

Maximilian Zander und Walter H. Franke

## Mehrkernige aromatische Systeme durch Diensynthesen mit Chrysenchinon-(2.8)

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel  
(Eingegangen am 29. Januar 1968)

Aus Chrysenchinon-(2.8) (1) und Maleinsäureanhydrid entsteht mit Chloranil als Dehydrierungsmittel durch zweifache Diensynthese und Aromatisierung Anthanthron-tetracarbonsäure-(4.5.10.11)-dianhydrid (3). 3 wird zu Anthanthron (4) decarboxyliert. — Mit Nitrobenzol als Dehydrierungsmittel wird Maleinsäureanhydrid nur einmal addiert. Das dem Addukt 5 zugrunde liegende 3.4-Benzpyren-Gerüst wird durch Überführung in den Kohlenwasserstoff bewiesen. — Mit Naphthochinon-(1.4) bildet 1 die polycyclischen Chinone 7 und 8. 7 wird zu dem bisher nicht bekannten 4.5-Benzo-naphtho-[2''3''':1.2]-pyren (9) reduziert.

Im Rahmen von Untersuchungen über den Aufbau mehrkerniger aromatischer Systeme durch Diensynthese<sup>1)</sup> interessierte uns das Verhalten des Chrysenchinons-(2.8) (1)<sup>2)</sup>, das zweimal die Styrol-Gruppierung enthält und daher zu Diensynthesen befähigt sein sollte.

1 reagiert mit siedendem Maleinsäureanhydrid (MSA) bei Anwesenheit von Chloranil als Dehydrierungsmittel zu dem bislang nicht bekannten Anthanthron-tetracarbonsäure-(4.5.10.11)-dianhydrid (3). Die Konstitution von 3 folgt aus der Bildungsweise, der Elementaranalyse sowie der Decarboxylierung zu Anthanthron (4)<sup>3)</sup> mit Kupferpulver in Chinolin. Das vermutlich zunächst gebildete Diels-Alder-Addukt 2 geht wohl entweder direkt oder nach Dehydrierung eine zweite Diensynthese ein und wird dann zu 3 aromatisiert.

Anders verläuft die Umsetzung von 1 mit MSA, wenn man siedendes Nitrobenzol als Dehydrierungsmittel verwendet. Man erhält ein schwerlösliches, tiefblaues 1:1-Addukt  $C_{22}H_{10}O_5$  (5), das in einer Zinkstaub/Zinkchlorid-Schmelze<sup>4)</sup> reduziert und mit Natronkalk zu 3.4-Benzpyren (6) decarboxyliert wurde. Das Infrarotspektrum (siehe exp. Teil) von 5 weist die für Säureanhydrid- und OH-Gruppen charakteristischen Banden auf, aber keine für Chinon-Carbonyl-Gruppen. 5 kann sich aus dem primär entstehenden Diels-Alder-Addukt 2 durch partielle Dehydrierung und

