

Christian Jutz, Richard Kirchlechner und Hans-Jürgen Seidel

Über die Umsetzung von Phenalen mit vinylogenen Formamidinium-Salzen: Synthese substituierter Pyrene und des Azuleno[5.6.7-*cd*]phenalens¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Dezember 1968)

Die Anionen des Phenalens (**1c**) und seiner Derivate **12**, **13** und **18** setzen sich mit den vinylogenen Formamidinium-perchloraten **2** bzw. **7**, **8**, **10** und **21** zu resonanzstabilisierten, tiefenfarbigen Enaminen vom Typ **4**, Vinylogenen des 1-Aminomethylen-phenalens, um. Erhitzen der aus **1c** mit **7a–p**, **8** und **10** gebildeten Enamine auf 120–180° führt in hohen Ausbeuten zu gezielt substituierten Pyrenen (**6a–p**, **9**, **11**). Analog konnten auch Benzopyrene und aus **22** das pentacyclische Azuleno[5.6.7-*cd*]phenalen aufgebaut werden.

Phenalenon²⁾, Indeno[2.1-*a*]phenalen³⁾ und 1-Methylen-10.10-dicyan-phenalen⁴⁾, die das gekreuzt-konjugierte Bindungssystem des wohl extrem reaktiven, unbekanntenen 1-Methylen-phenalens enthalten, sind durch Akzeptorsubstituenten auf eine Grenzstruktur mit Phenalenium-Ion (**1a**) polarisiert, dessen hoher Resonanzenergie sie ihre Stabilität und besonderen Eigenschaften verdanken. Nach der Theorie besitzt das Phenaleniat-Ion (**1c**) die gleiche π -Elektronen-Energie wie **1a** und das Radikal **1b**, da **1** ein nichtbindendes Molekülorbital (NBMO) besitzt. Vom 1-Methylen-phenalen sollten daher auch Derivate existieren, die ihre Stabilität auf eine Polarisierung durch Donorsubstituenten zu einer Grenzformel mit **1c**-Anion zurückführen.

Enamine des 1-Methylen-phenalens (**4a–e**)

Gekreuzt-konjugierte Vertreter des neuen Verbindungstyps liegen in den Vinylogenen des 1-Aminomethylen-phenalens (**4a–e**) vor, die durch nucleophile Verdrängungsreaktion aus den vinylogenen Formamidinium-perchloraten **2a–e** und dem Anion **1c** über die nicht faßbare Zwischenstufe **3** gebildet werden. Ihre Synthese erfolgt also

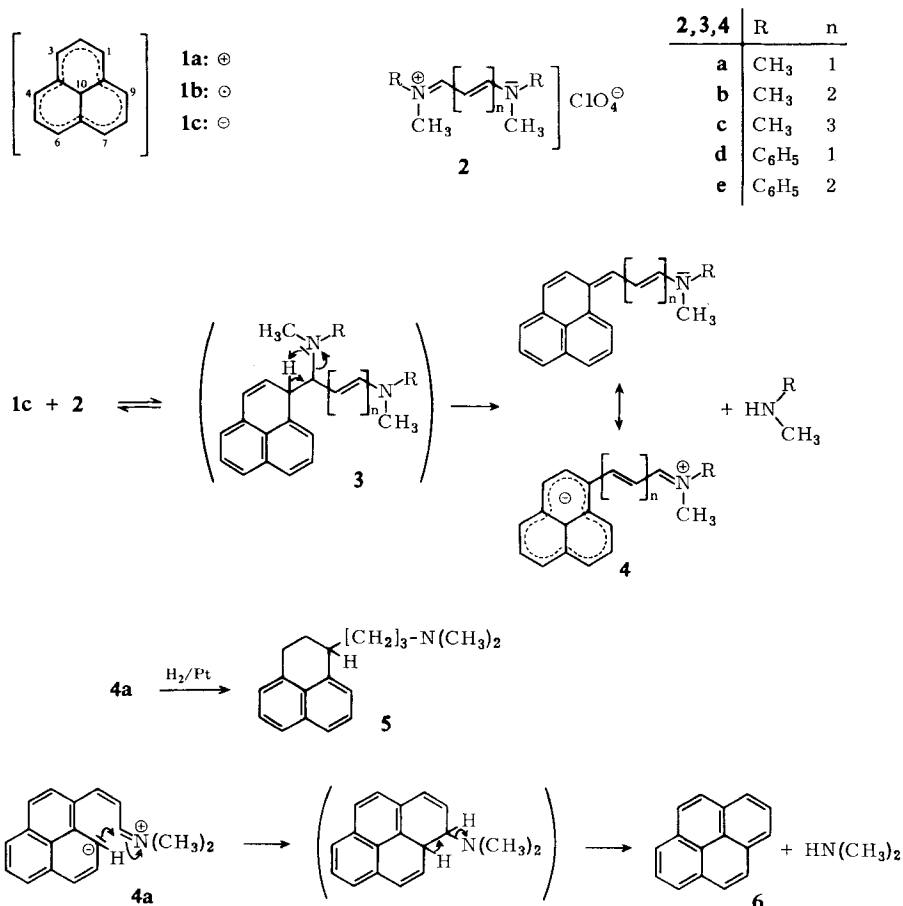
¹⁾ C. Jutz, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Würzburg, April 1966; C. Jutz und R. Kirchlechner, *Angew. Chem.* **78**, 493 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 516 (1966); Dissertat. R. Kirchlechner, Techn. Hochschule, München 1967.

²⁾ D. H. Reid, *The Chemistry of the Phenalenes*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **19**, 274 (1965).

³⁾ D. H. Reid, *Tetrahedron [London]* **3**, 339 (1958).

⁴⁾ H. Prinzbach und V. Freudenberg, *Angew. Chem.* **77**, 346 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 243 (1965).

analog derjenigen der Aminofulvene⁵⁾, und die tieffarbigen, nur schwach basischen Verbindungen sind als Strukturisomere der entsprechenden Aminofulvene des Fluorens⁵⁾ diesen chemisch recht ähnlich. Vorteilhaft erwies sich die Reaktionsführung in Pyridinlösung und die Freisetzung von **1c** aus Phenalen mittels Natriummethanolat im Molverhältnis 1:1:1 der Komponenten. Schon bei Raumtemperatur erfolgt die Umsetzung fast augenblicklich unter Farbumschlag. Sie wurde zumeist durch mehrstündiges Erwärmen auf 60° zu Ende geführt. Alle Operationen müssen unter Reinstickstoff ausgeführt werden, da **1c** schon durch Spuren von Luftsauerstoff augenblicklich unter Grünfärbung zu **1b** entladen wird. Bildung von Peropyren und unerwünschten Polymeren sowie ein starkes Absinken der Ausbeuten wären die Folge. Die Enamine **4a** – **e** entstehen in prakt. quantitativen Ausbeuten; aber auch sie sind recht luftempfindliche, polymerisationsfreudige Substanzen, deren Reinigung bis zur Analysenreinheit mühsam und verlustreich, nur an entgastem Aluminiumoxid unter Reinstickstoff bei **4a** und **4b** gelang. Unzersetzt sind **4a** – **e** nur unter Stickstoff



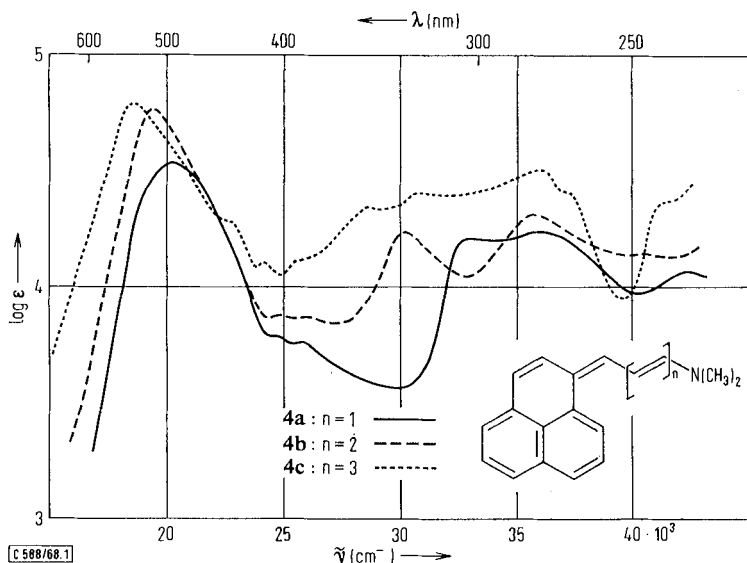
⁵⁾ C. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. **97**, 3331 (1964).

bei -20° längere Zeit haltbar. Die Darstellung des 1-Dimethylaminomethylenphenalens aus **1c** und Tetramethyl-formamidinium-perchlorat bzw. Phenalen und Dimethylformamid-diäthylacetal gelang nicht. Wir erhielten dabei orangefarbene, zersetzliche Öle, die auch nach mehrfacher Chromatographie nicht kristallisierten.

