem werden noch beträchtliche Mengen der Benzo-naphtho-phenalene VII und XIII gebildet. Eine kleine Menge Phenalen II konnte als Pikrat isoliert werden. Die Trennung des Kohlenwasserstoffgemischs machte bedeutende Schwierigkeiten.



Abbild. 5. Absorptionsspektren  
2.3-Benzo-naphtho[1'':2'':5.6]phenalen  
(XIII) in Heptan (—)

(Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$   
in Klammern),  
 $p$ : 368 (4.40), 348 (4.41), 332 (4.22),  
308 (4.07);

$\beta$ : 291 (4.62), 282 (4.72), 270 (4.61),  
264 (4.57), 250 (4.51).

2.3-Benzo-naphtho[2':1'':5.6]phenalen  
(XX) in Heptan (---),

$\alpha$ : 409 (3.43);  $p$ : 376 (4.09), 366 (4.18),  
360 (4.22), 344 (4.18);

$\beta$ : 321 (4.69), 308 (4.61), 296 (4.60),  
281 (4.56), 262 (4.58), 252 (4.49)

Abbild. 6. Absorptionsspektren  
1.2-Benzo-naphtho[1'':2'':4.5]pyren  
(XV) in Dioxan (—)

(Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$   
in Klammern),

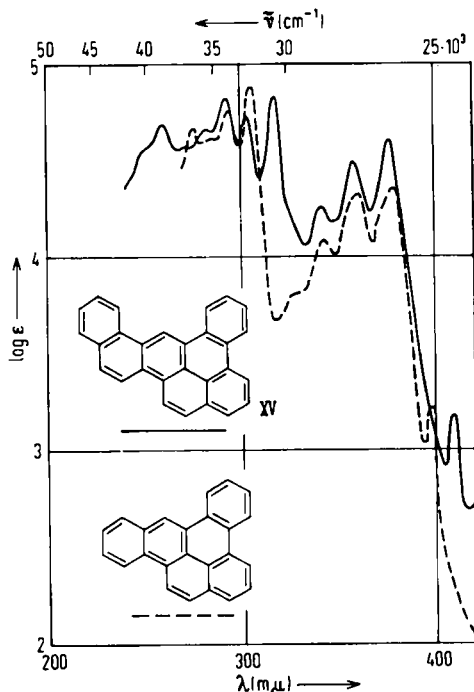
$\alpha$ : 409 (3.18);  $p$ : 377 (4.62), 358 (4.50),  
342 (4.26);

$\beta$ : 318 (4.83), 304 (4.74), 292 (4.82),  
282 (4.67), 260 (4.68).

1.2;4.5-Dibenzo-pyren  
in Benzol (---)

$\alpha$ : 399 (3.22);  $p$ : 380 (4.36), 360 (4.32),  
344 (4.10);

$\beta$ : 306 (4.88), 294 (4.76), 276 (4.66)



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

9-[ $\alpha$ -Naphthoyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren (I): 200 g 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren, 100 g  $\alpha$ -Naphthoylchlorid und 800 ccm Benzol werden bei Raumtemperatur allmählich mit 160 g Aluminiumchlorid versetzt. Während der Reaktion steigt die Temperatur bis auf 37°. Nach einer halben Stde. Rühren wird das dunkelrote Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Der organische Anteil wird mehrmals mit Wasser und dann mit verd. Ammoniak gewaschen. Man filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand beträgt 330 g. Zur Analyse werden 30 g des rohen Ketons I vakuumdestilliert und an Aluminiumoxyd\*\*) chromatographiert. Aus dem Eluat erhält man zuerst ein Öl, das bei längerem Stehenlassen mit Äther farblose Nadeln liefert (7 g), die sich in konz. Schwefelsäure mit gelboranger Farbe lösen; aus Äthanol Schmp. 118–119°.

$C_{25}H_{24}O$  (340.4) Ber. C 88.20 H 7.11 O 4.70 Gef. C 88.01 H 7.31 O 4.91

7.8-Benzo-naphtho[1''.2'': 2.3]phenalen (II)

a) Beim Erhitzen von 300 g rohem I mit 16 g Kupferpulver auf 400° werden Wasser und Wasserstoff abgespalten. Nach etwa 4 Stdn. verlangsamt sich die Wasserstoffabspaltung, und der Rückstand wird bei 1 Torr unter  $CO_2$  destilliert. Der Kohlenwasserstoff geht zwischen 300 und 360° über. Man erhält 130 g orangefarbenes Destillat, welches mit Äther angerührt wird. Nach einigen Stdn. scheiden sich 46.8 g blaßgelbe Kristalle ab, aus Xylol hellgelbe Blättchen, Schmp. 206–207°, die sich in konz. Schwefelsäure hellrot lösen. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 1 wiedergegeben.