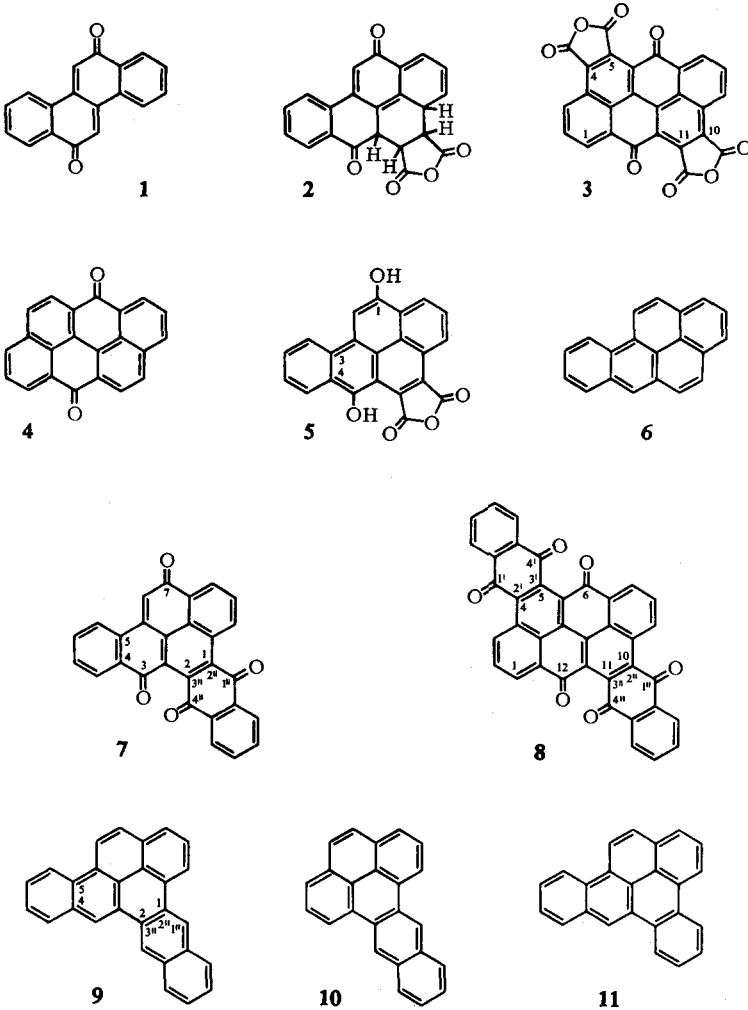
1) M. Zander, Chem. Ber. 92, 2740 (1959); M. Zander und W. H. Franke, ebenda 94, 446 (1961); M. Zander, ebenda 94, 2894 (1961); K. F. Lang und M. Zander, ebenda 95, 673 (1962); M. Zander und W. H. Franke, ebenda 101, 212 (1968).

2) E. Beschke, Liebigs Ann. Chem. 384, 143, 173 (1911).

3) L. Kalb, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1724 (1914); Dtsch. Reichs-Pat. 280 787 (1913).

4) E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1645 (1939).

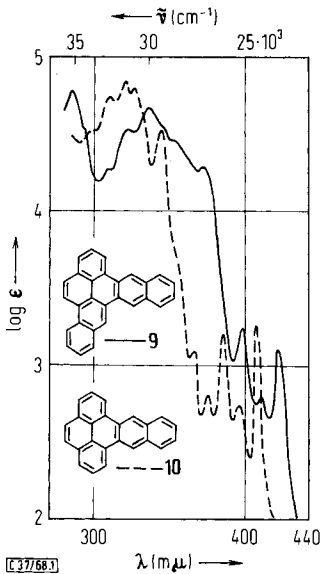
Wasserstoffverschiebung bilden. Schwer verständlich ist die tiefblaue Farbe (breites Absorptionsmaximum bei ca.  $640\text{ m}\mu$  in Trichlorbenzol). Das deutet auf besondere strukturelle Gegebenheiten hin, die durch die Formel 5 nicht ausgedrückt werden und später untersucht werden sollen.



Bei der Umsetzung von Chrysenchinon-(2.8) (1) mit Naphthochinon-(1.4) in siedendem Nitrobenzol erhält man nebeneinander zwei polycyclische Chinone 7 und 8. Die Konstitutionen ergeben sich aus der Bildungsweise, den Elementaranalysen und den Eigenschaften der Verbindungen.

Das Chinon 7 wurde in einer Zinkstaub/Zinkchlorid-Schmelze<sup>4)</sup> zu dem bisher nicht bekannten 4.5-Benzo-naphtho-[2'',3'':1.2]-pyren (9) reduziert. Wie aus der

Abbild. ersichtlich, steht dessen Ultravioletspektrum in naher Beziehung zu dem des Naphtho-[2'.3':1.2]-pyrens (10)<sup>5)</sup>. Beim Übergang vom 1.2;4.5-Dibenzpyren (11)<sup>6)</sup> zu 9 beobachtet man eine bathochrome Verschiebung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande (25 bzw. 29.5 m $\mu$ ), aber eine schwach hypsochrome Verschiebung der para-Bande (5 m $\mu$ ).



Absorptionsspektren in Benzol (Maxima der Banden in m $\mu$  mit log  $\epsilon$  in Klammern).

4.5-Benzo-naphtho-[2'.3':1.2]-pyren (9) (—):  $\alpha$ : 421 (3.10), 410 (2.78), 3.98 (3.23); p: 373 (4.28), 355 (4.44), 345 (4.56);  $\beta$ : 336 (4.67), 322 (4.52);  $\beta'$ : 286 (4.78).

