

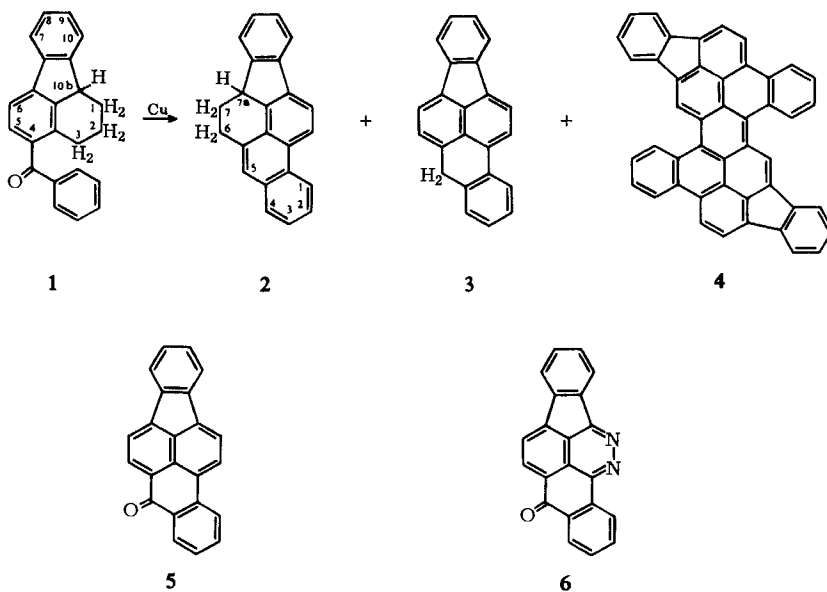
Heinz-Gerhard Franck und R. Kemalettin Erünlü

## Die Synthese des 5*H*-Naphtho[1.2.3-*cd*]fluoranthens (3.4-*o*-Phenylen-benzanthren)

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel  
(Eingegangen am 27. April 1966)

Eine Synthese des 5*H*-Naphtho[1.2.3-*cd*]fluoranthens (3) und einige seiner Oxydations- und Reduktionsprodukte werden beschrieben.

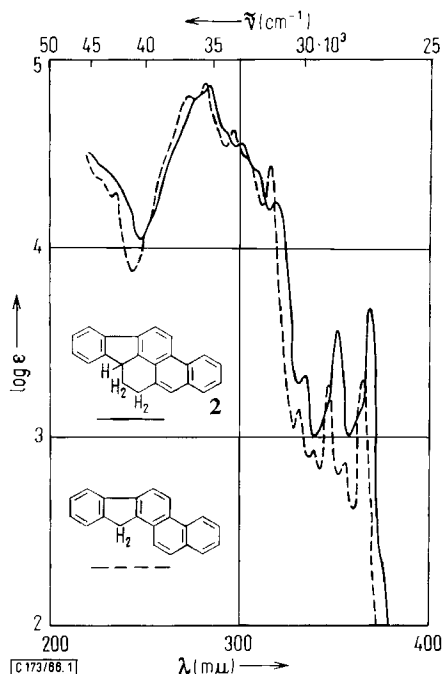
Tetrahydrofluoranthene bildet mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid eine Monobenzoyl-Verbindung. In dieser muß die Benzoyl-Gruppe in *peri*-Stellung zu einer Methylen-Gruppe stehen, wie in Formel 1 angegeben. Dies ergibt sich aus dem Verlauf der Pyrolyse. Wird das Keton 1 in Gegenwart von Kupferpulver auf 400° erhitzt, so findet Pyrolyse unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff statt. Das Pyrolysat



läßt sich zum größten Teil im Vakuum destillieren. Dabei werden beträchtliche Mengen Fluoranthene, das durch Spaltung entstanden ist, zurückgewonnen. Das Chromatogramm des Destillates liefert sodann ein Dihydroderivat des Naphtho[1.2.3-*cd*]fluoranthens, dem die Formel 2 zukommen muß. Seine Konstitution ergibt sich aus dem Vergleich der Absorptionsspektren mit dem bekannten Naphtho-[2'.1': 1.2]-fluor-

ren<sup>1)</sup>. Wie aus Abbild. 1 ersichtlich, sind die beiden Kohlenwasserstoffe sehr eng verwandt. Das Spektrum schließt die Konstitution eines isomeren Tetrahydroderivates mit Anthracen-Teilstruktur aus. Die Wasserstoffatome müssen daher während der Pyrolyse in die in Formel 2 angegebenen Stellungen gewandert sein.