Bei der Hydrierung an Pt in Essigester/Eisessig nahm **4a** unter Entfärbung langsam 3 Mol Wasserstoff auf. Das gebildete 1-[3-Dimethylamino-propyl]-2,3-dihydrophenalen (**5**) wurde als kristallines Hydrochlorid aus seiner ätherischen Lösung gefällt. Sein UV-Spektrum gleicht dem des Naphthalins.

Spektren der Enamine **4a–e**

Die ausgeprägte Verwandtschaft zu den strukturisomeren Aminofulvenen des Fluorens⁵⁾ kommt im spektralen Verhalten von **4a–e** zum Ausdruck. Bei gleicher Seitenkette sind die langwelligen Maxima der Phenalen-Derivate um ca. 60–80 nm längerwellig verschoben. Mit $\Delta\lambda$ 21 nm ($\Delta\tilde{\nu}$ 819/cm) und $\Delta\lambda$ 24 nm ($\Delta\tilde{\nu}$ 858/cm) in Acetonitril ist der Vinylensprung bei Kettenverlängerung von **4a** nach **4b** und **4b** nach **4c** ungewöhnlich klein für die Hauptbande eines merocyaninartigen Systems. Der Ersatz einer *N*-Methylgruppe in **4a** und **4b** durch den Phenylrest in **4d** und **4e** ist ohne Einfluß auf die Lage des Hauptmaximums, dessen breiter, unstrukturierter Verlauf für den Transfer-Charakter dieser Elektronenanregung spricht. Auch die mäßig ausgeprägte, positive Solvatochromie der Hauptbande ist dafür typisch und auch bei den Aminofulven-Isomeren zu finden.



Abbild. 1. Elektronenspektren der Enamine **4a–c** in Acetonitril: 1-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-phenalen (**4a**) ———, 1-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-phenalen (**4b**) - - -, 1-[7-Dimethylamino-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-phenalen (**4c**) ·····

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Enamine **4a**–**e** in Acetonitril und n-Hexan

Verb.	Acetonitril		n-Hexan		$\Delta\tilde{\nu}$ cm ⁻¹
	λ_{\max} nm ($\tilde{\nu}$ cm ⁻¹)	log ϵ	λ_{\max} nm ($\tilde{\nu}$ cm ⁻¹)	log ϵ	
4a	496 (20161)	4.53	474 (21097)	4.60	936
	278 (35971)	4.23	272 (36765)	4.32	
4b	517 (19342)	4.76	504 (19841)	4.88	499
	382 (26178)	3.86	381 (26247)	3.85	
	331 (30212)	4.23	327 (30581)	4.37	
	280 (35714)	4.32	277 (36101)	4.36	
4c	541 (18484)	4.77	531 (18832)	—	348
	415 (24096)	4.11	411 (24331)	—	
	324 (30864)	4.40	324 (30864)	—	
	277 (36101)	4.50	277 (36101)	—	
4d	495 (20202)	4.68	486 (20376)	4.75	174
	391 (25575)	3.88	390 (25641)	3.94	
	276 (36232)	4.30	275 (36364)	4.36	
4e	515 (19418)	4.91	511 (19570)	4.84	152
	342 (29240)	4.37	340 (29412)	4.31	
	281 (35587)	4.36	278 (35971)	4.23	


Ringschluß-Reaktionen

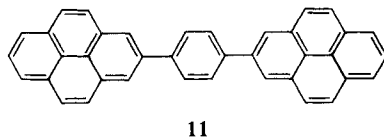
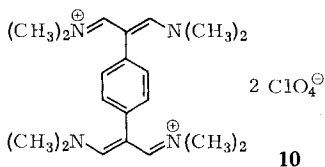
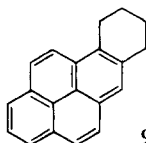
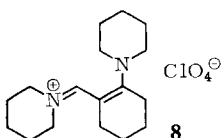
Während die Verbindungen **4b**, **c** und **e** beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sich langsam zersetzen, erfolgt bei den Enaminen **4a** bzw. **4d** unter Aminabspaltung ein intramolekularer Ringschluß zu Pyren (**6**). Das Prinzip der Reaktion entspricht der Azulen-Synthese nach *Ziegler* und *Hafner*⁶⁾: Die schwach elektrophile Imoniumgruppe in **4a** (polare Grenzformel) findet an der elektronenreichen 9-Stellung bei cisoider Anordnung der Seitenkette einen räumlich günstigen Angriffsort. Unter Eliminierung von Dimethylamin wandelt sich die nichtfaßbare Zwischenstufe zum stabilen Pyren um. Beim Erhitzen eines innigen Gemisches von **4a** und Kupferpulver im Hochvakuum sublimierte bei 150–160° 56% Pyren (**6**) ab. Besser läßt sich diese Pyren-Synthese in einem Eintopfverfahren ausführen, wenn man, ohne **4a** zu isolieren, dem Ansatz nach Bildung des Enamins Chinolin zusetzt und die Badtemperatur unter Abdestillieren des Pyridins langsam auf 150–160° (gelegentlich bis 180°) steigert. Der Verlauf ist bequem am entweichenden Dimethylamin und auch am Verschwinden der Enaminfarbe zu kontrollieren. Auf diesem Weg war Pyren (**6**) zu 93% erhältlich.

Setzt man anstelle von **2a** substituierte Trimethinium-Salze um, so lassen sich gezielt substituierte Pyrene ohne Dehydrierung in einem Schritt aufbauen. Allerdings ließ sich bei Trimethinium-Salzen, die sich von 1,3-Diketonen ableiten, auch unter verschärften Reaktionsbedingungen eine solche Umsetzung nicht mehr erzwingen. Die Perchlorate **7a**–**p**, **8** und **10** enthalten alle noch mindestens eine unsubstituierte „Aldimonium“-Gruppierung und ergaben mit **1c** über die (nicht isolierte) Enaminstufe die substituierten Pyrene **6a**–**p**, **9** und **11** in Ausbeuten von 60–90% mit Ausnahme von **6f** (**7f** oxydiert **1c** teilweise zum Radikal **1b**).

⁶⁾ *K. Ziegler* und *K. Hafner*, *Angew. Chem.* **67**, 301 (1955); *K. Hafner*, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 79 (1957); *Angew. Chem.* **69**, 393 (1957).



7,6	R ¹	R ²	7,6	R ¹	R ²
a	H	CH ₃	h	H	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(p)
b	H	C ₂ H ₅	i	H	C ₆ H ₄ -Cl-(p)
c	H		k	H	C ₆ H ₄ -Br-(p)
d	H	OCH ₃	l	H	α-C ₁₀ H ₇
e	H	Cl	m	H	β-C ₁₀ H ₇
f	H	NO ₂	n	CH ₃	H
g	H	C ₆ H ₅	o	C ₂ H ₅	H
			p	C ₆ H ₅	H



7a, **7b** und **7d** wurden aus entsprechend substituierten β-Dimethylamino-acroleinen⁷⁾, **7n** und **7o** aus β-Dimethylamino-vinylketonen⁸⁾ über die Dimethylsulfat-Addukte⁹⁾ durch Einwirkung von Dimethylamin und äthanolischer Perchlorsäure gewonnen. In Analogie zu Arbeiten von *Arnold* ergab die Einwirkung von Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid auf Arylessigsäuren¹⁰⁾ die Salze **7g**–**m** und auf Chloressigsäure¹¹⁾ **7e**, sowie die Formylierung von 1-Methylen-cyclohexen¹²⁾ **7c**.

⁷⁾ *Z. Arnold* und *F. Sorm*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 452 (1958).

⁸⁾ *E. Benary*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1573 (1930).

⁹⁾ *H. Bredereck*, *F. Effenberger* und *G. Simchen*, Angew. Chem. **73**, 493 (1961); *Z. Arnold* und *A. Holy*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 2040 (1963), Fußnote.

¹⁰⁾ *Z. Arnold*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 3051 (1961).

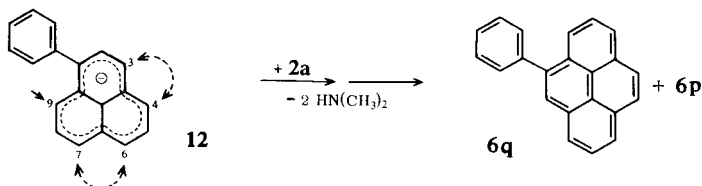
¹¹⁾ *Z. Arnold*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2125 (1965).

¹²⁾ *C. Jutz* und *W. Müller*, Chem. Ber. **100**, 1536 (1967).