Naphtho-[2'.3':1.2]-pyren (10) (---):  $\alpha$ : 407.5 (3.26), 396 (2.74), 386 (3.20), 375 (2.80), 367 (3.08); p: 345 (4.52), 328 (4.80);  $\beta$ : 321 (4.85), 309 (4.74), 297 (4.53)

### Beschreibung der Versuche \*)

*Chrysenchinon*-(2.8) (1) wurde nach *Beschke*<sup>2)</sup> und *Badger*<sup>7)</sup> synthetisiert. — Die Verseifung des 2.8-Diacetoxy-chrysens geschah mit konz. *Schwefelsäure* ohne Verdünnungsmittel<sup>2)</sup> bei Raumtemp. Die Verseifung mit wenig konz. Schwefelsäure in siedendem Äthanol<sup>2)</sup> gelingt nicht, es entsteht vielmehr das bisher nicht beschriebene 2.8-Diäthoxy-chrysen in farblosen Kristallen vom Schmp. 205–206°, unlöslich in wäßr. Alkali.

$C_{22}H_{20}O_2$  (316.4) Ber. C 83.51 H 6.37 O 10.11 Gef. C 83.65 H 6.24 O 10.28

*Anthanthron-tetracarbonsäure*-(4.5.10.11)-dianhydrid (3): Zu 1.25 g 1 in 30 g *Maleinsäureanhydrid* werden in der Siedehitze 6 g *Chloranil* gegeben und die Mischung 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt auf ca. 130° abkühlen, verdünnt mit heißem Xylol, saugt noch in der Wärme ab und wäscht gründlich mit Xylol: 1.6 g (73%). Zur Reinigung wird das extrem schwerlösliche Produkt mit Xylol ausgekocht. Olivgrünes, mikrokristallines Pulver, das sich ab ca. 370° zersetzt und sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure löst.

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

<sup>5)</sup> E. Clar, J. chem. Soc. [London] 1949, 2168; A. D. Campbell, ebenda 1954, 3659.

<sup>6)</sup> E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 609 (1943); A. Zinke und W. Zimmer, Mh. Chem. 81, 783 (1950); 82, 348 (1951); A. Zinke und R. Ott, ebenda 82, 946 (1951).

<sup>7)</sup> G. M. Badger, J. chem. Soc. [London] 1948, 999.

IR (KBr): 1838, 1770 (Säureanhydrid); 1664 (Chinon); weitere intensive Banden: 1239, 1188, 917/cm.

$C_{26}H_6O_8$  (446.3) Ber. C 69.96 H 1.36 O 28.68 Gef. C 69.69 H 1.59 O 29.12

*Anthanthron* (**4**): 1.0 g **3**, 1 g *Kupferbronze* und 1 g *Kupfer(II)-acetat* werden in 3 ccm 50proz. Essigsäure und 40 ccm Chinolin 20 Stdn. unter  $N_2$  und Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß, wäscht den aus Anthanthron und anorganischem Material bestehenden Rückstand mit Benzol und sublimiert ihn bei  $300^\circ/10^{-2}$  Torr. Ein weiterer Anteil von **4** fällt beim Verdünnen der Chinolin-Mutterlauge mit verd. Salzsäure aus und wird ebenfalls sublimiert. Ausb. 0.37 g (54%) **4**<sup>3</sup>), identifiziert durch Vergleich seines IR-Spektrums (KBr) mit authent. Spektrum (Sadtler Standard Spectra, Spektrum No 19528).

*1.5-Dihydroxy-3.4-benzopyren-dicarbonensäure-(6.7)-anhydrid* (**5**) (?): 1.25 g **1** und 12 g *Maleinsäureanhydrid* werden in 30 ccm *Nitrobenzol* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, noch heiß abgesaugt und mit Nitrobenzol, Benzol und Äther gewaschen. Ausb. 0.90 g (52%). Zur Reinigung kocht man das sehr schwerlösliche Produkt mit Xylol aus; tiefblaue, mikrokristalline Plättchen, Zers. ab ca.  $370^\circ$ , unlöslich in konz. Schwefelsäure.

IR (KBr): 3378 (OH); 1795, 1724 (Säureanhydrid); weitere intensive Banden: 829, 793, 763/cm.

