

Maximilian Zander

## Notiz über dimeres Biacenaphthylenyl-(1.1') („Di-perinaphthylen-butadien“)

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 25. März 1969)

Biacenaphthylenyliden (**1**)<sup>1)</sup> wird von *p*-Benzochinon bzw. Naphthochinon-(1.4) leicht zum Biacenaphthylenyl-(1.1') („Di-perinaphthylen-butadien“) (**2**) dehydriert, das sich jedoch nicht isolieren läßt, sondern mit weiterem Chinon sofort im Sinne einer Dien-Synthese reagiert<sup>2)</sup>. Hingegen führt die Dehydrierung von Biacenaphthylenyliden mit Phenanthrenchinon in siedendem Pyridin zu einer sauerstoff-freien Verbindung<sup>3)</sup>.

Für diese Verbindung war schon früher aufgrund der Elementaranalyse und einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung (in Naphthalin) die Bruttoformel C<sub>48</sub>H<sub>28</sub> erhalten worden<sup>3)</sup>. Diese Formel konnte jetzt durch eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) bestätigt werden. Hingegen findet man im Massenspektrum nur einen schwachen Peak der Masse 604, während der weitaus intensivste Peak von der Masse 302 stammt. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Annahme verstehen, daß es sich bei dem neuen Kohlenwasserstoff um ein leicht dissoziabiles Dimeres **3** des Biacenaphthylenyls-(1.1') (**2**) handelt, das durch Dien-Synthese von **2** mit sich selbst entsteht. Auch die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs stehen mit der Formel **3** in Einklang.

Verbindungen, die das chromophore System des 1.2-Di-[naphthyl-(1)]-äthylens in starrer Anordnung enthalten, z. B. Biacenaphthylenyliden (**1**), Fluorocyclen (**4**)<sup>4)</sup> oder das Diels-Alder-Addukt **6**, zeichnen sich durch ein sehr charakteristisches UV-Spektrum aus (von **1** siehe Abbild., von **4** siehe i. c.<sup>3)</sup>, von **6** siehe Beschreibung der Versuche). Die Verbindung **3** enthält außer dem Di-naphthyl-äthylen-Chromophor noch ein von diesem isoliertes Acenaphthylen-System. Tatsächlich weist das UV-Spektrum von **3** die Hauptbanden sowohl von Biacenaphthylenyliden (**1**) als auch von Acenaphthylen (**5**) auf (Abbild.). — Auch das Fluoreszenzverhalten der Verbindung steht in Übereinstimmung mit Formel **3**. Während Biacenaphthylenyliden (**1**) und die strukturell verwandten Verbindungen **4** und **6** in Lösung intensiv fluoreszieren, zeigt Acenaphthylen keine Fluoreszenz. Daß auch **3** nicht fluoresziert, kann mit der Annahme erklärt werden, daß hier bei Einstrahlung in eine intensive Absorptionsbande Energieübertragung vom niedrigsten Singulett-Anregungszustand des Di-naphthyl-äthylen-Chromophors zu dem tiefer liegenden niedrigsten Singulett-Anregungszustand des Acenaphthylen-Chromophors erfolgt.

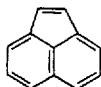
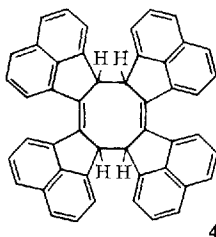
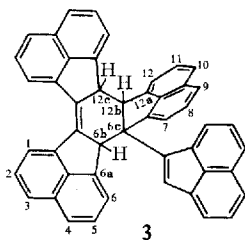
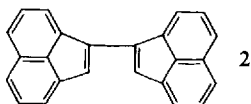
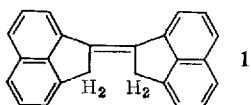
Beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid in Trichlorbenzol zerfällt **3** im Sinne einer Retro-Dien-Synthese in zwei Moleküle **2**, die mit Maleinsäureanhydrid unter Diels-Alder-Addukt-Bildung weiterreagieren. Es werden zwei stereoisomere Addukte **6a** und **6b** erhalten, die sich aufgrund ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen lassen und etwas verschiedene IR-Spektren sowie unterschiedliche Schmelzpunkte aufweisen, aber nahezu übereinstimmende UV-Spektren

<sup>1)</sup> J. Dolinski und K. Dziewonski, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1917 (1915).

