

Maximilian Zander und Walter H. Franke

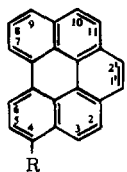
## 1.12;4.5-Dibenzo-perylen und 1.12-Benzo-[naphtho-2'' .3'' :4.5-perylen]

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

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

Ausgehend von 1.12-Benzo-perylen (1) und Bernsteinsäureanhydrid wird über die Säuren 2 und 3 das 1.12;4.5-Dibenzo-perylen (4) erhalten. 4 reagiert mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil zu dem Dicarbonsäureanhydrid 7, dessen Decarboxylierung das bekannte 1.2-Benzocoronon (8) liefert. Aus 1.12-Benzo-perylen und Phthalsäureanhydrid wird über die Säure 9 und das Chinon 10 das 1.12-Benzo-[naphtho-2'' .3'' :4.5-perylen] (11) dargestellt.

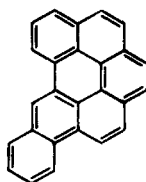
1.12-Benzo-perylen (1)<sup>1)</sup> reagiert mit Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid zu einer Monocarbonsäure, für die sich aufgrund der Folgereaktionen die Konstitution 2 ergibt. Huang-Minlon-Reduktion von 2 liefert die entsprechende Buttersäure 3. Das IR-Spektrum von 3 zeigt, daß die obige Friedel-Crafts-Reaktion nicht zu der 5-Säure geführt haben kann (Fehlen einer Bande in dem für isolierte aromatische CH-Gruppen charakteristischen  $\gamma$ -CH-Bereich<sup>2)</sup>). Die übrigen von vornherein möglichen Substitutionsstellen entfallen aufgrund des Verlaufs der Ringschlußreaktion von 3.



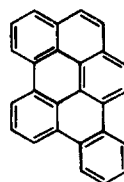
1: R = H

2: R = -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H

3: R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H



4

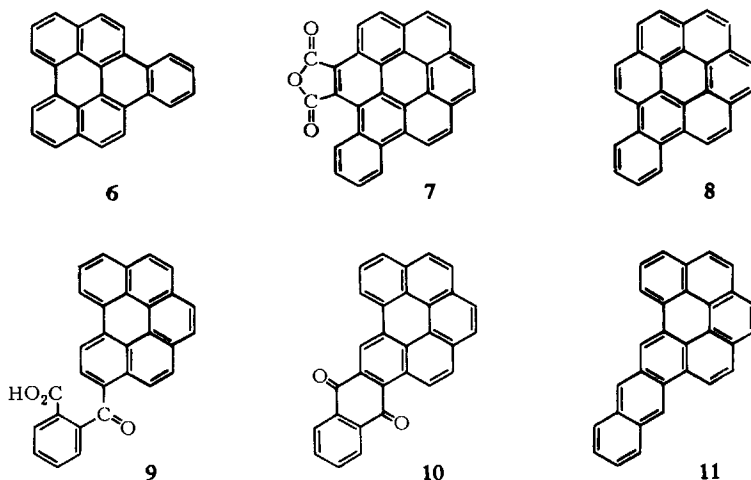


5

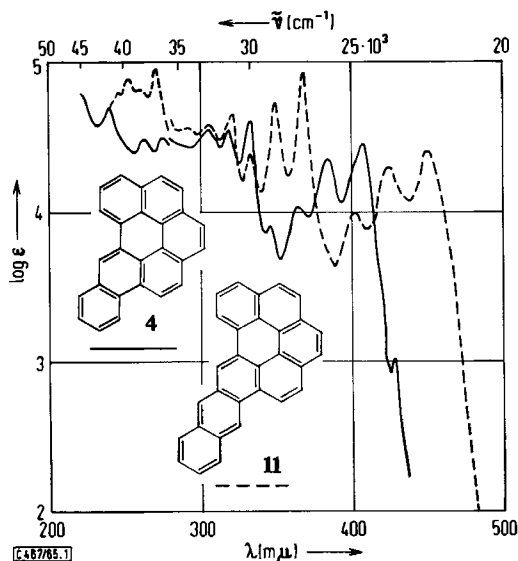
Der in einer Zinkchlorid-Natriumchlorid-Schmelze durchgeführte Ringschluß führt unter gleichzeitiger Aromatisierung des neugebildeten Ringes zu dem bisher nicht