$C_{25}H_{16}$  (316.4) Ber. C 94.90 H 5.10 Gef. C 94.53 H 5.31

Pikrat: Darstellung in Benzollösung mit überschüss. Pikrinsäure, Schmp. 140–141°.

$C_{25}H_{18}N_2O_7$  (774.6) Ber. N 10.85 Gef. N 10.33

b) 5.0 g Rohprodukt III werden mit 5 g Zinkstaub, 5 g Natriumchlorid und 25 g feuchtem Zinkchlorid verrieben. Die Mischung wird unter Rühren geschmolzen und innerhalb weniger Min. auf 300° erhitzt. Man löst die Schmelze in verd. Eisessig und zerstört dann den überschüss. Zinkstaub mit konz. Salzsäure. Das getrocknete Rohprodukt wird in Xylol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Man erhält gelbe Blättchen (0.5 g), die in allen Eigenschaften identisch sind mit dem durch Pyrolyse gewonnenen Kohlenwasserstoff II.

7.8-Benzo-naphtho[1''.2'': 2.3]phenalenyl-(1)-bernsteinsäureanhydrid (V): 5.0 g II und 25 g Maleinsäureanhydrid werden 15 Min. unter  $CO_2$  auf 195° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen und filtriert. Den Rückstand löst man in 5-proz. Natronlauge unter Zusatz von Zinkstaub zur Vermeidung von Oxydation. Nach Filtrieren wird mit konz. Salzsäure ausgefällt. Der gelbe Niederschlag (5.5 g) liefert aus Acetanhydrid farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 267–269°. Absorptionsspektrum siehe Abbild. 1.

$C_{29}H_{18}O_3$  (414.4) Ber. C 84.04 H 4.38 O 11.58 Gef. C 84.88 H 4.41 O 10.82

V ist äußerst schwer in analysenreinem Zustand zu erhalten, was die etwas zu hohen C-Werte erklärt.

1.2-Benzo-naphtho[1''.2'': 6.7]pyren (IX): 4.0 g des Anhydrids V, 4 g Zinkstaub, 10 g Natriumchlorid und 50 g Zinkchlorid werden innig vermischt und dann unter Rühren ge-

\*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

\*\*) Für alle chromatographischen Arbeiten wurde  $Al_2O_3$  (Riedel-De Haën, standardisiert für Chromatographie) verwendet.



schmolzen. Die Schmelze ist zuerst dunkelblau, wird bei 240° grünlich und oberhalb von 270° gelbbraun. Man rührt noch einige Min. bei 295°, läßt erkalten, löst die Schmelze zuerst in verd. Essigsäure, filtriert und entfernt den Zinkstaub sodann mit konz. Salzsäure. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und schließlich mit verd. Ammoniak. Der orangegelbe Niederschlag (3.4 g) wird in 500 ccm Xylol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es werden 12 Fraktt. aufgenommen und konzentriert; davon geben die ersten Fraktt. gelbe Kristalle vom Schmp. 202—205°, die mit II identisch sind und von einer Spaltungsreaktion herrühren. Die weiteren Fraktionen liefern hellgelbe Nadeln (0.3 g) vom Schmp. 298—300°, die nochmals aus Xylol umkristallisiert werden, ohne ihren Schmp. zu verändern. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe. Absorptionsspektrum siehe Abbild. 2.

$C_{28}H_{16}$  (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.70 H 4.30

2.3-Benzo-naphtho[2''.'1'': 7.8]phenalenon-(1) (III)

a) 1.0 g II, in 40 ccm Eisessig suspendiert, wird mit 0.4 g *Selendioxyd* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird schnell grün und dann bräunlich. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle (0.9 g) zusammen mit dem ausgefallenen Selen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man kristallisiert mehrfach aus Xylol unter Zusatz von Aktivkohle und sublimiert schließlich zur Entfernung von Selen. Die goldgelben Nadeln (0.3 g) sind in Xylol schwerlöslich, schmelzen bei 271—272° und lösen sich in konz. Schwefelsäure rosarot. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 4 wiedergegeben.

