

R. Kemalettin Erünlü

Synthesen von höheren Benzologen des Phenalens

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

(Eingegangen am 1. September 1966)

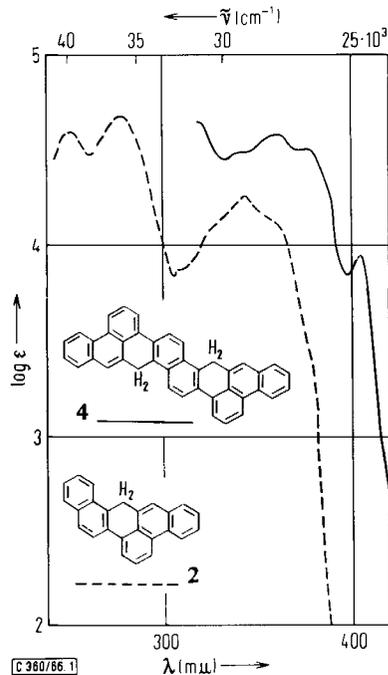


Die Ketone **3** und **6** geben bei der Pyrolyse mit Kupferpulver die Phenalenbenzologen **4** und **7**. Der Kohlenwasserstoff **4** gibt bei der Oxydation das Chinon **5**.



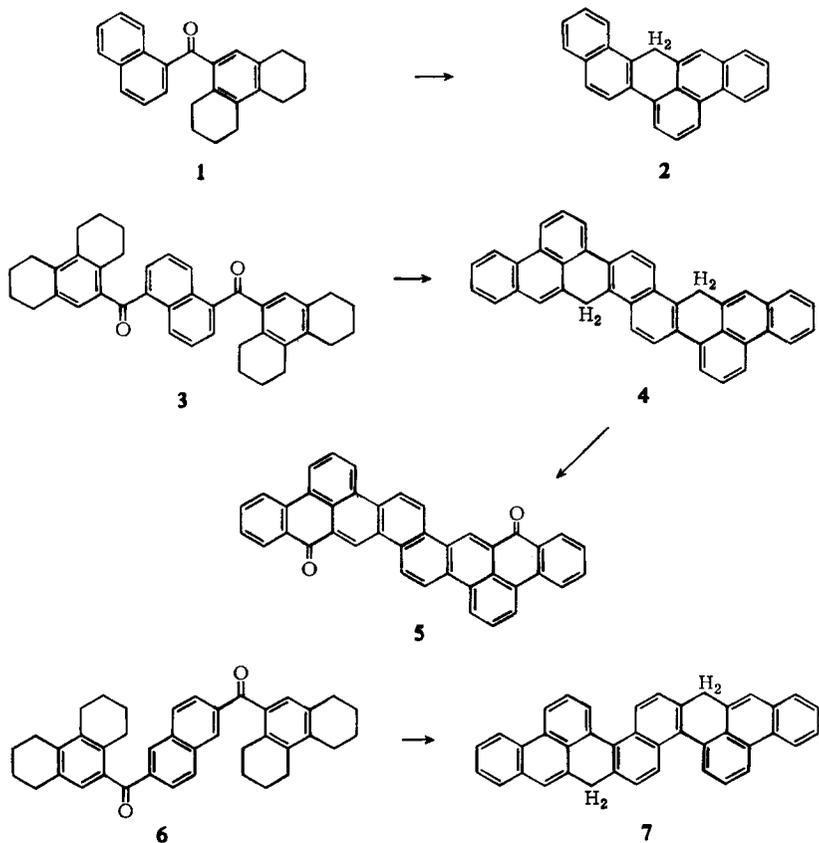
In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß sich das Keton **1** bei der Pyrolyse mit Kupferpulver in das Benzonaphthophenalen **2** überführen läßt. Eine Umlagerung findet dabei nicht statt, ebensowenig wie bei der Pyrolyse des entsprechenden β -Naphthoylketons, die zu einem Kohlenwasserstoff mit einer stark „overcrowded“ Struktur führt. Nach diesem Ergebnis konnte auch die Pyrolyse des Diketons **3** in Gegenwart von Kupferpulver vorgenommen werden. Dieses Diketon läßt sich leicht aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)-dichlorid, Octahydrophenanthren und Aluminiumchlorid gewinnen. Bei der Pyrolyse des Diketons entsteht erwartungsgemäß nur

Abbild. 1
Absorptionsspektren
(Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$
in Klammern)
12.12'-Dihydro-5.6;5'.6'-dibenzo-tetraceno-
[1.2:2'.1']tetracen (**4**) in Trichlorbenzol (—).
 α : 403 (3.96); p : 377 (4.50), 360 (4.58),
ca. 342 (ca. 4.50 Schulter).
7.8-Benzo-naphtho[1'''.2''':2.3]phenalen (**2**)
in Heptan (---).
 p : 356 (4.10), 343 (4.26); β : 278 (4.68), 250 (4.60)