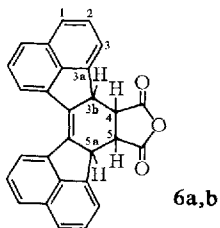
<sup>2)</sup> M. Zander, Chem. Ber. **92**, 2740 (1959).

<sup>3)</sup> K. F. Lang und M. Zander, Chem. Ber. **94**, 1871 (1961).

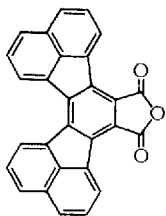
<sup>4)</sup> K. Dziewonski und S. Suknarowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 457 (1918); K. Dziewonski und Z. Leyko, ebenda **47**, 1679 (1914).



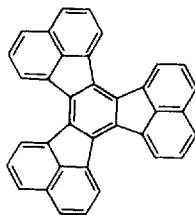
5



6a,b



7



8

zeigen, die eindeutig vom Di-naphthyl-äthylen-Chromophor stammen (vgl. Abbild.). Hieraus sowie aus Bildungsweise und Elementaranalyse folgt auch die Konstitution **6** der Addukte.

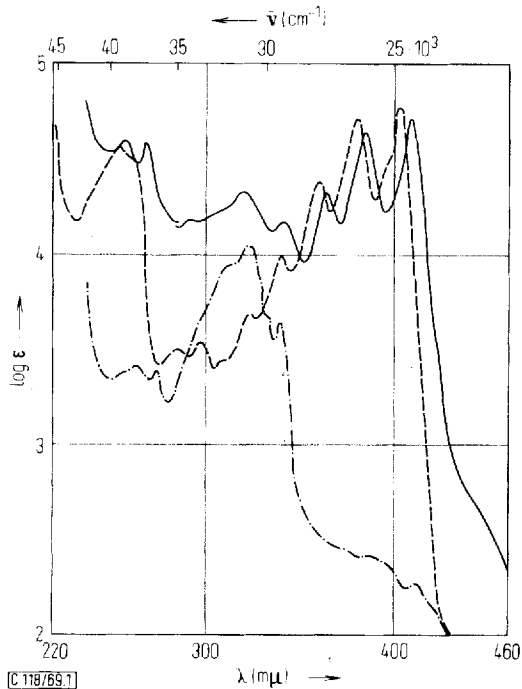
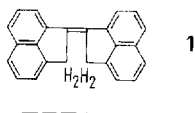
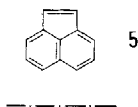
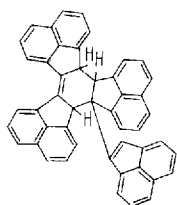
Führt man die Umsetzung von **3** mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol durch, so wird das intermediär entstehende **6** sofort dehydriert und man erhält das auf anderem Wege schon früher dargestellte „1.2.3.4-Di-perinaphthylen-phthalsäureanhydrid“ (**7**)<sup>5</sup>.

Unter den Pyrolyseprodukten von **3** (350°) findet sich „Decacyclen“ (**8**)<sup>6</sup>, das ebenfalls in durchsichtiger Weise aus **3** entstehen kann.

Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, möchte ich auch an dieser Stelle für die Messung des Massenspektrums danken. — Den Herren *D. Kampf* (präparative Arbeiten) und *K. Bullik* (spektroskopische Messungen) danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Ausführung der Versuche.

<sup>5</sup> *D. B. Clapp*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2733 (1939).

<sup>6</sup> *K. Dzewonski*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 962 (1903); *P. Rehländer*, ebenda **36**, 1583 (1903).



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

Dimeres Biacenaphthylenyl-(1.1') (3) in Benzol (—): 409 (4.72), 384 (4.64), 363 (4.32), 342 (4.16), 320 (4.32), 292 (4.18), 268 (4.58), 256 (4.60), ab 280  $m\mu$  in Cyclohexan.

Biacenaphthyliden (1) in Benzol (— —): 403 (4.77), 380 (4.70), 360 (4.38), 340 (3.99), 323 (3.70), 298 (3.54), 286 (3.50), 254 (4.54), 216 (3.85), ab 290  $m\mu$  in Cyclohexan.

