

Heinz-Gerhard Franck und Maximilian Zander

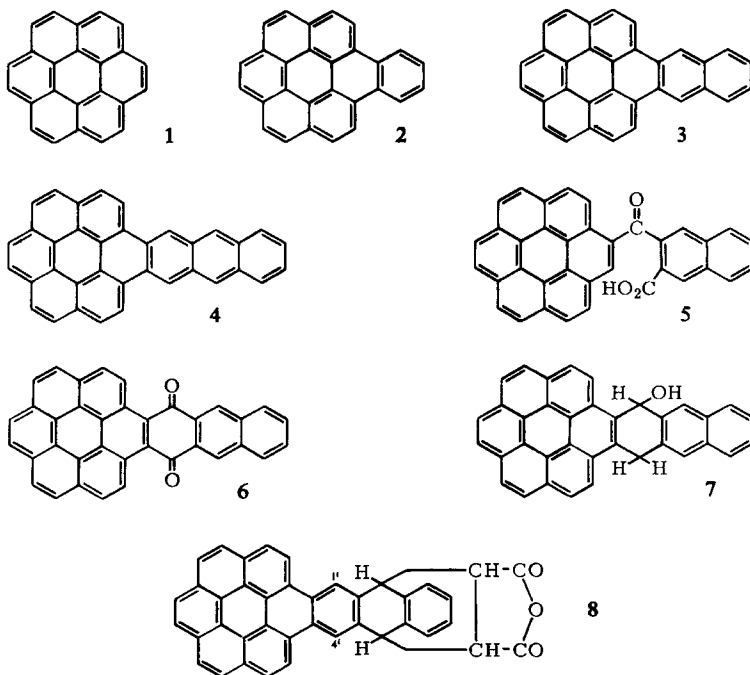
Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen

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

(Eingegangen am 1. Oktober 1965)

Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen (**4**) wurde, ausgehend vom Coronen, synthetisiert. **4** addiert Maleinsäureanhydrid unter Bildung von **8**. Eine an Arbeiten von *E. Clar*¹⁾ anknüpfende allgemeine Regel über den Ort der Maleinsäureanhydrid-Addition an anellierte Aromaten wird mitgeteilt.

1.2-Benzo-coronen (**2**)^{2,3)} und Naphtho-[2'.3':1.2]-coronen (**3**)²⁾ sind schon länger bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese des nächsthöheren Coronen-Benzologen, Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen (**4**), beschrieben.



Die Friedel-Crafts-Reaktion von Coronen (**1**) mit Naphthalin-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid führt zu der Säure **5**. Der Ringschluß von **5** mit Benzoylchlorid in siedendem 1-Chlor-naphthalin liefert das Chinon **6**. Dessen Reduktion mit der

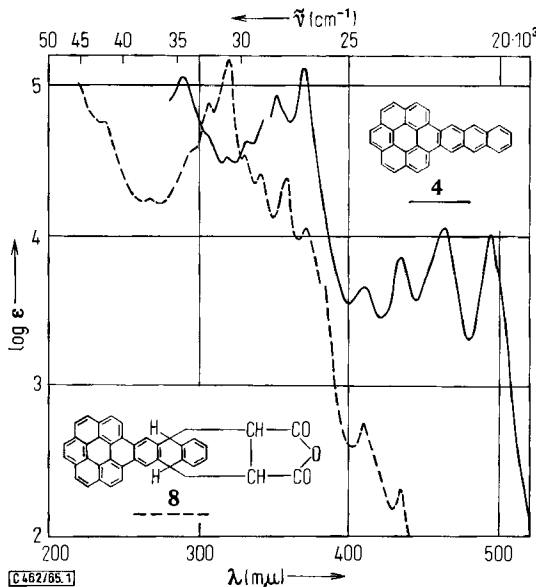
¹⁾ *E. Clar*, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1, S. 32 ff., Academic Press, London-New York, und Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964.

²⁾ *E. Clar* und *M. Zander*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1577.

³⁾ *E. Clar*, *C. T. Ironside* und *M. Zander*, Tetrahedron [London] **6**, 358 (1959).

Zinkstaub-Pyridin-Essigsäure-Methode⁴⁾ gibt das Dihydro-anthranol **7** (siehe hierzu l. c.⁵⁾), das beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in das rote Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen (**4**) übergeht.

Das Anthraceno-coronen **4** schließt sich hinsichtlich seines UV-Spektrums (s. Abbild.) und seiner sonstigen Eigenschaften an die vorhergehenden Glieder **2** und **3** dieser Anellierungsreihe an. Mit Maleinsäure-anhydrid reagiert **4** unter Bildung des Addukts **8**. Dessen Konstitution folgt aus seinem UV-Spektrum (s. Abbild.), das sich eindeutig vom Spektrum des 1.2-Benzo-coronens (**2**)^{2,3)} ableitet.