Die Umsetzung des Dimethylsulfat-Adduktes von 1-Formyl-piperidin mit 1-Piperidino-cyclohexen-(1) führte zu **8**, die direkte Nitrierung von **2a** mit Nitriersäure lieferte das Salz **7f**. β -Chlor-zimtaldehyd-dimethylimoniumchlorid (Perchlorat) aus Acetophenon und Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid nach *Arnold*¹³ gewonnen, setzte sich fast quantitativ mit Dimethylamin zu **7p** um.

Phenyl-pyrene

Über die drei isomeren Phenylpyrene finden sich in der Literatur (unter Berücksichtigung der verschiedenen Bezifferungssysteme) widersprüchliche Angaben. Aus dem Pyrolyseprodukt von Benzol + Pyren isolierten *Lang* und *Buffleb*¹⁴ zwei Phenylpyrene mit den Schmelzpunkten 132–133° (angeblich 1-Phenyl-pyren) und 169° (angeblich 4-Phenyl-pyren). Die Zuordnung zu dem Isomeren mit höherem Schmelzpunkt basiert auf einer Angabe von *Vollmann*¹⁵. Kürzlich konnten *Dickermann* und *Feigenbaum*¹⁶ nachweisen, daß *Vollmann* jedoch 2-Phenyl-pyren (**6g**) in Händen hatte, für das wir den Schmp. 166° finden. Das 1-Phenyl-pyren (**6p**) erhielt *Norman*¹⁷ in mäßiger Ausbeute durch *Gomberg-Hey*-Reaktion von diazotiertem 1-Amino-pyren mit Benzol; in Übereinstimmung mit unserem Befund wird der Schmp. 83–84° angegeben. Schließlich gelang uns auch die Synthese des fehlenden 4-Phenyl-pyrens (**6q**) nach der neuen Methode. 2,3-Dihydro-phenalene ergibt mit Phenylmagnesiumbromid über das Carbinol ein Isomerengemisch der Phenylphenalene¹⁸ als zähes, nicht kristallisierendes Öl. Mit Basen wird aber das einheitliche Anion **12** gebildet, aus dem bei üblicher Reaktionsführung mit **2a** eine tiefviolettrote Enaminlösung entstand, die bei höheren Temperaturen unter Ringschlußreaktion entfärbt wurde.



Prinzipiell ist ein elektrophiler Angriff nur auf die Positionen 3, 4, 6, 7 und 9 des Anions **12** unter Bildung eines Enamin-Isomerengemisches möglich, ein Ringschluß jedoch nur aus der Substitution an 3 bzw. 4 und 6 bzw. 7 denkbar, wobei 4-Phenylpyren (**6q**) und 1-Phenylpyren (**6p**) entstehen sollte. Wir isolierten ein Isomerengemisch der Kohlenwasserstoffe mit unscharfem Schmelzpunkt, aus dem durch mehrfache Kristallisation das 4-Phenylpyren (**6q**) vom Schmp. 130–131° isoliert werden konnte. Die Reingewinnung des leichter löslichen, niedriger schmelzenden

¹³ J. Zemlicka und Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **26**, 2852 (1961).

¹⁴ K. F. Lang und H. Buffleb, Chem. Ber. **90**, 2894 (1957).

¹⁵ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streek, Liebigs Ann. Chem. **531**, 1 (1937).

¹⁶ S. C. Dickermann und W. M. Feigenbaum, Chem. Commun. **1966**, 345.

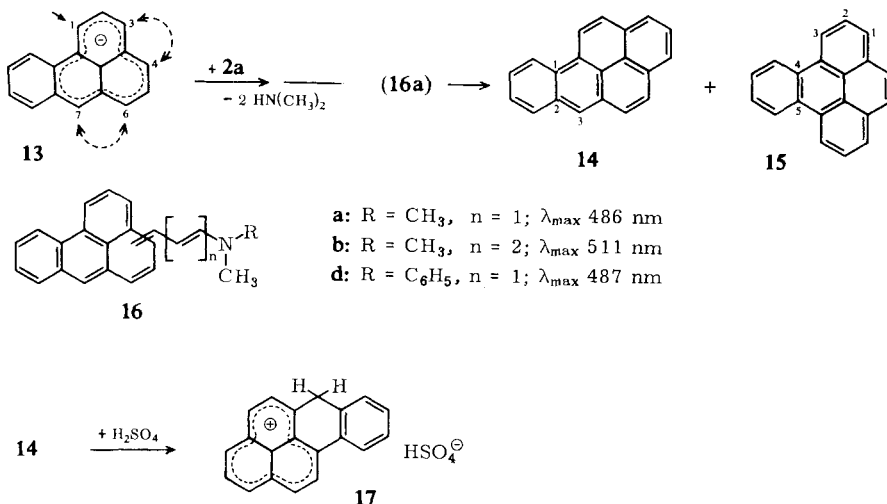
¹⁷ R. O. C. Norman, G. A. Thompson und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1958**, 175.

¹⁸ Vgl. V. Boekelheide und M. Goldman, J. org. Chemistry **19**, 575 (1954).

6p aus den Mutterlaugen gelang nicht. Mit dem Schmp. 133–134° wurde kürzlich auch **6q**¹⁶⁾ durch *Gomberg-Hey*-Reaktion von diazotiertem 4-Amino-pyren mit Benzol dargestellt.

Benzopyrene

Die Vorstufe zum cancerogenen Benzo[*a*]pyren (**14**) ist das aus **1c** und dem cyclischen Trimethinsalz **8** in 83proz. Ausbeute gewonnene 7.8.9.10-Tetrahydro-benzo[*a*]pyren (**9**), das *Fieser*¹⁹⁾ in einer mehrstufigen Synthese mit 45% Gesamtausbeute erhielt. Das 7*H*-Benz[*de*]anthracen²⁰⁾ benutzten wir als Ausgangsverbindung für eine direkte, dehydrierungs-freie Synthese von **14**. 7*H*-Benz[*de*]anthracen, als benzanaloges Phenalen erheblich weniger acid als dieses, bildete über das Anion **13** mit **2a**, **2b** und **2d** in langsamer Reaktion ebenfalls Isomerenmische der tieffarbigen Enamine **16a**, **16b** und **16d**. Die Elektronenspektren ähneln denen der entsprechenden Phenalenderivate mit einer hypsochromen Verschiebung des langwelligen Hauptmaximums um ca. 10 nm. Die Auftrennung der Isomeren, sowie die Reinigung von noch anhaftendem 7*H*-Benz[*de*]anthracen gelang uns nicht. Die Substitutionsverhältnisse des Anions **13** entsprechen denen von **12**: wir erhielten beim Erhitzen von **16a** in Chinolin ein Gemisch von Benzo[*e*]pyren (**15**) und Benzo[*a*]pyren (**14**) in 82proz. Ausbeute mit unscharfem Schmelzpunkt, aber exakten Analysenwerten.



Auch das UV-Spektrum zeigt ausschließlich Banden der beiden Isomeren und erlaubte den Schluß, daß **14** und **15** in etwa gleicher Menge entstanden waren. Da uns eine chromatographische Trennung nicht gelang, lösten wir das Gemisch in konz. Schwefelsäure, worin **14** reversibel zum orangeroten Kation **17** protoniert, **15** anscheinend weitgehend sulfoniert wurde. Nach Verdünnen der Schwefelsäure-Lösung mit Eiswasser ließ sich reines Benzo[*a*]pyren (**14**) in bescheidener Menge (52% d. Th.) isolieren.

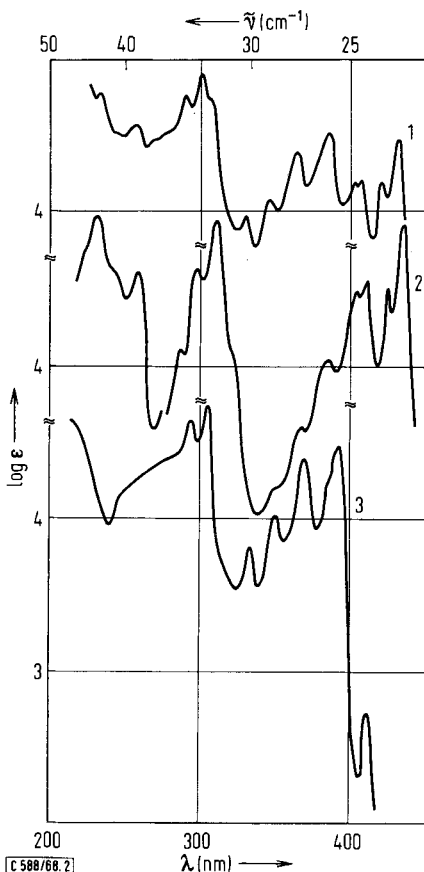
¹⁹⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **57**, 782 (1935).