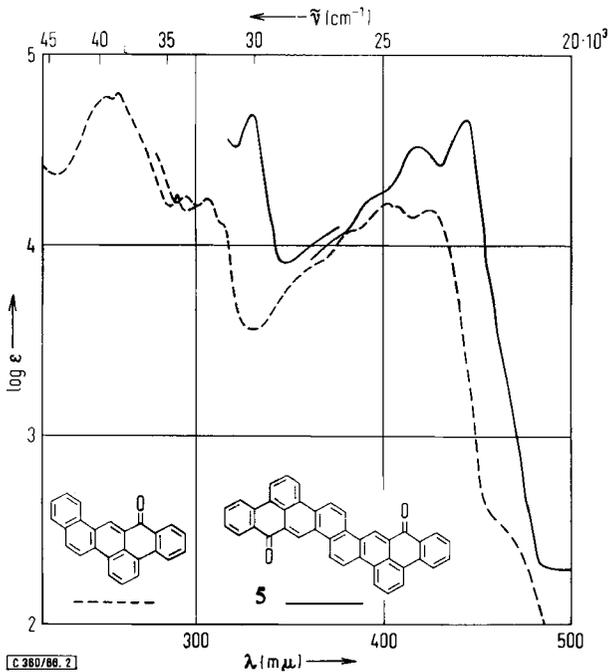
¹⁾ R. K. Erünlü, Chem. Ber. 98, 743 (1965).

ein Kohlenwasserstoff, der die Struktur **4** (12.12'-Dihydro-5.6;5'.6'-dibenzo-tetraceno[1.2:2'.1']tetracen) hat. Er verhält sich wie ein doppeltes Phenalen. Sein Spektrum (s. Abbild. 1) steht dem des Kohlenwasserstoffs **2** nahe, von dem es sich nicht durch



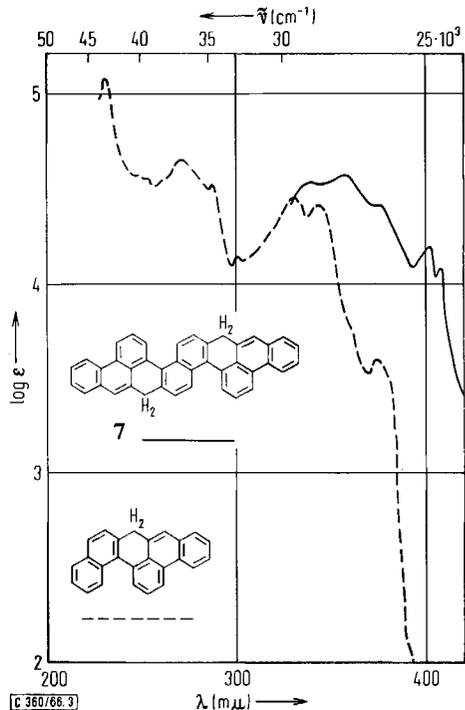
eine aromatische Anellierung, sondern eine weniger wirksame Arylierung ableitet. Die Dihydro-Struktur mit den beiden Wasserstoffatomen in 12- und 12'-Stellung ist daher wohl begründet. Bei der Oxydation mit Selendioxyd in Nitrobenzol entsteht das gelbe Chinon **5**. Die Konstitution **5** ergibt sich in Analogie zu der des entsprechenden Benzonaphthophenalenons¹⁾ und überdies aus der Verwandtschaft der UV-Spektren (Abbild. 2) der beiden Verbindungen.

Das Diketon **6** kann aus Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-dichlorid, Octahydrophenanthren und Aluminiumchlorid dargestellt werden. Seine Pyrolyse ergibt ohne Umlagerung den Kohlenwasserstoff **7**, der ebenfalls nur gelb ist und dem Kohlenwasserstoff **4** ähnelt. Sein Absorptionsspektrum (Abbild. 3) zeigt nicht den Typus eines hochanellierten Systems, sondern steht in guter Übereinstimmung mit der Phenalen-Struktur.