<sup>1)</sup> E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2, S. 60 ff., Academic Press, London-New York, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

<sup>2)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 60 ff., Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955; M. P. Groenewege, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), S. 579, Pergamon Press Ltd., London 1956; M. Zander, Chem. Ber. 92, 2744 (1959); Erdöl Kohle - Erdgas - Petrochem. 15, 362 (1962).



bekanntenen 1.12;4.5-Dibenzo-perylen (4), dessen UV-Spektrum (s. Abbild.) sich deutlich von den Spektren der schon bekannten Dibenzo-perylene 5<sup>3)</sup> und 6<sup>4)</sup> unterscheidet.



Absorptionsspektren. 1.12;4.5-Dibenzo-perylen (4)

in Benzol (—): (Maxima der Banden in  $\mu\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).  $\alpha$ : 429 (3.02);  $p$ : 407 (4.45), 384 (4.35), 364 (4.04), 346 (3.91);  $\beta$ : 333 (4.60), 318 (4.55), 305 (4.55); 276 (4.50), 262 (4.50), 240 (4.70) (ab 280  $\mu\mu$  in Äthanol). 1.12-Benzo-[naphtho-2''-3''-4.5-perylen] (11) in Benzol (---):  $p$ : 450 (4.40), 426 (4.30), 402 (4.00);  $\beta$ : 369 (4.94), 350 (4.73), 333 (4.39); 322 (4.65), 306 (4.58), 292 (4.56), 271 (4.96), 262 (4.81), 254 (4.88)

<sup>3)</sup> E. Clar, Chem. Ber. **81**, 520 (1948).

<sup>4)</sup> F. Bergmann, H. E. Eschinazi und M. Neeman, J. org. Chemistry **8**, 179 (1943); E. Clar, C. T. Ironside und M. Zander, Tetrahedron [London] **6**, 358 (1959); H. Hopff und H. R. Schweizer, Helv. chim. Acta **42**, 2315 (1959).

Die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und *para*-Banden von **4** liegen längerwellig als die von **5**. Dies steht in Übereinstimmung mit der von *E. Clar*<sup>5)</sup> gefundenen und an einem großen experimentellen Material bestätigten Regel, daß die UV-Spektren isomerer aromatischer Kohlenwasserstoffe umso kürzerwellig liegen, je größer die Zahl der ungeteilten  $\pi$ -Elektronen-Sextette ist, mit der sich diese Kohlenwasserstoffe schreiben lassen.

**4** reagiert mit Maleinsäureanhydrid (bei Anwesenheit von Chloranil als Dehydrierungsmittel) zu dem Dicarbonsäureanhydrid **7**, dessen Decarboxylierung zu dem schon auf anderem Wege dargestellten 1.2-Benzo-coronen (**8**)<sup>6)</sup> führt.

Für die bei der Friedel-Crafts-Reaktion von 1.12-Benzo-perylen (**1**) mit Phthalsäureanhydrid entstehende Säure muß in Analogie zu den bei der Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid beobachteten Verhältnissen die Konstitution **9** angenommen werden. Der Ringschluß von **9** zum Chinon **10** gelingt mit siedendem Benzoylchlorid und Schwefelsäure. Reduktion von **10** mit der Zinkstaub-Pyridin-Essigsäure-Methode<sup>7)</sup> führt zu dem bisher nicht bekannten 1.12-Benzo-[naphtho-2'''.3''':4.5-perylen] (**11**). Sein Absorptionsspektrum ist in der Abbild. wiedergegeben.