²⁰⁾ N. Campbell und A. A. Woodham, J. chem. Soc. [London] **1952**, 843.

Das Gemisch der Methyl-benzopyrene, entsprechend aus **13** und **7a** dargestellt, ließ sich durch Chromatographie auftrennen, wonach fraktionierte Kristallisation reines 2-Methyl-benzo[*a*]pyren²¹⁾ ergab.

Dibenzo[*def.mno*]chrysen (**19**) und Benzo[*ghi*]perylene (**20**)

Die formale Kombination zweier Phenalensysteme mit gemeinsamem Ring führt zum Benzo[*cd*]pyren. Durch Reduktion von 6-Oxo-6*H*-benzo[*cd*]pyren mit Aluminiumisopropylat stellten wir den Kohlenwasserstoff (52%) dar. Im Anion **18** des Benzo[*cd*]pyrens sind die Positionen 2, 3, 5, 6, 7, 9 und 10 durch **2a** substituierbar, und die daraus abgeleiteten Enamine sollten zu einem nachfolgenden Ringschluß befähigt sein. In langsamer Reaktion entstand ein rotvioletttes Enamingemisch, das

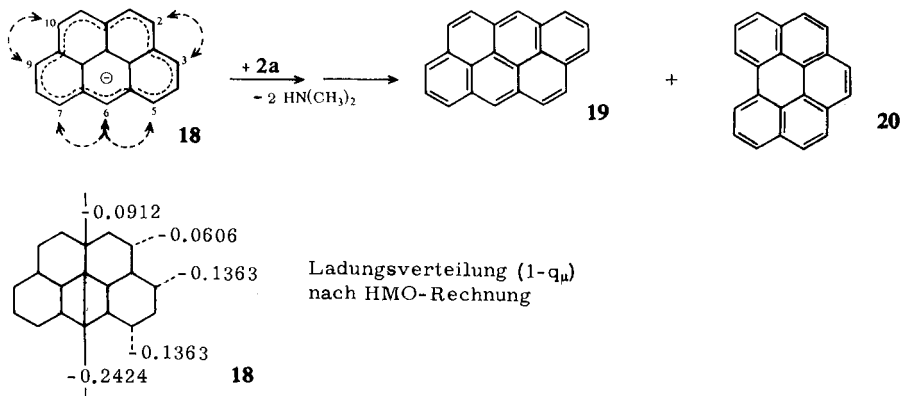


Abbild. 2. Elektronenspektren des Gemisches von **19** und **20** (CH_2Cl_2), Kurve 1; von **19**, Kurve 2; und von **20**, Kurve 3 (Benzol und Äthanol nach Clar²²⁾). Die Kurven sind jeweils um $\log \epsilon$ 1.0 versetzt

²¹⁾ J. L. Adelfang und G. H. Daub, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1751 (1957).

²²⁾ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2, S. 62 bzw. 207, Academic Press, London-New York; Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1966.

oberhalb 180° unter Dimethylamin-Entwicklung ein Gemisch der isomeren Kohlenwasserstoffe **19** und **20** (C₂₂H₁₂) lieferte. Zur Ermittlung des Isomerenverhältnisses wurde die 1L_b-Bande von **19** (433 nm, log ε 4.92) herangezogen, da **20** in diesem Bereich praktisch nicht absorbiert. Mit einem Fehler von ±5% ergab sich ein Verhältnis **19**:**20** = 35 : 65.



Setzt man in grober Näherung die Bildungsgeschwindigkeiten der verschiedenen, isomeren Enamine proportional der π-Elektronenladung an den substituierbaren Zentren von **18** — die Ladungsinckremente, 1-q_i, nach HMO sind angegeben — so errechnet sich das folgende Isomerenverhältnis:

$$\frac{\mathbf{19}}{\mathbf{20}} = \frac{2(0.0606 + 0.1363)}{2 \cdot 0.1363 + 0.2424} = \frac{43}{57}$$

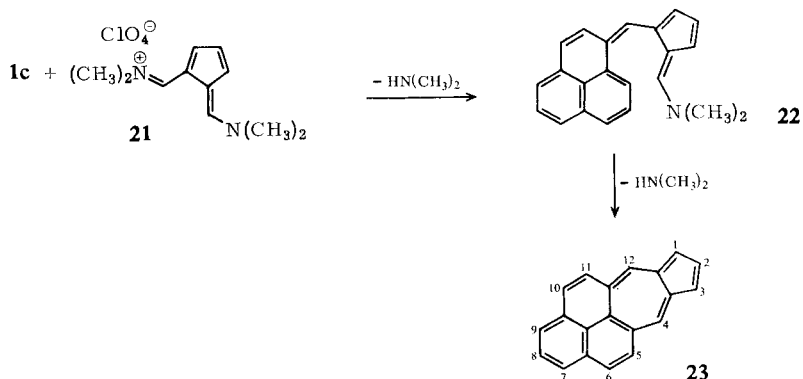
Das experimentell ermittelte Isomerenverhältnis weicht nicht allzu sehr von diesem theoretischen Wert ab.

Azulen[5.6.7-cd]phenalen (**23**)

Mit dem von *Hafner*²³ beschriebenen 6-Dimethylamino-2-dimethylimoniomethylfulven-perchlorat (**21**) bildet **1c** glatt ein tiefvioletttes Enamin **22**, das schon ab 100° langsam Dimethylamin abspaltet. Nach dreistdg. Erhitzen auf 150° war die Enaminfarbe verschwunden, und nach dem Aufarbeiten und Chromatographieren isolierten wir zu 61% den moosgrünen Kohlenwasserstoff **23**. Etwas basischer als Azulen, löst sich **23** in mäßig konzentrierten Mineralsäuren mit roter Farbe (Protonierung in 1-Stellung) und kann einer Benzollösung beim Schütteln mit 60proz. Phosphorsäure quantitativ entzogen werden. Die Reinigung auf diesem Weg ist wegen der damit verbundenen Verharzung relativ verlustreich. An Pt in Essigester nimmt **23** sehr langsam 5 Mol Wasserstoff unter Entfärbung auf. Das Hydrierungsprodukt, ein farbloses, an der Luft sich bräunendes Öl, konnte nicht weiter gereinigt werden. **23** ist das nichtbenzoide Isomere des cancerogenen Benz[*a*]pyrens (**14**) und induziert wie dieses, aber wirksamer, die Biosynthese hydroxylierender Enzyme, z. B. der Zoxazolamin-Hydroxylase²⁴.

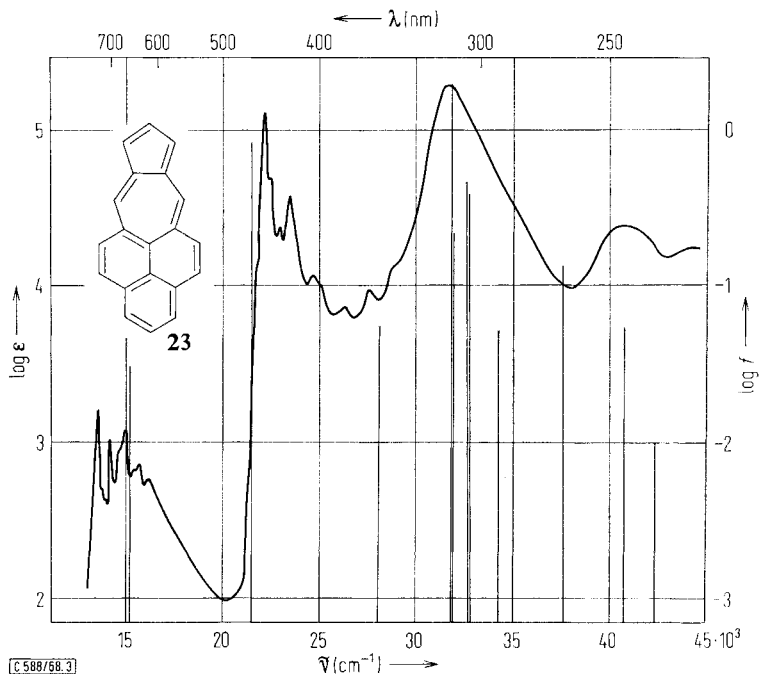
²³ K. *Hafner*, K. A. *Vöpel*, G. *Ploss* und C. *König*, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 67 (1963).

²⁴ N. P. *Buu-Hoi*, D. P. *Hiew* und C. *Jutz*, *Naturwissenschaften* **54**, 470 (1967).



61%, Schmp. 184°

Das Elektronenspektrum von **23** ist sehr bandenreich und erstreckt sich bis weit ins langwellige Absorptionsgebiet. Es konnte in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten nach dem SCF-PPP-Verfahren berechnet werden²⁵⁾. Die größte Elektronendichte besitzt **23** wie Azulen in 1- bzw. 3-Stellung des Fünfringes. Mit 0.7 ± 0.7 D wurde das Dipolmoment jedoch erheblich niedriger, als berechnet (2.88 D²⁵⁾) gefunden.