$C_{25}H_{14}O$  (330.4) Ber. C 90.89 H 4.27 O 4.84 Gef. C 90.69 H 4.40 O 4.90

b) 2-Benzoyl-chrysen (VI)<sup>4)</sup>: 38 g gepulvertes *Chrysen* und 25.7 g *Benzoylchlorid* in 500 ccm Benzol werden mit 40 g *Aluminiumchlorid* versetzt. Die Temperatur steigt auf 35°. Nach ½stdg. Rühren ist die Reaktion beendet, und die dunkelrote Doppelverbindung wird mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Die Benzollösung wird mit warmem Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen, filtriert und das Benzol abgetrieben. Das Keton kristallisiert aus und wird aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 45 g farblose Blättchen, Schmp. 190—191°, die sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe lösen.

In eine Schmelze aus 40 g Natriumchlorid und 200 g *Aluminiumchlorid* werden bei 140° 20 g VI eingetragen. Unter Luftpfeiten und heftigem Rühren wird ½ Stde. auf 140° erhitzt, dann die dunkelbraune Schmelze mit verd. Salzsäure versetzt, aufgekocht, filtriert, mit reichlich heißem Wasser und mit verd. Ammoniak gewaschen. Man erhält 19.5 g dunkelbraunes Rohprodukt. Nach Chromatographie von 5 g dieses Rohprodukts in Xylol an Aluminiumoxyd werden 0.9 g gelbe Nadeln vom Schmp. 270—271° erhalten, die mit dem unter a) gewonnenen Produkt keine Schmp.-Depression zeigen.

9-[β-Naphthoyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren (IV): In eine Mischung von 48 g β-Naphthoylchlorid, 100 g 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren und 400 ccm Benzol trägt man 80 g *Aluminiumchlorid* ein. Während der Reaktion steigt die Temperatur auf 40°. Nach ½stdg. Rühren wird die dunkelrote Doppelverbindung mit Eis und verd. Salzsäure zerlegt. Die Benzolschicht wird mehrmals mit Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen, filtriert und das Benzol abdestilliert. Zur Entfernung des überschüss. Octahydrophenanthrens wird der Rückstand i. Vak. erhitzt. Nach Chromatographie von 10 g des rohen Ketons in Benzollösung an Aluminiumoxyd und Einengen erhält man Kristalle (3.2 g), die aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 125—126° bilden. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{25}H_{24}O$  (340.4) Ber. C 88.20 H 7.11 O 4.70 Gef. C 88.54 H 7.38 O 4.23

<sup>4)</sup> Vgl. K. FUNKE und E. MÜLLER, J. prakt. Chem. 144, 242, 265 [1936]; K. FUNKE und J. RISKIE, J. prakt. Chem. 145, 309; 146, 151 [1936].

*7.8-Benzo-naphtho[2''.1'':2.3]phenalen (VII)*: Das rohe Keton *IV* (85 g) wird mit 8 g Kupferpulver auf 400° erhitzt. Innerhalb von 4 Stdn. werden Wasser und 16.3 l Wasserstoff (ber. 17 l) aufgefangen. Das dunkelrote Pyrolysat wird bei 1.0 Torr unter CO<sub>2</sub> destilliert. Bis 360° gehen 60.5 g Kohlenwasserstoff über. Dieser wird mit Äther verrührt, und die nach einigen Stdn. abgeschiedenen Kristalle (9.8 g) werden abfiltriert. Das Spektrum des Rohprodukts zeigt neben den Banden von *VII* auch die des 1.2-Benzo-tetracens (XXII). Zur Reinigung wird *VII* in das *Pikrat* übergeführt. 2.5 g in 150 g Benzol werden mit 5 g *Pikrinsäure* versetzt. Es scheiden sich 2.6 g orangefarbene Nadeln aus; aus Benzol Schmp. 175 bis 177°.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>]2C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (774.6) Ber. N 10.85 Gef. N 10.19\*)

Man versetzt das *Pikrat* mit warmem Ammoniak, nimmt mit Benzol auf und kristallisiert um. Hellgelbe Nadeln aus Benzol/Benzin vom Schmp. 214–215°, die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 3 wiedergegeben.