### Beschreibung der Versuche<sup>8)</sup>

*4-[3-Carboxy-propionyl]-1.12-benzo-perylen (2)*: Zu einer Lösung von 18 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Nitrobenzol wird bei Raumtemperatur eine Mischung von 15 g 1.12-Benzo-perylen (**1**) und 5.5 g Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Nach 20stdg. Rühren der Mischung bei Raumtemperatur zersetzt man mit verd. Salzsäure, saugt die abgeschiedene Säure **2** ab und wäscht mit Nitrobenzol, Benzol und Äther; Ausb. 14 g (68%). Zur Analyse kristallisierte man zunächst aus *o*-Dichlorbenzol um, löste das auskristallisierte Produkt anschließend in wenig heißem Pyridin, versetzte mit Leichtbenzin, goß von den ausgeschiedenen öligen Anteilen ab und ließ die Säure **2** auskristallisieren: gelbe Kristalle vom Schmp. 241–243° (Zers.).

$C_{26}H_{16}O_3$  (376.4) Ber. C 82.96 H 4.28 Gef. C 82.62 H 4.33

*4-[3-Carboxy-propyl]-1.12-benzo-perylen (3)*: 6.0 g Säure **2** (Rohprodukt), 1.9 g Natriumhydroxyd und 2.8 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat werden in 60 ccm Diäthylenglykol 1 Stde. rückfließend zum Sieden erhitzt. Anschließend destilliert man Wasser und überschüss. Hydrazinhydrat ab, bis der Sdp. auf 200° angestiegen ist, und hält die Mischung noch 3 Stdn. im Sieden. Man verdünnt dann mit viel schwach angesäuertem Wasser, erhitzt kurzzeitig zum Sieden, saugt die abgeschiedene Säure **3** ab und wäscht gründlich mit Wasser; Ausb. 5.4 g (93%). Zur Analyse wurde einmal aus Xylol (mit Aktivkohle) und ein zweites Mal (ohne Aktivkohle) umkristallisiert; fast farblose Platten vom Schmp. 245–247°.

UV (in Benzol) (Lage der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern): 393 (4.44), 372 (4.36), 352 (4.04), 332 (3.82), 305 (4.73), 294 (4.64).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1695 (CO-Valenzschwingung), 847, 828, 821, 813 768/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{26}H_{18}O_2$  (362.4) Ber. C 86.16 H 5.01 Gef. C 86.17 H 4.87

<sup>5)</sup> l. c.<sup>1)</sup>, S. 32 ff.

<sup>6)</sup> *E. Clar* und *M. Zander*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1577; *E. Clar*, *C. T. Ironside* und *M. Zander*, Tetrahedron [London] **6**, 358 (1959).

<sup>7)</sup> l. c.<sup>1)</sup>, S. 164 ff.

<sup>8)</sup> 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.

**1.12;4.5-Dibenzo-perylen (4)**: Eine Mischung von 2.0 g *Säure 3* (Rohprodukt), 30 g *Zinkchlorid* und 6 g *Natriumchlorid* wird unter  $\text{CO}_2$  45 Min. auf  $300^\circ$  erhitzt. Die erstarrte Schmelze nimmt man in verd. Essigsäure auf, saugt den Rückstand ab und wäscht gründlich mit Ammoniak und Wasser. Das Produkt (2.3 g) wird anschließend bei  $310^\circ/10^{-3}$  Torr sublimiert, wobei man 0.34 g rohes **4** erhält, das zur Befreiung von etwas durch Spaltung entstandenem 1.12-Benzo-perylen nochmals i. Vak. fraktioniert sublimiert wird. **4** kristallisiert (aus Xylol) in blaßgelben Nadeln, die bei  $218-220^\circ$  schmelzen und sich mit oliv-grüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}$  (326.4) Ber. C 95.68 H 4.32 Gef. C 95.56 H 4.39