Abbild. 3. Elektronenspektrum von Azuleno[5.6.7-cd]phenalen (**23**) (in CH_2Cl_2) mit ein-gezeichnetem, theoretischem Balkenspektrum²⁵⁾

²⁵⁾ H. Fischer und G. Ege, Chem. Ber. **100**, 395 (1967); Herrn P. D. Dr. Hohlneicher sei an dieser Stelle für seine ersten Berechnungen gedankt.

Derivate von **23** ließen sich auch durch Umsetzung von **21** mit dem Anion **12** (57%) und dem entsprechenden 1-Methyl-phenaleniat-Ion (51%) darstellen. Auch das benzanaloge Ion **13** ergab noch in Spuren einen grünen Kohlenwasserstoff, jedoch führte der Einsatz von 6-Dimethylamino-6-methyl-2-dimethylimonomethylfulven-perchlorat und von 1-Dimethylaminomethylen-2-dimethylimonomethyl-indenperchlorat²⁶⁾ (Benzanalogen von **21**) mit **1c** zu farbigen Enaminen, bei denen ein Ringschluß nicht mehr gelang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir besonders für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit dem Schmp.-Apparat nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. Die Reinigung der Enamine **4a–e** erfolgte durch mehrfache Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-St. III) aus Methylenechlorid oder Benzol. Die Kohlenwasserstoffe wurden aus Benzol/n-Hexan (1:1) an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Absorptionsspektren haben wir am Beckman-Spektralphotometer DK 2 vermessen.

1-[3-Dimethylamino-propen-(2)-yliden]-phenalen (4a): 0.83 g (5 mMol) Phenalen²⁷⁾ und 1.18 g (5.2 mMol) **2a**, unter Reinstickstoff in 20 ccm absol. Pyridin gelöst, werden tropfenweise mit 1.83 ccm (5.5 Moläquivv.) 3*n* Natriummethanolat-Lösung unter Rühren versetzt. Die tief-violettrote Reaktionslösung wird 2 Stdn. bei Raumtemperatur, dann noch 3 Stdn. bei 50–60° unter Durchleiten eines schwachen N₂-Stromes gerührt. Die Dimethylamin-Entwicklung ist dann praktisch beendet. Nach Abziehen des Pyridins i. Vak. digeriert man den Rückstand mit wenig Methanol und Wasser, saugt das ausgefallene, feinkristalline Produkt ab, das auf dem Filter noch gründlich mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Chromatographieren an entgastem Aluminiumoxid unter Reinstickstoff hinterließ das Methylenechlorid-Eluat 1.11 g (91%) fast reines Enamin, das aus Methylenechlorid/Methanol in langen, metallisch-grünlänzenden Nadeln vom Schmp. 150–151° kristallisiert.

C₁₈H₁₇N (247.3) Ber. C 87.41 H 6.93 N 5.66 Gef. C 87.20 H 6.76 N 5.63

In gleicher Weise wurden auch die folgenden Enamine der Tab. 2 dargestellt:

Tab. 2. Enamine aus Phenalen und den Perchloraten **2b–e**

Produkt	% Ausb.	Farbe und Form, Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
4b 1-[5-Dimethylamino-pentadien-(2.4)-yliden]-phenalen	72	Grünlänzende Nadeln, 132–134°	C ₂₀ H ₁₉ N (273.4)	Ber. 87.87 7.01 5.12 Gef. 87.85 7.11 4.68
4c 1-[7-Dimethylamino-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-phenalen	62	Bronzeglänzendes Pulver, 71–74°	C ₂₂ H ₂₁ N (299.4)	Ber. 88.25 7.07 4.68 Gef. 86.98 6.92 4.32
4d 1-[3-(<i>N</i> -Methyl-anilino)-propen-(2)-yliden]-phenalen	95	Kupferfarbene Nadeln, 134–135°	C ₂₃ H ₁₉ N (309.4)	Ber. 89.28 6.19 4.53 Gef. 88.69 6.42 4.08
4e 1-[5-(<i>N</i> -Methyl-anilino)-penta-dien-(2.4)-yliden]-phenalen	90	Schwarzes Kristallpulver, 125–127°	C ₂₅ H ₂₁ N (335.5)	Ber. 89.52 6.31 4.17 Gef. 88.30 6.55 4.04

²⁶⁾ Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 2783 (1965).

²⁷⁾ L. F. Fieser und M. D. Gates jr., J. Amer. chem. Soc. **72**, 1245 (1950); V. Boekelheide und M. Goldman, J. org. Chemistry **19**, 575 (1954).

Hydrierung von 4a zu 1-[3-Dimethylamino-propyl]-2.3-dihydro-phenalen (5): 742 mg (3 mMol) **4a** in 100 ccm Essigester wurden bei Raumtemperatur an Adams-Katalysator hydriert. Nach Zugabe von 3 ccm Eisessig kam die anfangs schleppende Wasserstoffaufnahme lebhaft in Gang und nach 2 Stdn. war unter Entfärbung die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Die hellgelbe, im UV blau fluoreszierende Lösung engten wir i. Vak. ein, lösten den Rückstand in Wasser und machten mit 2*n* NaOH alkalisch. Die in Äther aufgenommene freie Base wurde durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* als hellgelbes *Hydrochlorid* ausgefällt. Nach Kristallisation aus Äthanol/Äther isolierten wir 525 mg (61%) feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 188–191° (Zers.).

$C_{18}H_{24}N]Cl$ (289.9) Ber. C 74.59 H 8.35 N 4.83 Gef. C 74.27 H 8.38 N 4.93

1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-2-methyl-propen-(1)-perchlorat (7a): Unter Kühlung vermischt man 11.3 g (100 mMol) *3-Dimethylamino-2-methyl-acrolein*⁷⁾ und 14 g (110 mMol) *Dimethylsulfat* und läßt über Nacht stehen. Das sirupartige Addukt⁹⁾ wäscht man mit absol. Äther, löst in 50 ccm Methylenchlorid und fügt unter sehr guter Kühlung eine Lösung von 6 g *Dimethylamin* in Methylenchlorid hinzu. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende ölige Rückstand wird mit einer äthanolischen Lösung von 12 ccm 70proz. *Perchlorsäure* versetzt, wobei das *Imonium-perchlorat* kristallin ausfällt, dessen Abscheidung durch Zugabe von Äther noch vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Äthanol/Äther, zuletzt Äther und kristallisiert aus wenig Äthanol um. 19.7 g (82%) farblose, analysenreine Nadeln vom Schmp. 90–92° können gewonnen werden.

$C_8H_{17}N_2]ClO_4$ (240.7) Ber. C 39.92 H 7.12 N 11.64 Gef. C 39.98 H 7.06 N 11.61

Die substituierten Imonium-perchlorate der Tab. 3 wurden in gleicher Weise aus Dimethylaminovinyl-carbonyl-Verbindungen gewonnen.

Tab. 3. 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-1-perchlorate

-1-dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat	% Ausb.	Farbe, Form Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
7b 2-Äthyl-	84	Farblose Nadeln 95–98°	$C_9H_{19}N_2]ClO_4$ (254.7)	Ber. 42.44 Gef. 42.54	7.52 7.49	11.00 10.94
7d 2-Methoxy-	86	Farblose Nadeln 90–91°	$C_8H_{17}N_2O]ClO_4$ (256.7)	Ber. 37.43 Gef. 37.92	6.68 6.60	10.91 10.71
7n 1-Methyl-	78	Farblose Nadeln 154–155°	$C_8H_{17}N_2]ClO_4$ (240.7)	Ber. 39.92 Gef. 40.15	7.12 7.12	11.64 11.54
7o 1-Äthyl-	38	Farblose Nadeln 143°	$C_9H_{19}N_2]ClO_4$ (254.7)	Ber. 42.44 Gef. 42.38	7.52 7.37	11.00 10.92

In Abänderung der Vorschriften von *Arnold*^{10,11)} wurden bereitet:

2-Chlor-1-dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat (7e): In das unter Kühlung bereitete Formylierungsgemisch aus 87.7 g *Dimethylformamid* und 27.3 ccm *Phosphoroxidchlorid* trägt man 14.2 g *Chloressigsäure* ein, erwärmt unter Rühren 2 Stdn. auf 70°, dann weitere 4 Stdn. auf 85°. Überschüssiges Dimethylformamid wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand unter Kühlung mit 50 ccm Äthanol zerlegt. Beim Zufügen einer Lösung von 20 ccm 70proz. *Perchlorsäure* in 50 ccm Äthanol fällt das *Imoniumsalz* als blaßgelbes Kristallpulver an. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 25.7 g (66%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 123–124°.