Acenaphthylen (5) in Dioxan (— · —): 412 (2.28), 340 (3.64), 324 (4.04), 312 (3.94, Schulter), 275 (3.38), 264 (3.42)

### Beschreibung der Versuche \*)

Dimeres Biacenaphthylenyl-(1.1') (6c-[Acenaphthylenyl-(1)]-6b.6c.12b.12c-tetrahydro-di-acenaphtho[1.2-j:1'.2'-1]-fluoranthen, 3): 3.0 g Biacenaphthyliden (1) und 3 g Phenanthrenchinon-(9.10) werden in 15 ccm Pyridin 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das auskristallisierte Produkt wird nach Waschen mit Pyridin, Benzol und Äther analysenrein erhalten, Ausb. 1.5 g (50%). (Vakuumsublimation sowie Umkristallisieren aus Lösungsmitteln ist mit teilweiser Zersetzung verbunden.) — 3 kristallisiert in gelben Rhomben, die ab ca. 310° unter Zers. schmelzen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 849, 843, 822, 794, 788, 770, 752, 725, 700/cm.

$C_{48}H_{28}$  (604.8) Ber. C 95.33 H 4.67

Gef. C 95.42 H 4.74 Mol.-Gew. 598 (kryoskop. in Naphthalin)  
611 (osmometr. in Benzol)

\*) Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 5251 Elbach, ausgeführt. Alle Schmpp. wurden in evakuierten Kapillaren genommen und nicht korrigiert.

Unter den Produkten, die beim 45 min. Erhitzen von **3** (unter N<sub>2</sub>) auf 350° entstehen, konnte UV-spektroskopisch *Diacenaphtho[1.2-j:1'.2'-l]fluoranthen* („Decacyclen“, **8**) nachgewiesen werden.

*Umsetzung von 3 mit Maleinsäureanhydrid*

a) In Trichlorbenzol: 0.3 g **3** und 0.3 g Maleinsäureanhydrid werden in 5 ccm Trichlorbenzol 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (CO<sub>2</sub>-Atmosphäre). Das in der Hitze auskristallisierende Addukt **6a** (*3b.4.5.5a-Tetrahydro-acenaphtho[1.2-j]fluoranthen-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid*) wird noch heiß abgesaugt (0.12 g) und aus Acetanhydrid umkristallisiert, fast farblose Nadeln vom Schmp. 341–343° (Zers.).

UV (Dioxan): 400 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.66), 378 (4.60), 358 (4.30), 339 (3.94), 314 (3.78), 300 (3.71), 290 (3.64), 266 (4.36), 255 (4.32).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1835, 1780/cm (CO, Anhydrid), 1181/cm (C—O—C, Anhydrid), 823, 789, 767, 751/cm ( $\gamma$ -CH).

C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> (400.4)	Ber. C 83.99 H 4.03
	<b>6a</b> Gef. C 83.38 H 4.20
	<b>6b</b> Gef. C 84.36 H 4.12

Aus der Trichlorbenzol-Mutterlauge kristallisiert beim Stehenlassen ein stereoisomeres Addukt (0.16 g) **6b**, das nach dem Umkristallisieren aus Acetanhydrid schwach gefärbte Nadeln vom Schmp. 294–295° bildet.

UV (Dioxan): 400 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.58), 378 (4.55), 357 (4.25), 338 (3.96), 314 (3.77), 300 (3.70), 288 (3.58).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1845, 1772/cm (CO, Anhydrid), 1208/cm (C—O—C, Anhydrid), 820, 786, 767/cm ( $\gamma$ -CH).

b) In Nitrobenzol: 1.0 g **3** und 2 g Maleinsäureanhydrid werden in 10 ccm Nitrobenzol 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das beim Stehenlassen auskristallisierte **7** wird abgesaugt und mit Nitrobenzol, Benzol und Äther gewaschen, Ausb. 0.5 g. (Aus der Mutterlauge läßt sich nach Einengen ein weiterer, weniger reiner Anteil gewinnen, 0.58 g.) Das *Acenaphtho[1.2-j]fluoranthen-dicarbonsäure-(4.5)-anhydrid* (**7**) wird i. Vak. sublimiert und das Sublimat aus Nitrobenzol umkristallisiert; gelbe Nadeln, die sich ab ca. 410° zersetzen (Lit.<sup>5)</sup>: Zers. ab 385°). Das UV-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe überein.

C <sub>28</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (396.4)	Ber. C 84.84 H 3.05	Gef. C 84.47 H 3.11
--	---------------------	---------------------