Absorptionsspektren. Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen (**4**) in Trichlorbenzol (—): (Maxima der Banden in m μ mit log ϵ in Klammern). *p*: 495 (4.02), 464 (4.06), 435 (3.86), 410 (3.66); β : 370 (5.12), 352 (4.94), 332 (4.63), 320 (4.52); β' : 290 (5.06) (ab 340 m μ in Benzol). Maleinsäureanhydrid-Addukt **8** (als K-Salz der Dicarbonsäure in 50-proz. Äthanol) (---): α : 434 (2.32), 409 (2.76); *p*: 372 (4.06), 359 (4.38), 341 (4.41), 330 (4.54); β : 320 (5.18), 306 (4.86); 268 (4.23), 238 (4.75) (α -Banden in Trichlorbenzol)

Die Positionen, in denen ein anellierter Kohlenwasserstoff endocyclisch Maleinsäureanhydrid addiert, lassen sich in einfacher Weise voraussagen, wenn man den von *E. Clar*¹⁾ entwickelten π -Sextett-Formalismus mehrkerniger Aromaten anwendet. Die Durchsicht der Literatur über die endocyclische Maleinsäureanhydrid-Addition an mehrkernige Aromaten zeigt nämlich, daß in Fällen, in denen die Addition zu mehreren isomeren Addukten führen könnte, stets nur das Addukt gebildet wird, dessen Konstitutionsformel sich mit der größten Zahl an „ungeteilten“ π -Elektronen-Sextetten („inherent sextets“) schreiben läßt (siehe die Beispiele l. c.⁶⁾). — Im vorlie-

⁴⁾ l. c.¹⁾, S. 164.

⁵⁾ *M. Zander*, Chem. Ber. **92**, 2740 (1959).

⁶⁾ *E. Clar* und *L. Lombardi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1411 (1932); *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 257 (1943); *E. Clar* und *W. Kelly*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3502 (1954); *E. Clar*, *W. Kelly* und *W. G. Niven*, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1833.

genden Fall der Maleinsäureanhydrid-Addition an Anthraceno-coronen (4) wird 8 gebildet, das sich mit 5 π -Sextetten schreiben läßt. Es wurde kein Hinweis dafür erhalten, daß sich neben 8, dessen Isolierung wahrscheinlich wegen der Kleinheit des Ansatzes allerdings nur mit 21% gelang, das isomere 1'.4'-Addukt (4 π -Sextette) bildet, dessen UV-Spektrum sich vom Coronen ableiten sollte.

Herrn W. H. Franke danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche⁷⁾

1-[3-Carboxy-naphthoyl-(2)]-coronen (5): Zu 3.0 g Coronen (1) und 2.0 g Naphthalindicarbonsäure-(2.3)-anhydrid in 50 ccm *o*-Dichlorbenzol werden 3.5 g Aluminiumchlorid gegeben und die Mischung 6 Stdn. auf 70° erwärmt. Anschließend zersetzt man mit Eis/verd. Salzsäure, saugt die auskristallisierte Säure 5 ab und wäscht gut mit Benzol, verd. Salzsäure und schließlich mit Wasser; Ausb. 3.7 g (71%). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol und Pseudocumol gelbe Nadeln vom Schmp. 306° (Zers.).

$C_{36}H_{18}O_3$ (498.5) Ber. C 86.73 H 3.64 Gef. C 86.68 H 3.80

Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen-chinon-(1'.4') (6): 2.0 g Säure 5 werden mit 2 ccm Benzoylchlorid in 8 ccm 1-Chlor-naphthalin 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende Chinon 6 (1.9 g) wird abgesaugt und bei 450°/0.1 Torr sublimiert; Ausb. 1.6 g (83%). Aus Nitrobenzol (mehrmals) rote Nadeln vom Schmp. 374–375.5°.

$C_{36}H_{16}O_2$ (480.5) Ber. C 89.97 H 3.36 Gef. C 89.64 H 3.62

Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen (4): Zu 1.0 g Chinon 6 und 10 g Zinkpulver in 50 ccm Pyridin werden in der Siedehitze zunächst 2 ccm Eisessig, dann innerhalb von 1½ Stdn. 5 ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung vom Zinkrückstand abgegossen und das teilweise während der Reaktion bereits ausgefallene Dihydroanthranol 7 abgesaugt, dann in Salzsäure aufgeköcht (wobei restliches Zink in Lösung geht), wiederum abgesaugt und gut mit Wasser und Ammoniak gewaschen; 0.2 g. Verdünnen der Pyridin-Mutterlauge mit verd. Salzsäure und Aufarbeitung wie oben liefert einen weiteren Anteil: 0.17 g. Der größte Anteil verbleibt nach Auflösen des Zinkrückstandes in Salzsäure: 0.6 g; Ausb. 0.97 g (100%). Bei Versuchen, das Dihydroanthranol 7 umzukristallisieren, bildeten sich wechselnde Mengen von Anthraceno-coronen 4. Die Analyse des nicht-umkristallisierten Rohproduktes (Gef. C 92.99, H 4.53; Ber. für $C_{36}H_{20}O$: C 92.28, H 4.30) gibt jedoch einen Hinweis für die Richtigkeit der Formel 7, die überdies aus dem reaktiven Verhalten der Verbindung folgt. — Zur Darstellung von 4 sublimiert man 0.60 g Dihydroanthranol 7 bei 450°/10⁻⁵ Torr. Man erhält 0.53 g (92%) Anthraceno-[2'.3':1.2]-coronen (4), orangefarbene Nadeln (aus Trichlorbenzol) vom Schmp. 411.5–413°.

$C_{36}H_{18}$ (450.5) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.78 H 3.99

Maleinsäureanhydrid-Addukt 8: 50 mg Kohlenwasserstoff 4 werden mit 1.0 g Maleinsäureanhydrid 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend wird mit heißem Xylol verdünnt und das auskristallisierte Addukt 8 abgesaugt; Ausb. 13 mg (21%); schwach gefärbte Prismen, die sich bei 375° zersetzen.

$C_{40}H_{20}O_3$ (548.6) Ber. C 87.57 H 3.68 Gef. C 87.97 H 3.65

⁷⁾ Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.