$C_7H_{14}ClN_2]ClO_4$ (261.1) Ber. C 32.20 H 5.40 N 10.73 Gef. C 32.37 H 5.39 N 10.48

1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-2-phenyl-propen-(1)-perchlorat (7g): In das Gemisch von 36.5 g (0.5 Mol) *Dimethylformamid* und 27 ccm (0.3 Mol) *Phosphoroxidchlorid* trägt man 13.6 g (0.1 Mol) *Phenylelessigsäure* ein, steigert unter Rühren die Temperatur auf 80–90° (CO₂-Entwicklung) und erhitzt 3 Stdn. bis zum Ende der Gasentwicklung. Die gekühlte Reaktionsmischung zerlegt man mit ca. 100 g Eis, schüttelt die erhaltene wäbr. Lösung mit Tierkohle und filtriert. Bei Zugabe von *Natriumperchlorat* fällt das *Imoniumsalz* in feinteiliger Form aus, wird abgesaugt, mit natriumperchlorat-haltigem Wasser gewaschen und nach Trocknen aus Äthanol oder Isopropylalkohol umkristallisiert: 24 g (79%) farblose Nadeln vom Schmp. 193–194°.

C₁₃H₁₉N₂]ClO₄ (302.8) Ber. C 51.58 H 6.32 N 9.25 Gef. C 51.32 H 6.49 N 9.09

In gleicher Weise wurden folgende arylsubstituierte Imonium-perchlorate bereitet (Tab. 4):

Tab. 4. 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorate

Produkt	2-Substituent	% Ausb.	Farbe, Form Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
7h	2-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]	60	Farblose Nadeln 130–131°	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ OClO ₄ (332.8)	Ber. 50.53 Gef. 50.52	6.36 6.46	8.42 8.50
7i	2-[<i>p</i> -chlor-phenyl]	83	Farblose Blättchen 142–144°	C ₁₃ H ₁₈ ClN ₂]ClO ₄ (337.2)	Ber. 46.30 Gef. 46.27	5.38 5.38	8.31 8.05
7k	2-[<i>p</i> -brom-phenyl]	65	Farblose Kristalle 152–154°	C ₁₃ H ₁₈ BrN ₂]ClO ₄ (381.7)	Ber. 40.91 Gef. 41.29	4.75 4.87	7.34 6.96
7l	2-[α -naphthyl]	40	Farblose Kristalle 195–196°	C ₁₇ H ₂₁ N ₂]ClO ₄ (352.8)	Ber. 57.87 Gef. 57.84	6.00 6.14	7.93 7.82
7m	2-[β -naphthyl]	72	Farblose Nadeln 208–210°	C ₁₇ H ₂₁ N ₂]ClO ₄ (352.8)	Ber. 57.87 Gef. 57.73	6.00 5.91	7.93 7.78
10	2-[<i>p</i> -(1-dimethylamino-3-dimethylimonio-isopropenyl)-phenyl]	67	Gelbe, goldglänzende Nadeln, 281° (Zers.) (aus Acetonitril)	C ₂₀ H ₃₂ N ₄]ClO ₄) ₂ (527.4)	Ber. 45.55 Gef. 45.60	6.11 6.07	10.60 10.60

2-Nitro-1-dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat (7f): In das Nitrieremisch aus 15 ccm konz. *Schwefelsäure* und 7 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.50), dem eine Spatelspitze Harnstoff zugefügt wird, trägt man unter Kühlen und Rühren 11.3 g **2a** ein und erwärmt vorsichtig auf 50–60° Wasserbadtemperatur. Nach 30 Min. fügt man nach Abkühlen 50 g Eis hinzu, wobei nach wenigen Sek. ein Brei aus blaßgelben Nadelchen entsteht, der abgesaugt und auf der Nutsche abgepreßt und 3mal mit Äthanol, dann Äther trocken-gewaschen wird. Nach Kristallisation aus der kleinstmöglichen Menge Acetonitril erhält man 10 g (74%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 154–155°. (Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren bei Raumtemperatur langsam.)

C₇H₁₄N₃O₂]ClO₄ (271.7) Ber. C 30.95 H 5.19 N 15.47 Gef. C 31.01 H 5.30 N 15.56

1-[(2-Piperidino-cyclohexen-(1)-yl)-methylen]-piperidinium-perchlorat (8): Das Addukt aus 22.6 g *1-Formyl-piperidin* und 25.4 g *Dimethylsulfat*, durch 2stdg. Erhitzen der Komponenten auf 60° bereitet, wurde in 100 ccm Methylenchlorid gelöst und bei –5° unter Rühren 33 g *1-Piperidino-cyclohexen-(1)*²⁸ in 100 ccm Methylenchlorid zugetropft. Die blaßgelbe Reaktionslösung ließ man noch eine Stde. bei Raumtemperatur rühren, dampfte dann i. Vak. ein und digerierte den zähen gelben Rückstand mehrmals mit Äther. Beim Verreiben dieses Sirups mit eiskalter, wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung fiel das Salz als zähes, langsam kristallisierendes Öl an. Wir erhielten etwa 42 g (58%) Rohsalz, das nach mehrmaliger Kristallisation aus Acetonitril/Äther feine, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 116–118° bildete.

C₁₇H₂₉N₂]ClO₄ (360.9) Ber. C 56.58 H 8.10 N 7.76 Gef. C 56.20 H 7.91 N 7.81

²⁸ S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. **90**, 2833 (1957).

Pyren und substituierte Pyrene

a) Ringschluß durch Erhitzen mit Cu-Pulver: Eine innige Mischung von 0.25 g **4a** und 1.0 g Naturkupfer C wurde in einer Sublimationsapparatur i. Hochvak. langsam auf 150–160° erhitzt, wobei sich 0.15 g eines gelblichen Sublimates am Kühlfinger niederschlugen. Nach Chromatographieren und Kristallisation aus n-Hexan isolierten wir 115 mg (56%) fast farblose Blättchen von Pyren (**6**), Schmp. 155° (keine Depression mit einer authent. Probe).

Tab. 5. Substituierte Pyrene

-pyren	% Ausb.	Farbe, Form Schmp.	Ringschl.-Temp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
6a 2-Methyl- ¹⁵⁾	79	Farblose Blättchen 142–143°	60–70°	C ₁₇ H ₁₂ (216.3)	Ber. 94.41 5.59 Gef. 94.39 5.75
6b 2-Äthyl-	97	Farblose Blättchen 68–71°	60–70°	C ₁₈ H ₁₄ (230.3)	Ber. 93.87 6.13 Gef. 93.69 6.32
6c 2-Cyclohexen-(1)-yl-	95	Perlmutterglänzende Blättchen 105°	100°	C ₂₂ H ₁₈ (282.4)	Ber. 93.58 6.42 Gef. 93.44 6.44
6d 2-Methoxy- ¹⁵⁾	63	Farblose fl. Nadeln 105–106°	60–70°	C ₁₇ H ₁₂ O (232.3)	Ber. 87.90 5.21 Gef. 87.63 5.21
6e 2-Chlor-	38	Farblose Nadeln 143°	130–140°	C ₁₆ H ₉ Cl (236.7)	Ber. 81.19 3.83 Gef. 81.20 3.79
6f 2-Nitro-	30	Hellgelbe Nadeln 192–194°	60–70°	C ₁₆ H ₉ NO ₂ (247.3)	Ber. 77.72 3.67 5.66 Gef. 78.21 3.90 5.31
6g 2-Phenyl-	74	Farblose perlmutt-glänzende Blättchen, 166°	100°	C ₂₂ H ₁₄ (278.4)	Ber. 94.93 5.07 Gef. 94.93 4.87
6h 2-[p-Methoxy-phenyl]-	80	Farblose Blättchen 157.5° grün-fluoreszierend	80°	C ₂₃ H ₁₆ O (308.4)	Ber. 89.58 5.23 Gef. 89.30 5.28
6i 2-[p-Chlor-phenyl]-	87	Farblose Blättchen 165.5°	90°	C ₂₂ H ₁₃ Cl (312.8)	Ber. 84.48 4.19 Gef. 84.26 4.29
6k 2-[p-Brom-phenyl]-	79	Farblose Nadeln 150.5°	90°	C ₂₂ H ₁₃ Br (357.3)	Ber. 73.96 3.67 Gef. 73.90 3.54
6l 2-[α-Naphthyl]-	83	Farblose Blättchen 112–113°	80°	C ₂₆ H ₁₆ (328.4)	Ber. 95.09 4.91 Gef. 94.81 5.03
6m 2-[β-Naphthyl]-	81	Farblose Nadeln 210.5°	80°	C ₂₆ H ₁₆ (328.4)	Ber. 95.09 4.91 Gef. 94.72 4.94
6n 1-Methyl- ¹⁵⁾	88	Farblose Kristalle 66–68°	170°	C ₁₇ H ₁₂ (216.3)	Ber. 94.41 5.59 Gef. 94.01 5.70
6o 1-Äthyl- ¹⁵⁾	87	Feine Nadeln 94°	150°	C ₁₈ H ₁₄ (230.3)	Ber. 93.87 6.13 Gef. 93.89 5.91
6p 1-Phenyl- ¹⁷⁾	67	Blättchen 83°	190–200°	C ₂₂ H ₁₄ (278.4)	Ber. 94.93 5.07 Gef. 94.94 5.00
9 1.2-Tetramethylen- ¹⁹⁾ (7.8.9.10-Tetrahydro- benz[a]pyren)	83	Farblose Blättchen 112° grün-fluoreszierend	60°	C ₂₀ H ₁₆ (248.3)	Ber. 93.71 6.30 Gef. 93.72 6.34
11 1.4-Di-[pyrenyl-(2)]- benzol	68	Gelbes Kristall-Pulver, >400° nicht chromatographier- bar, Heißextraktion mit Benzol	100°	C ₃₈ H ₂₂ (478.6)	Ber. 95.37 4.63 Gef. 94.60 4.94