Abbild. 1  
Absorptionsspektren  
(Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$   
in Klammern).  
7.7a-Dihydro-6*H*-naphtho[1.2.3-*cd*]-  
fluoranthen (2) in Äthanol (—).  
 $\alpha$ : 369 (3.70), 352 (3.58),  
335 (3.33);  $p$ : 319 (4.24), 300 (4.56);  
 $\beta$ : 284 (4.86).  
Naphtho-[2':1':1.2]-fluoren  
in Äthanol (---).  
 $\alpha$ : 366 (3.32), 356 (2.88), 347 (3.29),  
338 (2.94), 332 (3.16);  $p$ : 316 (4.44),  
297 (4.62);  $\beta$ : 282 (4.88), 272 (4.80)



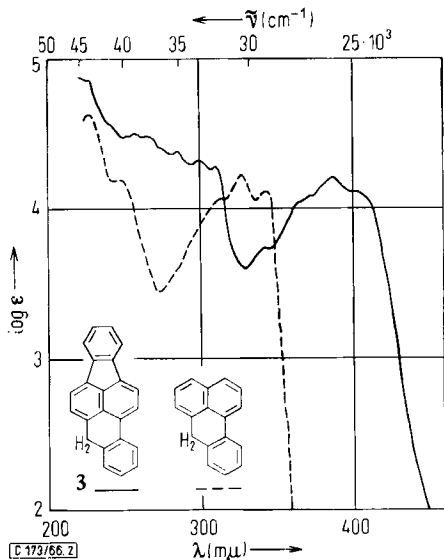
Als nächsten Kohlenwasserstoff erhält man aus dem Chromatogramm das 5*H*-Naphtho[1.2.3-*cd*]fluoranthen (3). Sein Absorptionsspektrum ist in Abbild. 2 dem des Benzanthrens gegenübergestellt. Die langwellige *p*-Banden-Gruppe des Benzanthrens ist bei 3 ungefähr um etwa 70  $m\mu$  nach Rot verschoben. Diese sehr starke Verschiebung zeigt dieselbe enge aromatische Konjugation zwischen Phenyl- und Naphthalin-Teil an, wie sie von *Clar* und *Stephen*<sup>2)</sup> bei einer größeren Anzahl von Benzolen des Fluoranthens beobachtet wurde.

Aus dem Destillationsrückstand des Pyrolysates ist durch Sublimation oder Chromatographie ein schwerlöslicher roter Kohlenwasserstoff zu gewinnen, der wegen seiner Schwerflüchtigkeit offenbar doppeltes Molekulargewicht hat. Wir möchten für diesen Kohlenwasserstoff vorläufig die Konstitution 4 annehmen. Danach wäre er aus 3 in gleicher Weise entstanden wie 4.5;11.12-Dibenzo-peropyren<sup>3)</sup> aus Benzanthron oder Benzanthren. Es sind eine ganze Anzahl solcher Kondensationen aus Benzanthren- oder Benzanthronderivaten bekanntgeworden<sup>3)</sup>. Die Konstitution 4 des

<sup>1)</sup> J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1941, 685.

<sup>2)</sup> E. Clar und J. F. Stephen, Tetrahedron [London] 20, 1559 (1964).

<sup>3)</sup> E. Clar, „Polycyclic Hydrocarbons“, Bd. 2, S. 257–260, Academic Press und Springer-Verlag 1964.

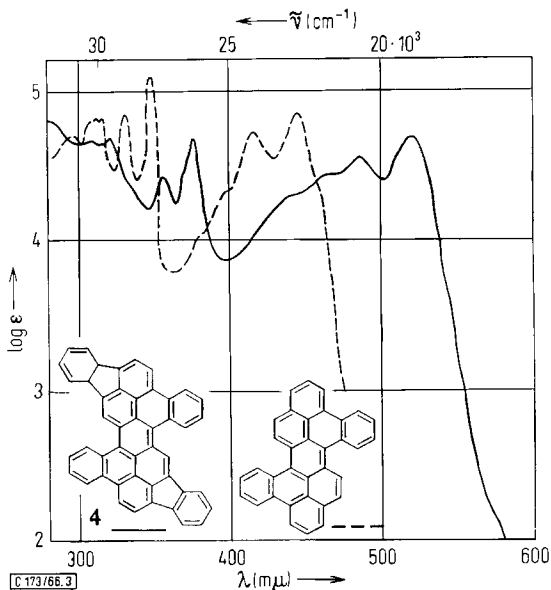


Abbild. 2  
Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).

**5H-Naphtho[1.2.3-cd]fluoranthren (3)**  
in Äthanol (—).

$p$ : 404 (4.12), 389 (4.22), 373 (4.09), 365 (4.04), 342 (3.74), 310 (4.28);  $\beta$ : 299 (4.33), 286 (4.38), 276 (4.40), 268 (4.49), 258 (4.50), 252 (4.48), 241 (4.56).