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub> (316.4) Ber. C 94.90 H 5.10 Gef. C 94.78 H 5.23

*7.8-Benzo-naphtho[2''.1'':2.3]phenalenyl-(1)-bernsteinsäureanhydrid (VIII)*: 6.0 g *VII* werden mit 50 g *Maleinsäureanhydrid* bei 195° unter CO<sub>2</sub> 15 Min. zum Sieden erhitzt. Man löst die Schmelze in Wasser, filtriert, löst den Rückstand in 5-proz. Natronlauge, kocht unter Zusatz von etwas Zinkstaub und filtriert in 17-proz. Salzsäure. Der hellgelbe Niederschlag wird filtriert und gewaschen (7.0 g). Aus Acetanhydrid farblose Nadeln vom Schmp. 245 bis 247°. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 3 wiedergegeben.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (414.4) Ber. C 84.04 H 4.38 O 11.58 Gef. C 85.10 H 4.50 O 10.77

*1.2-Benzo-naphtho[1''.2'':6.7]pyren (IX)*: 5.0 g *VIII*, 5 g *Zinkstaub*, 10 g Natriumchlorid und 50 g feuchtes Zinkchlorid werden zusammen verrieben und unter Rühren auf 290° erhitzt. Die zunächst blaue Schmelze wird dabei violettbraun. Sie wird in verd. Essigsäure gelöst und der Rückstand mit konz. Salzsäure behandelt. Nach dem Verdünnen wird filtriert, mit Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen. Der grünlich-gelbe Niederschlag (4.5 g) wird in trockenem Xylol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die ersten Fraktionen geben eine violette Farbe in konz. Schwefelsäure, die bei den weiteren Fraktionen verschwindet. Das dann folgende Eluat ergibt nach dem Einengen hellgelbe Nadeln, die mehrmals aus Xylol umkristallisiert werden (0.1 g). Sie schmelzen bei 298–300° und sind in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff *IX* identisch.

*7.8-Benzo-naphtho[2''.1'':2.3]phenalenon-(1) (XI) oder 2.3-Benzo-naphtho[1''.2'':7.8]-phenalenon-(1) (X)*: 0.2 g *VII* werden fein gepulvert, in 20 ccm Eisessig suspendiert und mit 0.1 g *Selendioxyd* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Es scheiden sich orangefarbene Kristalle (0.15 g) aus, die zur Entfernung des Selen bei 190°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert werden. Aus Eisessig gelbe Kristalle (0.1 g), die bei 153–154° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst gelblich-grün, dann violett lösen. Nach dem Absorptionsspektrum (Abbild. 4) besteht dieses Phenalenon wahrscheinlich aus den Isomeren *X* und *XI*.

C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O (330.4) Ber. C 90.89 H 4.27 O 4.84 Gef. C 90.75 H 4.10 O 5.15

*9-[α-Naphthoyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (XII)*: In eine Lösung von 60 g *α-Naphthoylchlorid*, 120 g *1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthracen* und 500 ccm Benzol trägt man allmählich 90 g *Aluminiumchlorid* unter Eiskühlung ein. Die Temperatur steigt dabei bis auf 20° und wird unter Rühren 1/2 Stde. dabei gehalten. Die dunkelrote Doppelverbindung zerlegt

\*) Die Analyse zeigt, daß das *Pikrat* 2 Moll. *Pikrinsäure* enthält. Der etwas zu niedrige N-Wert deutet darauf hin, daß es sich schon in Benzol etwas zersetzt (siehe auch E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 618 [1943]).

man mit Eis und verd. Salzsäure und schüttelt die Benzolschicht mit warmem Wasser und dann mit Ammoniak aus. Es wird filtriert, das Benzol abgedampft und das überschüss. Octahydroanthracen durch Vakuumdestillation entfernt. Aus 10 g des Rückstands wird das Keton durch Chromatographieren in Benzollösung an Aluminiumoxyd kristallisiert erhalten. Aus Äthanol 3.5 g lange, farblose Nadeln vom Schmp. 190—190.5°, die sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen.