b) Ringschluß durch Erhitzen in Lösung: Man bereitet einen Ansatz von **4a** aus 1.66 g (10 mMol) Phenalen, 2.36 g (10.4 mMol) **2a** in 25 ccm Pyridin und 3.66 ccm (11 mMoläquivv.) 3n Natriummethanolat-Lösung wie beschrieben, setzt dann nach Bildung von **4a** 10 ccm Chinolin

zu und erhitzt den Ansatz in einer Destillationsapparatur unter einem Stickstoffstrom langsam auf 150–160° im Ölbad. Nach ca. 2 Stdn. ist die lebhaft entwickelte Dimethylamin-Entwicklung beendet, die violettrote Enamin-Farbe einer braunen Verfärbung gewichen. Restliches Pyridin und das Chinolin werden i. Vak. weitgehend abdestilliert, der dunkle Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und zur Grobreinigung diese Lösung über eine kurze Säule von Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. II) filtriert. Die Reinigung erfolgt dann durch Chromatographie aus Benzol/n-Hexan (1:1). Die Wanderung des Kohlenwasserstoffes in der Säule kann unter UV-Licht an der intensiven blau-violetten Fluoreszenz erkannt werden. Im ersten Drittel der Säule verbleibt eine gelbgrün fluoreszierende Verunreinigung. Aus dem Eluat erhält man nach Kristallisation aus wenig n-Hexan 190 mg (93%) *Pyren* (6) in blaßgelblichen Blättchen vom Schmp. 155°. Dasselbe Ergebnis liefert die Umsetzung des Enamins 4d.

$C_{16}H_{10}$ (202.3) Ber. C 95.02 H 4.98 Gef. C 94.83 H 4.85

In gleicher Weise wurden die substituierten Pyrene der Tab. 5 dargestellt. Die erforderliche Ringschlußtemperatur bei 2stdg. Erhitzen ist angegeben.

UV- und IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe

6a, UV (Äthanol): λ_{\max} 337 nm (log ϵ 4.81), 320 (4.55), 307 (4.13), 295 (3.71), 275 (4.74), 264 (4.48), 254 (4.22), 243 (5.12), 234 (4.79).

IR (KBr): 862, 839, 813, 762, 758, 706/cm.

6c, UV (Äthanol): λ_{\max} 337 nm (log ϵ 4.81), 321 (4.53), 308 (4.18), 268 (4.94), 233 (4.26).

IR (KBr): 881, 840, 816, 746, 708, 695/cm.

6d, UV (Äthanol): λ_{\max} 337 nm (log ϵ 4.71), 321 (4.47), 307 (4.05), 281 (4.37), 270 (4.35), 251 (4.92).

IR (KBr): 1600, 1555, 1433, 1321, 1287, 1193, 1160, 1136, 1047, 959, 934, 879, 855, 837, 812, 758, 753, 704/cm.

6e, UV (Äthanol): λ_{\max} 336 nm (log ϵ 4.92), 320 (4.69), 307 (4.29), 295 (3.93), 277 (4.89), 265 (4.65), 254 (4.47), 246 (5.27), 237 (4.98),

IR (KBr): 867, 856, 837, 813, 808, 752, 739, 700/cm.

6g, UV (Äthanol): λ_{\max} 336 nm (log ϵ 4.73), 320 (4.46), 308 (4.07), 273 (4.86).

IR (KBr): 880, 840, 821, 772, 754, 709, 698/cm.

6h, UV (Äthanol): λ_{\max} 337 nm (log ϵ 5.05), 321 (4.77), 307 (4.65), 283 (5.19), 231 (4.67).

IR (KBr): 1597, 1484, 1429, 1288, 1245, 1175, 1031, 880, 839, 835, 758, 707/cm.

6i, UV (Äthanol): λ_{\max} 338 nm (log ϵ 5.02), 322 (4.73), 308 (4.44), 277 (5.19), 236 (4.35), 223 (4.64).

IR (KBr): 1087, 1009, 880, 840, 830, 822, 815, 759, 754, 716, 707/cm.

6k, UV (Äthanol): λ_{\max} 338 nm (log ϵ 5.22), 321 (4.95), 308 (4.68), 279 (5.38), 236 (4.62).

IR (KBr): 878, 838, 830, 813, 754, 713, 706/cm.

6l, UV (Äthanol): λ_{\max} 338 nm (log ϵ 4.95), 321 (4.74), 308 (4.55), 294 (4.60), 275 (4.65), 253 (4.81), 246 (4.79).

IR (KBr): 879, 839, 820, 800, 787, 775, 712/cm.

6m, UV (Äthanol): λ_{\max} 338 nm (log ϵ 5.14), 321 (4.93), 308 (4.98), 295 (5.14), 267 (5.37), 236 (4.70).

IR (KBr): 874, 852, 839, 820, 755, 741, 707, 663/cm.

6n, UV (Äthanol): λ_{\max} 342 nm (log ϵ 4.68), 326 (4.50), 314 (4.10), 299 (3.68), 276 (4.81), 265 (4.47), 255 (4.08), 242 (5.06), 232 (4.80).

IR (KBr): 838, 823, 816, 794, 755, 718, 685, 677/cm.

6p, UV (Äthanol): λ_{\max} 342 nm (log ϵ 4.66), 328 (4.53), 312 (4.17), 277 (4.80), 267 (4.58), 244 (4.85), 236 (4.82).

IR (KBr): 843, 840, 833, 754, 719, 703, 687, 678/cm.

9, UV (Äthanol): λ_{\max} 345 nm (log ϵ 4.74), 329 (4.56), 315 (4.15), 303 (3.72), 279 (4.74), 269 (4.51), 257 (4.23), 247 (5.04), 238 (4.77).

IR (KBr): 905, 870, 838, 830, 822, 813, 801, 748, 708, 677/cm.

2-Cyclohexyl-pyren durch Hydrierung von 6c: 141 mg (0.5 mMol) **6c** in 50 ccm Essigester nahmen an einem 5proz. Pd-Kohle-Katalysator innerhalb 30 Min. die ber. Menge *Wasserstoff* auf. Nach Eindampfen der filtrierten Lösung und Chromatographieren isolierten wir 140 mg (99%) des Kohlenwasserstoffs, farblose, perlmuttgänzende Blättchen aus Äthanol vom Schmp. 120.5°.

$C_{22}H_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.71 H 7.16

UV (Äthanol): λ_{\max} 337 nm (log ϵ 4.85), 320 (4.62), 307 (4.20), 296 (3.80), 276 (4.76), 264 (4.56), 253 (4.38), 246 (5.14), 236 (4.85).

IR (KBr): 894, 887, 864, 847, 838, 814, 755, 709/cm.

4-Phenyl-pyren (6q): 485 mg (2 mMol) *Phenylphenalen* (Isomerengemisch), 477 mg **2a** (2.1 mMol) in 10 ccm Pyridin und 0.74 ccm 3*n* *Natriummethanolat*-Lösung wie üblich umgesetzt, ergaben nach Erhitzen auf 120–130° und Aufarbeiten 525 mg (94%) fast farbloses Öl, das aus heißem *n*-Hexan kristallisierte. Nach mehrmaliger, fraktionierter Kristallisation aus Äthanol breite Nadeln vom Schmp. 130–131°.

$C_{22}H_{14}$ (278.4) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.70 H 5.07

UV (Äthanol): λ_{\max} 339 nm (log ϵ 4.67), 324 (4.52), 311 (4.19), 276 (4.81), 266 (4.54), 256 (4.22), 242 (5.00), 234 (4.76).