Abbild. 2
 Absorptionsspektren
 (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern)
 5,6:5'.6'-Dibenzo-tetraceno-
 [1.2:2'.1']tetracen-chinon-
 (11.11') (5)
 in Trichlorbenzol (—).
 443 (4.65), 416 (4.52), ca. 394
 (ca. 4.26 Schulter), 331 (4.68)
 (ab 360 $m\mu$ in Benzol).
 2.3-Benzo-naphtho-
 [2''.1'':7.8]phenalenon-(1)
 in Benzol (---).
 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)

Abbild. 3
 Absorptionsspektren
 (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$
 in Klammern)
 5.5'-Dihydro-11.12;11'.12'-dibenzo-
 tetraceno[1.2:2'.1']tetracen (7)
 in Trichlorbenzol (—).
 α : 407 (4.07), 401 (4.18); p : 378 (4.40),
 357 (4.56), 340 (4.52)
 7.8-Benzo-naphtho[2''.1'':2.3]phenalen
 in Heptan (---).
 α : 375 (3.60); p : 344 (4.40), 328 (4.45),
 302 (4.14); β : 288 (4.52), 272 (4.65),
 232 (5.08)



Würde bei der Pyrolyse eine Umlagerung eintreten, so sollte der Kohlenwasserstoff **4** entstehen, was nicht der Fall ist.

Herrn *U. Tietze* danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche *

1.5-Bis-[1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren-carboyl-(9)]-naphthalin (3): Zu einer Lösung von 60 g *Naphthalin-dicarbonssäure-(1.5)-dichlorid* und 300 g *1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren (75-proz.)* in 300 ccm Benzol werden bei Raumtemperatur 80 g *Aluminiumchlorid* portionsweise zugegeben, wobei die Temperatur auf 40° steigt und die Reaktionsmischung eine dunkelrote Färbung annimmt. Nach 30 Min. zersetzt man mit Eis/verd. Salzsäure, saugt das rohe **3** ab und kocht mit verd. Salzsäure, Ammoniak und Wasser aus; Ausb. 82 g. — Zur Analyse wurde mehrere Male aus Pseudocumol umkristallisiert, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 239—240°, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen.

$C_{40}H_{40}O_2$ (552.7) Ber. C 86.91 H 7.30 Gef. C 87.38 H 7.25

12.12'-Dihydro-5.6;5'.6'-dibenzo-tetraceno[1.2:2'.1']tetracen (4): Die Lösung von 80 g rohem **3** in 500 ccm 1-Methyl-naphthalin wird heiß filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter CO_2 zunächst 30 Min. auf 400° erhitzt und dann nach Zugabe von 5 g *Kupferpulver* weitere 3 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten, wobei Wasser und Wasserstoff abgespalten werden. Nach Ende der Reaktion läßt man auf 300° abkühlen, verdünnt vorsichtig mit Pseudocumol, filtriert heiß und läßt aus der filtrierten Lösung **4** auskristallisieren; Ausb. 3 g. — Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert und aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 427—429° (Schmelzpunktsdepression mit 7 370°). Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett-blau.

$C_{40}H_{24}$ (504.6) Ber. C 95.02 H 4.80 Gef. C 95.04 H 4.85

5.6;5'.6'-Dibenzo-tetraceno[1.2:2'.1']tetracen-chinon-(11.11') (5): 0.1 g **4** wird in 15 ccm Nitrobenzol mit 0.3 g *Selendioxid* rückfließend 1 Stde. gekocht. Das auskristallisierende **5** wird abgesaugt und i. Vak. sublimiert, braune Kristalle vom Schmp. > 500° (Zers.), die sich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe lösen.

$C_{40}H_{20}O_2$ (532.6) Ber. C 90.02 H 3.78 Gef. C 89.91 H 3.89

2.6-Bis-[1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-phenanthren-carboyl-(9)]-naphthalin (6): 50 g *Naphthalin-dicarbonssäure-(2.6)-dichlorid* und 300 g *1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-phenanthren (75-proz.)* werden wie bei **3** mit *Aluminiumchlorid* in Benzol umgesetzt, wobei die Reaktionsmischung eine orange-rote Färbung annimmt, und analog aufgearbeitet. Ausb. 102 g **6**. — Zur Analyse wurde mehrere Male aus Pseudocumol umkristallisiert, gelbliche Nadeln vom Schmp. 277—278°, die sich in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe lösen.

$C_{40}H_{40}O_2$ (552.7) Ber. C 86.91 H 7.30 Gef. C 86.40 H 7.54

5.5'-Dihydro-11.12:11'.12'-dibenzo-tetraceno[1.2:2'.1']tetracen (7): 75 g rohes **6** werden genau wie **3** bei der Darstellung von **4** mit *Kupferpulver* erhitzt, aufgearbeitet (Ausb. 3 g **7**) und zur Analyse gereinigt; goldgelbe Nadeln vom Schmp. 435—440° (*o*-Dichlorbenzol), die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe lösen.

$C_{40}H_{24}$ (504.6) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.08 H 5.08

* 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.