$C_{25}H_{24}O$  (340.4) Ber. C 88.20 H 7.11 O 4.70 Gef. C 87.93 H 7.23 O 5.02

*2.3-Benzo-naphtho[1'''.2'': 5.6]phenalen (XIII)*: Das rohe XII (100.0 g) wird mit 10 g Kupferpulver auf 400° erhitzt. Innerhalb von 4 Stdn. werden dabei Wasser und 17 l Wasserstoff abgespalten. Das dunkelrote Pyrolysat wird unter  $CO_2$  bei 1 Torr destilliert. Zwischen 300 und 360° gehen 53 g orangerotes Destillat über, die mit Äther angerührt werden. Nach einigen Stdn. scheiden sich 22 g gelbe Kristalle ab. Das Rohprodukt besteht aus 2 Kohlenwasserstoffen, die über die Pikrate getrennt werden. 10 g der Mischung in 250 ccm Benzol werden mit 20 g Pikrinsäure versetzt. Es fallen 12.4 g schwerer lösliche, braune Nadeln vom Schmp. 169—172° aus, die abfiltriert werden. Dann folgen 5.4 g rote Nadeln vom Schmp. 140—141°. Das braune Pikrat gibt nach der Zersetzung mit Ammoniak und Umkristallisieren aus Xylol gelbe Nadeln von XIII (5.0 g), Schmp. 199—200°, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 5 wiedergegeben.

$C_{25}H_{16}$  (316.4) Ber. C 94.90 H 5.10 Gef. C 95.00 H 5.09

*Pikrat*:  $C_{25}H_{17}C_6H_2N_3O_7$  (545.5) Ber. N 7.70 Gef. N 8.07

Die Zerlegung des roten Pikrats gibt gelbe Blättchen, die mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff II in allen Eigenschaften identisch sind. II und XIII zeigen eine starke Schmelzpunktsdepression.

*2.3-Benzo-naphtho[1'''.2'': 5.6]phenalenon-(I) (XVI)*: 0.20 g XIII werden fein gepulvert und in 20 ccm Eisessig suspendiert. Man erhitzt unter Rückfluß 1 Stde. mit 0.1 g *Selendioxyd*. Das auskristallisierte Oxydationsprodukt wird zur Entfernung des Selens sublimiert und aus Eisessig umkristallisiert (0.15 g). XVI bildet gelborangefarbene Nadeln, die bei 265—266° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rosarot lösen. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 4 wiedergegeben.

$C_{25}H_{14}O$  (330.4) Ber. C 90.89 H 4.27 O 4.84 Gef. C 90.65 H 4.17 O 5.18

*3'''.4''-Dioxo-3'''.4''-dihydro-2.3-benzo-naphtho[1'''.2'': 5.6]phenalenon-(I) (XVII)*: 0.5 g gepulvertes XIII, 0.55 g *Chromtrioxyd* und 20 ccm Eisessig werden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es fallen dunkle, kirschrote Kristalle (0.4 g) aus, aus Nitrobenzol Schmp. 320—324°, die sich in konz. Schwefelsäure rosarot lösen.

$C_{25}H_{12}O_3$  (360.4) Ber. C 83.35 H 3.36 O 13.32 Gef. C 83.21 H 3.57 O 13.21

*Umsetzung mit o-Phenylendiamin zu XVIII*: Wird XVII in siedendem Eisessig mit *o-Phenylendiamin* versetzt, so fallen sofort gelbe Nadeln aus. Diese schmelzen bei 340—344° und lösen sich in konz. Schwefelsäure dunkelviolett.

$C_{31}H_{16}N_2O$  (432.5) Ber. N 6.48 Gef. N 6.50

*2.3-Benzo-naphtho[1'''.2'': 5.6]phenalenyloxyd-(I)-bernsteinsäureanhydrid (XIV)*: 4.0 g XIII werden mit 20 g *Maleinsäureanhydrid* unter  $CO_2$  15 Min. auf 195° erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und der Rückstand in 5-proz. Natronlauge unter Zusatz von etwas Zinkstaub gelöst. Die Lösung wird in 10-proz. Salzsäure filtriert. Der gelblich-grüne Niederschlag (4.5 g) konnte nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Die gefundenen analytischen Werte der rohen Carbonsäure entsprechen ungefähr den berechneten.

*1.2-Benzo-naphtho[1''2'':4.5]pyren (XV)*: 4.0 g XIV, 4 g Zinkstaub, 10 g Natriumchlorid und 50 g Zinkchlorid werden zusammen verrührt und 3 Min. auf 295° erhitzt. Die erkaltete Schmelze hinterläßt nach dem Auflösen in verd. Essigsäure einen Rückstand, der mit konz. Salzsäure behandelt wird. Man verdünnt mit Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser und verd. Ammoniak. Das Rohprodukt (2 g) wird bei 300°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Das Sublimat wird in Xylol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Eluat ergibt gelbe Nadeln (0.3 g), die bei 273–275° schmelzen und sich sehr langsam grünlich in konz. Schwefelsäure lösen. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 6 wiedergegeben.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub> (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.29 H 4.84