**1.2-Benzo-coronen-dicarbonsäure-(3.4)-anhydrid (7)**: 0.2 g **4**, 0.6 g *Chloranil* und 3 g *Maleinsäureanhydrid* werden 2 Stdn. rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung verdünnt man bei ca.  $100^\circ$  mit heißem Xylol, saugt das abgeschiedene *Dicarbonsäureanhydrid 7* ab und wäscht gründlich mit heißem Xylol; Ausb. 0.15 g (58%). Zur Analyse wurde **7** bis  $450^\circ/10^{-4}$  Torr sublimiert; rote Nadeln, die sich oberhalb  $400^\circ$  zersetzen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (420.4) Ber. C 85.70 H 2.88 Gef. C 85.78 H 3.11

**1.2-Benzo-coronen (8)**: 50 mg **7** werden mit 150 mg *Natronkalk* 30 Min. unter Stickstoff auf  $400^\circ$  erhitzt. Anschließend sublimiert man das gebildete **8** i. Vak. ab und kristallisiert aus Xylol: blaßgelbe Nadeln vom Schmp.  $290^\circ$  (Lit.-Schmp.<sup>6)</sup>:  $292-294^\circ$ ). Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs stimmt mit dem Literaturspektrum<sup>6)</sup> überein.

**4-[o-Carboxy-benzoyl]-1.12-benzo-perylen (9)**: Zu einer Lösung von 14 g *Aluminiumchlorid* in 80 ccm Nitrobenzol wird bei Raumtemperatur eine Mischung von 10 g **1** und 5.8 g *Phthalsäureanhydrid* gegeben. Nach 20stdg. Rühren der Mischung bei Raumtemperatur zersetzt man mit verd. Salzsäure, saugt die abgeschiedene *Säure 9* ab und wäscht mit Benzol, Methanol und heißem Wasser; Ausb. 9.4 g (62%). Aus Xylol gelbe Kristalle vom Schmp.  $275-276^\circ$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (424.4) Ber. C 84.89 H 3.80 Gef. C 84.71 H 3.82

**1.12-Benzo-[naphtho-2'''.3''':4.5-perylen]-chinon-(1'''.4''') (10)**: 8.0 g *Säure 9* (Rohprodukt) werden unter Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in 30 ccm *Benzoylchlorid* 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt auskristallisieren, saugt das rohe *Chinon 10* ab und wäscht mit Benzol und Äther. Das Rohprodukt (7.3 g) wird bei  $350^\circ/10^{-2}$  Torr sublimiert und das Sublimat aus Nitrobenzol umkristallisiert; Ausb. 1.3 g (17%); dunkelrote Nadeln, die bei  $290-292^\circ$  schmelzen und sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (406.4) Ber. C 88.65 H 3.47 Gef. C 88.16 H 3.59

**1.12-Benzo-[naphtho-2'''.3''':4.5-perylen] (11)**: Zu 1.0 g *Chinon 10* und 15 g *Zinkpulver* in 50 ccm Pyridin werden in der Siedehitze zunächst 5 ccm *Eisessig*, dann im Verlauf von 2.5 Stdn. 40 ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Schon in der Siedehitze scheiden sich Kristalle aus, die nach Ende der Reaktion abgesaugt und durch Erhitzen mit Salzsäure von Zink befreit werden. Sublimieren bei  $290^\circ/10^{-2}$  Torr liefert 0.2 g **11**, das nach dem UV-Spektrum noch etwas seiner 1'''.4'''-Dihydroverbindung enthält. Um diese in den Kohlenwasserstoff **11** zu überführen, wird das Gemisch mit etwa der gleichen Menge Kupferpulver im  $\text{CO}_2$ -Strom 40 Min. auf  $400^\circ$  erhitzt und anschließend **11** i. Vak. absublimiert. Nach dem Umkristallisieren aus Xylol orangefarbene Nadeln, die bei  $292-293^\circ$  schmelzen und sich mit olivgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. — Aus der Mutterlauge der Zink-Pyridin-Eisessig-Reduktion erhält man bei gleicher Aufarbeitung einen weiteren Anteil von **11**.

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}$  (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.55 H 4.37