IR (KBr): 873, 840, 821, 776, 762, 751, 721, 709, 695, 689, 667/cm.

Benzo[a]pyren (14): 864 mg (4 mMol) *7H-Benz[de]anthracen*, 950 mg (4.2 mMol) **2a** in 20 ccm Pyridin und 1.5 ccm (4.4 mMoläquivv.) 3*n* *Natriummethanolat*-Lösung wurden wie üblich bei 80° 6 Stdn. umgesetzt, worauf sich in Chinolin bei 180° die Ringschlußreaktion (6 Stdn.) anschloß. Nach dem Aufarbeiten und einer Vak.-Sublimation erhielten wir 830 mg (82%) einer blaßgelben, fluoreszierenden Substanz vom Schmp. 120–140° (Isomerengemisch von **14** und **15**). Die Lösung der Substanz in Benzol/Hexan wurde dreimal mit je 5 ccm konz. *Schwefelsäure* gründlich geschüttelt, die orangeroten Säureschichten abgetrennt, vereinigt und mit Hexan gewaschen. Mit 25 g *Eis* zerlegten wir die Säurelösung und extrahierten mehrmals mit Benzol. Die säurefrei gewaschene organische Phase wurde nach Einengen chromatographiert. Aus den Eluaten isolierten wir nach Kristallisation aus *n*-Hexan 225 mg (52% bzw. 26%, bez. auf Gesamtkohlenwasserstoff) lange blaßgelbe, stark fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 174°.

$C_{20}H_{12}$ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.94 H 4.76

Pikrat: Rotbraune Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 196°.

$C_{20}H_{12} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (481.4) Ber. C 64.87 H 3.14 N 8.73 Gef. C 65.11 H 3.29 N 8.91

2-Methyl-benzo[a]pyren: In gleicher Weise wurden 432 mg (2 mMol) *7H-Benz[de]anthracen*, 506 mg (2.1 mMol) **7a** in 10 ccm Pyridin und 0.74 ccm (2.2 mMoläquivv.) 3*n* *Natrium-*

methanolat-Lösung umgesetzt und aufgearbeitet. Es resultierten 0.320 g (60%) eines Kohlenwasserstoffgemisches, aus dem durch fraktionierte Kristallisation mit Hexan 0.120 g blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 173° (Lit.²¹): 176—177°) isoliert wurden.

6H-Benzo[cd]pyren: Eine Mischung aus 6.0 g *6-Oxo-6H-benzo[cd]pyren*²⁹) und 38 g *Aluminiumisopropylat* in 150 ccm *Isopropylalkohol* wird 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann an einer Kolonne 100 ccm *Isopropylalkohol* abdestilliert, dem Kolbeninhalt weitere 20 g *Aluminiumisopropylat* und 100 ccm *Isopropylalkohol* zugefügt und weitere 24 Stdn. gekocht. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation wird auf 50 ccm eingeengt und unter Kühlung verd. Schwefelsäure zugefügt. Der zähe, dunkelbraune Kolbeninhalt wird in Benzol aufgenommen, filtriert und unter Stickstoff an Aluminiumoxid (basisch, Akt.-St. II) aus Benzol chromatographiert. Die schwach braune Hauptfraktion dampft man ein, sublimiert i. Hochvak. und chromatographiert nochmals. Die anschließende Kristallisation aus Äthanol liefert 3.0 g (52%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 134—135°.

C₁₉H₁₂ (240.3) Ber. C 95.07 H 4.93 Gef. C 94.94 H 5.07

Gemisch von Dibenzo[def.mno]chrysen (19) und Benzo[ghi]perylen (20): 240 mg (1 mMol) *Benzo[cd]pyren*, 460 mg (2 mMol) **2a** in 10 ccm Pyridin und 0.37 ccm (1.1 mMoläquivv.) 3*n* *Natriummethanolat*-Lösung wurden 1 Stde. unter Stickstoff bei Raumtemp. gerührt, dann weitere 0.37 ccm 3*n* *Natriummethanolat*-Lösung zugefügt und auf 50—60° erwärmt. Nach 2stdg. Rühren wurde eingeengt, 10 ccm Chinolin zugefügt und bis auf 260° erhitzt. Nach 1.5 Stdn. arbeiteten wir wie üblich auf. Nicht umgesetztes Benzopyren lief als blaufluoreszierender Vorlauf durch die Säule. Die grüngelbe Hauptfraktion wurde eingedampft, im Hochvak. sublimiert und nochmals chromatographiert. Aus Benzol/*n*-Hexan schieden sich 90 mg (33%) eines gelben Kristallpulvers vom Schmp. 215—226° ab.

C₂₂H₁₂ (276.3) Ber. C 95.62 H 4.38 Gef. C 95.11 H 4.42

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 433 nm (log ε 4.48), 422 (4.20), 408 (4.20), 401.5 sh (4.18), 385 (4.53), 364 (4.40), 346.5 (4.08), 330 (3.97), 307 sh (4.75), 301 (4.90), 289.5 (4.77), 259 (4.57), 233 (4.77).

Azulen[5.6.7-cd]phenalen (23): 332 mg (2 mMol) *Phenalen*, 580 mg (2.1 mMol) **21**²³) in 20 ccm Pyridin und 0.74 ccm (2.2 Moläquivv.) 3*n* *Natriummethanolat*-Lösung wurden in der üblichen Weise umgesetzt, die Temp. zum Ringschluß auf 150° gebracht. Nach Aufarbeiten isolierten wir nach Kristallisation aus *n*-Hexan und Äthanol 310 mg (61%) moosgrüne Blättchen vom Schmp. 184°.

C₂₀H₁₂ (252.3) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 94.90 H 4.76

UV (Äthanol): λ_{max} 739 nm (log ε 3.26), 726 (2.78), 714 (2.70), 700 (3.11), 674 (3.08), 665 (3.15), 641 (2.90), 631 (2.93), 613 (2.85), 449 (4.97), 441 (4.65), 424 (4.50), 402 (3.96), 397 (3.90), 384 (3.71), 380 (3.72), 360 (3.85), 316 (5.11), 309 (5.06), 247 (4.38).

IR (KBr): 3450, 1580, 1428, 1410, 1198, 1183, 1053, 986, 922, 839, 815, 759, 747, 725, 706, 689/cm.

Hydrierung von 23: 126 mg (0.5 mMol) **23** in 50 ccm Essigester nahmen an einem Adams-Katalysator innerhalb von 2 Stdn. unter Entfärbung 5 Moläquivv. *Wasserstoff* auf. Nach Chromatographieren isolierten wir ein farbloses, nicht kristallisierendes Öl.

C₂₀H₂₂ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 90.85 H 8.12

10-Methyl-azulen[5.6.7-cd]phenalen: In gleicher Weise wie für **23** beschrieben, wurde ein 2-mMol-Ansatz von 360 mg *1-Methyl-phenalen* und 580 mg **21** umgesetzt. Zum Ringschluß

²⁹) W. Bradley und F. K. Sutcliffe, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2118; E. Clar und D. G. Steward, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2672 (1953).

war 2stdg. Erhitzen auf 130° ausreichend. Nach dem Aufarbeiten wurden 270 mg (51%) grüne Blättchen isoliert, aus Äthanol Schmp. 123–125°.

C₂₁H₁₄ (266.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.68 H 5.53

UV (Äthanol): λ_{\max} 744 nm (log ϵ 3.27), 704 (3.09), 669 (3.14), 635 (2.92), 617 (2.81), 453 (4.98), 437 (4.25), 427 (4.47), 406 (3.92), 361 (3.79), 318 (5.11), 247 (4.35).

Phenyl-azuleno[5.6.7-cd]phenalen: Wie vorstehend wurden 484 mg (2 mMol) *Phenyl-phenalen* (Isomerengemisch), 580 mg (2.1 mMol) **21** in 20 ccm Pyridin und 0.74 ccm (2.2 mMol-äquivv.) 3*n* Natriummethanolat-Lösung umgesetzt. Der Ringschluß erfolgte bereits durch 2stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad. Nach Aufarbeiten erhielten wir aus *n*-Hexan und Äthanol 370 mg (57%) tiefgrüne Drusen vom Schmp. 114–116°.

C₂₆H₁₆ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91 Gef. C 94.99 H 4.94

UV (Äthanol): λ_{\max} 748 nm (log ϵ 3.28), 705 (3.10), 670 (3.15), 637 (2.93), 618 (2.83), 454 (4.92), 429 (4.50), 407 (3.96), 381 (3.71), 363 (3.83), 321 (5.14), 248 (4.40).

IR (KBr): 3450, 1577, 1410, 986, 945, 919, 847, 833, 803, 759, 746, 727, 706, 693, 680/cm.

[588/68]