$C_{22}H_{10}O_5$  (354.3) Ber. C 74.57 H 2.85 O 22.58 Gef. C 74.92 H 2.89 O 22.26

*Überführung von 5 (?) in 3.4-Benzopyren* (**6**): Eine innige Mischung von 0.50 g **5** (?), 2 g *Zinkstaub*, 20 g wasserfreiem *Zinkchlorid* und 4 g *Natriumchlorid* wird 10 Min. auf  $300-310^\circ$  erhitzt. Man nimmt die erkaltete Schmelze in verd. Salzsäure auf, kocht, bis alles Zink in Lösung gegangen ist, saugt den Rückstand ab und kocht noch einmal mit Salzsäure und zweimal mit Wasser aus. Das Rohprodukt (0.29 g) wird mit *Natronkalk* vermischt und 20 Min. auf  $350-360^\circ$  (unter  $N_2$ ) erhitzt; anschließend sublimiert man das entstandene *3.4-Benzopyren* i. Vak. ab. Ausb. 67 mg (19%). Identifizierung durch Vergleich des UV- und IR-Spektrums mit authent. Spektren, Schmp. und Misch-Schmp.  $176-177^\circ$  (aus Benzin/Benzol).

*4.5-Benzo-naphtho-[2''.3'':1.2]-pyren-dichinon-(3.7;1''.4'')* (**7**) und *Dinaphtho-[2'.3':4.5;2''.3'':10.11]-anthanthren-trichinon-(6.12;1'.4';1''.4'')* (**8**): 2.5 g **1** und 6.0 g *Naphthochinon-(1.4)* werden in 30 ccm *Nitrobenzol*  $3\frac{1}{4}$  Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt das rohe **8** ab und wäscht mit Nitrobenzol, Benzol und Äther (0.6 g). — Aus der Nitrobenzol-Mutterlauge haben sich nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. 0.6 g rohes **7** abgeschieden, die in gleicher Weise gewaschen werden.

Das rohe **8** wird zunächst bis  $350^\circ/10^{-3}$  Torr sublimiert, wobei 0.06 g Sublimat anfallen, die man verwirft. Der Rückstand wird bis  $490^\circ/10^{-3}$  Torr weitersublimiert. Die dabei anfallende Fraktion (0.15 g, ca. 3%) stellt hochangereichertes **8** dar, das noch einmal resublimiert wird. Braune Kriställchen, die bis  $450^\circ$  nicht schmelzen und sich rot in konz. Schwefelsäure lösen.

IR (KBr): 1678, 1656 (Chinon); weitere intensive Banden: 1259, 763, 718/cm.

$C_{38}H_{14}O_6$  (566.5) Ber. C 80.56 H 2.49 O 16.95 Gef. C 80.56 H 2.59 O 17.09

Das rohe **7** wird bis  $350^\circ/10^{-3}$  Torr sublimiert. Das Sublimat (0.44 g) stellt hochangereichertes **7** dar, das aus Nitrobenzol umkristallisiert wird: 0.41 g (10%) dunkel-olivgrüne, längliche Platten, die bei  $346-348^\circ$  schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure braun lösen.

IR (KBr): 1678, 1656, 1634 (Chinon); weitere intensive Banden: 1393, 1302, 1263, 906, 764/cm.

$C_{28}H_{12}O_4$  (412.4) Ber. C 81.55 H 2.93 O 15.52 Gef. C 81.26 H 2.85 O 15.54

4.5-*Benzo-naphtho*-[2'''.3''':1.2]-*pyren* (9): Eine innige Mischung von 0.30 g *Benzo-naphtho-pyrenchinon* 7, 1.2 g *Zinkstaub*, 20 g wasserfreiem *Zinkchlorid* und 4g *Natriumchlorid* wird 8 Min. auf 310° erhitzt und wie bei 6 aufgearbeitet. Das gründlich mit Ammoniak gewaschene Rohprodukt (0.3 g) wird mit *Kupferbronze* vermischt, unter CO<sub>2</sub> ca. 1 Stde. auf 400° erhitzt und anschließend der Kohlenwasserstoff i. Vak. absublimiert: 84 mg (33%)<sup>8)</sup>. Aus Xylol gelbe Nadeln vom Schmp. 255—256°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe lösen.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub> (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.27 H 4.75

---

<sup>8)</sup> Die Behandlung mit Kupfer hat den Zweck, evtl. überhydriertes Material zum aromatischen Kohlenwasserstoff zu dehydrieren.