**Benzanthren** in Äthanol (---).  
 $p$ : 344 (4.13), 329 (4.25), 312 (4.08); 250 (4.20);  $\beta$ : 228 (4.66)



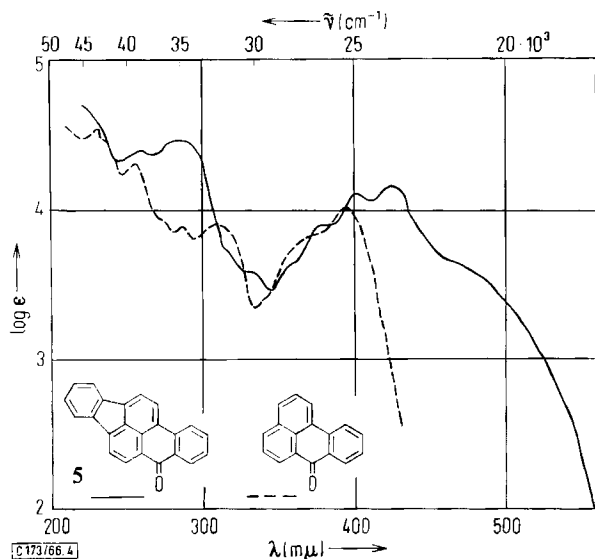
Abbild. 3. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $\text{m}\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).

**Kohlenwasserstoff 4** in Benzol (—).  $p$ : 521 (4.69), 486 (4.54), 464 (4.43);  $\beta$ : 376 (4.68), 356 (4.43); 322 (4.68), 308 (4.66).

**4.5;11.12-Dibenzo-peropyren** in Benzol (---).  $p$ : 445 (4.86), 418 (4.73), 398 (4.36);  $\beta$ : 348 (5.10), 332 (4.85), 316.5 (4.82), 311 (4.82), 296 (4.70)

roten Kohlenwasserstoffes wird durch den Vergleich seines Absorptionsspektrums mit dem des 4,5;11,12-Dibenzo-peropyrens<sup>4)</sup> (Abbild. 3) gestützt. Auch hier ist eine sehr starke Rotverschiebung von etwa 70 m $\mu$  als Folge der Anellierung der Phenylengruppierungen zu verzeichnen.

Bei der Oxydation mit Selendioxid in Eisessig liefert **3** erwartungsgemäß das 5-Oxo-naphtho[1.2.3-*cd*]fluoranthen (**5**). Sein Absorptionsspektrum weist gegenüber dem des Benzanthrons (Abbild. 4) überraschenderweise eine nur geringe Rotverschiebung von etwa 30 m $\mu$  auf.



Abbild. 4. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern). 5-Oxo-naphtho[1.2.3-*cd*]fluoranthen (**5**) in Äthanol (—). 426 (4.16), 402 (4.10), 380 (3.90), 334 (3.58), 285 (4.46), 260 (4.39). Benzanthron in Äthanol (---). 394 (4.00), 310 (3.90), 286 (3.88), 256 (4.30), 236 (4.45), 230 (4.54)

Die weitere Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig verläuft nicht erwartungsgemäß. In Analogie zur Oxydation des 3,4;9,10-Dibenzo-pyrens zu Pentaphen-dichinon<sup>5)</sup> könnte man erwarten, daß eine Tricarbonyl-Verbindung entsteht, die mit Hydrazinhydrat das Azin **6** geben sollte. Die tatsächlich erhaltene Tricarbonyl-Verbindung reagiert mit 2 Moläquiv. Hydrazinhydrat zu einer roten Verbindung, deren Konstitution jedoch nicht aufgeklärt werden konnte.

<sup>4)</sup> E. Clar, Dtsch. Reichs-Pat. 621861 (1933), C. 1936 II, 3601; Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 458 (1943).

<sup>5)</sup> R. Scholl und H. Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 118 (1922).

### Beschreibung der Versuche \*)

*4-Benzoyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen* (1): 80 g *1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen*<sup>6)</sup>, 58 g *Benzoylchlorid* und 250 ccm Benzol werden bei Raumtemp. allmählich mit 80 g *Aluminiumchlorid* versetzt. Die Temperatur steigt auf 40°. Nach halbstdg. Rühren wird die dunkelrote Doppelverbindung mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, die Benzollösung mehrfach mit Wasser und dann mit verd. Ammoniak gewaschen. Man filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Ausb. an Rohketon 120 g. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 143.5–144.5°, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen.