*9-[β-Naphthoyl]-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen (XIX)*: In eine auf 0° gekühlte Mischung von 50 g β-Naphthoylchlorid, 100 g 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-anthracen in 500 ccm Benzol werden unter Rühren 80 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die Temperatur steigt dabei auf 25°. Man rührt noch 1/2 Stde. und zerlegt dann die rote Doppelverbindung mit Eis und verd. Salzsäure. Die Benzolschicht wird mit Wasser und dann mit verd. Ammoniak gewaschen und filtriert. Man destilliert zunächst das Benzol und dann i. Vak. das überschüss. Octahydro-anthracen ab. Ein kleiner Teil (10 g) des Destillationsrückstandes wird in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Eluat gibt nach dem Einengen und Kühlen auf 0° nach einiger Zeit farblose Nadeln (3.0 g), die aus Äthanol bei 104–105° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen.

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O (340.4) Ber. C 88.20 H 7.11 O 4.70 Gef. C 88.10 H 6.92 O 5.10

*2.3-Benzo-naphtho[2'.1'':5.6]phenalen (XX)*: Das rohe Keton XIX (85 g) wird mit 8 g Kupferpulver auf 400° erhitzt. Es spalten sich Wasser und innerhalb von 4 Stdn. 16 l Wasserstoff ab. Der dunkelrote Rückstand wird unter CO<sub>2</sub> bei 1 Torr bis 360° destilliert. Das orangefarbene Destillat (55 g) wird mit Äther verdünnt. Nach einigen Stdn. haben sich 3.5 g gelbe Kristalle ausgeschieden (Frakt. 1). Aus der Mutterlauge scheiden sich nach einigen Tagen 2.5 g orangefarbene Kristalle ab (Frakt. 2). Nach einer Anzahl weiterer Tage kristallisieren noch 2.5 g orangefarbener Kohlenwasserstoff aus (Frakt. 3).

Frakt. 1 liefert aus Xylol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 261–262°, die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen. Das Pikrat bildet rote Nadeln vom Schmp. 213–214°. Dem Absorptionsspektrum nach ist dieser Kohlenwasserstoff *1.2;5.6-Dibenzo-anthracen*<sup>5)</sup> (XXI). Im Absorptionsspektrum des rohen 1.2;5.6-Dibenzo-anthracens lassen sich deutlich die Absorptionsbanden des 1.2-Benzo-tetracens (XXII) erkennen.

Die 2. Frakt. wird in 150 ccm Benzol gelöst und mit 3 g Pikrinsäure versetzt. Es bilden sich 2 g eines braunen Pikrats vom Schmp. 168–171°. Nach Zersetzung mit Ammoniak liefert dieses einen Kohlenwasserstoff (0.8 g), der aus Benzin und Benzol bei 199–200° schmilzt. Er löst sich grün in konz. Schwefelsäure und zeigt das gleiche Absorptionsspektrum wie das *Benzo-naphtho-phenalen XIII*.

Aus dem Filtrat scheidet sich eine geringe Menge eines orangefarbenen Pikrats aus, welches nach dem Zerlegen einen Kohlenwasserstoff gibt, der nach dem Misch-Schmp. mit dem *Benzo-naphtho-phenalen II* identisch ist.

Frakt. 3 wird in 150 ccm Benzol gelöst und mit 3 g Pikrinsäure versetzt. Es fallen 1.9 g orangefarbene Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren bei 175–177° schmelzen und nach dem Misch-Schmp. mit dem Pikrat des *Benzo-naphtho-phenalens VII* identisch sind. Die Zersetzung des Pikrats liefert einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 214–215°, der sich in konz. Schwefelsäure rot löst und das gleiche Absorptionsspektrum wie der Kohlenwasserstoff VII hat.

<sup>5)</sup> E. CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I, S. 331, Academic Press/Springer-Verlag 1964.

Aus der Mutterlauge dieses Pikrats kristallisieren nach dem Einengen 0.6 g rötlich-braune Nadeln vom Schmp. 167–169°. Der durch Zerlegung mit Ammoniak gewonnene Kohlenwasserstoff (0.1 g) bildet gelbe Nadeln, die bei 159–163° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure tiefgrün lösen. Der Kohlenwasserstoff ist mit keinem der oben beschriebenen identisch und hat daher die Konstitution *XX*. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 5 wiedergegeben.

$C_{25}H_{16}$  (316.4) Ber. C 94.90 H 5.10 Gef. C 94.58 H 5.47

---