$C_{23}H_{18}O$  (310.4) Ber. C 89.45 H 5.66 O 4.89 Gef. C 89.00 H 5.84 O 5.15

*Pyrolyse*: 110 g des rohen *Ketons* 1 werden mit 10 g *Kupferpulver* auf 400° erhitzt. Es wird zuerst Wasser und dann Wasserstoff abgespalten. Nach 4 Stdn. klingt die Wasserstoffentwicklung ab. Das dunkelrote Pyrolysat wird im Kohlensäurestrom bei 1 Torr destilliert. Zuerst gehen bis 300° 50 g Destillat über, aus *Fluoranthen* bestehend, zwischen 300 und 360° folgen 30 g orangefarbenes Destillat, das, mit Äther angerührt, noch einige Gramm Fluoranthen abscheidet. Der Äther wird abdestilliert, der ölige Rückstand in Benzol an Aluminiumoxid chromatographiert \*\*). Die ersten Fraktionen, die mit konz. Schwefelsäure keine Färbung ergeben, liefern beim Einengen hellgelbe Kristalle des *7.7a-Dihydro-6H-naphtho[1.2.3-cd]-fluoranthens* (2). Aus Benzin/Benzol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 223–224.5°, nicht löslich in konz. Schwefelsäure. Absorptionsspektrum s. Abbild. 1.

$C_{23}H_{16}$  (292.4) Ber. C 94.48 H 5.51 Gef. C 94.57 H 5.39

Die folgenden Fraktionen zeigen mit konz. Schwefelsäure eine hellrosa Farbe und ergeben beim Einengen 2 g goldgelbe Blättchen des *5H-Naphtho[1.2.3-cd]fluoranthens* (3). Aus Benzin/Benzol Blättchen vom Schmp. 233–234°. Absorptionsspektrum s. Abbild. 2.

$C_{23}H_{14}$  (290.4) Ber. C 95.14 H 4.85 Gef. C 95.06 H 4.87

Das *Pikrat* des Kohlenwasserstoffs, aus benzolischer Lösung mit überschüss. *Pikrinsäure* erhalten, bildet rotbraune Nadeln vom Schmp. 155–156°.

$C_{23}H_{16} \cdot 2C_6H_2N_3O_7$  (748.6) Ber. N 11.23 Gef. N 10.97

Die weiteren Fraktionen des Chromatogrammes liefern nach dem Einengen Kristalle des unten beschriebenen Kohlenwasserstoffes 4 und dann Nadeln des ebenfalls unten beschriebenen *5-Oxo-naphtho[1.2.3-cd]fluoranthens* (5).

*Kohlenwasserstoff* 4: 2 g des Pyrolyse-Rückstandes werden bei  $10^{-3}$  Torr sublimiert. Bei 300° erhält man 0.5 g eines roten Sublimates, das aus Pseudocumol rote Nadeln liefert, die bei 465–470° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst blau, dann grün lösen. Absorptionsspektrum s. Abbild. 3.

$C_{46}H_{22}$  (574.6) Ber. C 96.14 H 3.86 Gef. C 95.79 H 4.16

*5-Oxo-naphtho[1.2.3-cd]fluoranthen* (5): 1.0 g 3 wird in 50 ccm Eisessig suspendiert und mit 0.2 g *Selendioxid* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Kristalle werden zusammen mit dem Selen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man kristallisiert aus Benzol und sublimiert i.Vak., um die letzten Reste Selen zu entfernen. Aus Benzin/Benzol orangefarbene

\*) 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 die chromatographischen Arbeiten wurde  $Al_2O_3$  (Riedel-de Haen, standardisiert für Chromatographie) verwendet.

6) *J. v. Braun* und *G. Manz*, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2608 (1930).

Nadeln (0.7 g), die bei 191–192° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure hellrosa lösen. Absorptionsspektrum s. Abbild. 4.

$C_{23}H_{12}O$  (304.3) Ber. C 90.76 H 3.98 O 5.26 Gef. C 90.49 H 3.98 O 5.53

*Chromsäure-Oxydation von 5*: 0.5 g **5**, 0.55 g *Chromsäureanhydrid* und 20 ccm Eisessig werden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die ausgefallenen hellgelben Nadeln (0.4 g) werden bei 250°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Das Sublimat liefert aus Xylol hellgelbe Kristalle, die bei 269–270° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure gelb-rot lösen. Mit alkalischem Natriumdithionit entsteht eine grüne Küpe.

$C_{21}H_{10}O_3$  (310.3) Ber. C 81.27 H 3.25 O 15.47 Gef. C 80.74 H 3.35 O 15.91

Mit 2 Moläquiv. *Hydrazinhydrat* in Pyridin gibt das Oxydationsprodukt kirschrote Blättchen, die sich bei 300° zersetzen und mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Farbe liefern.

$C_{21}H_{14}N_4O$  (338.4) Ber. N 16.55 Gef. N 16.15

Der Stickstoff-Wert stimmt formal auf ein Dihydrazon oder Azin-hydrazon. Eine Strukturformel läßt sich aus der N-Bestimmung nicht herleiten.

[173/66]