

Hans Brockmann und Franz Dicke

Die Konstitution des Dibenzo[*a,o*]perylene-photooxides

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 21. Juli 1969)

Aus 7.16-Dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (**10**) wird durch Dehydrierung mit Kupferpulver bei 330° in 50proz. Ausbeute reines Dibenzo[*a,o*]perylene (**3**) (Helianthren) dargestellt. Sein kristallisiertes, gelbes Photooxid hat die Konstitution **11a**, und die gelben Photooxide der 3-Derivate **4–8** sind dementsprechend nach **11b–f** zu formulieren. Das bei Jodwasserstoffreduktion von **18** entstehende gelbe Hydroderivat von **20** hat die Konstitution **19a**.

The Constitution of the Dibenzo[*a,o*]perylene Photooxide

Pure dibenzo[*a,o*]perylene (**3**) (helianthrene) was prepared in 50% yield by dehydrogenation of 7.16-dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (**10**) with copper powder at 330°. The crystallised yellow photooxide of **3** is assigned structure **11a**, consequently the yellow photooxides of the 3-derivatives **4–8** are formulated as **11b–f**. The yellow hydroderivative of **20**, prepared by reduction of **18** with hydroiodic acid, has the structure **19a**.

Auf die große Lichtempfindlichkeit des Dibenzo[*a,o*]perylens (**3**) (Helianthren) und seines 3,4-Dimethylderivates **4** ist man zuerst bei der Konstitutionsermittlung des Hypericins¹⁾ aufmerksam geworden²⁾.

Bei Belichtung der roten, rot fluoreszierenden Benzollösung von **3** und **4** entstehen innerhalb weniger Sekunden gelbe Photooxide und aus diesen beim Siedepunkt der Lösung z. T. wieder **3** bzw. **4**. Ähnlich schnelle Photooxidbildung fand man später beim 7.16-Diphenyl-helianthren (**5**)^{3,4)} und den Helianthrenderivaten **6**, **7** und **8**⁵⁾. Ein Beweis für die Struktur der Photooxide, für die man **11–15** diskutiert hat^{3–5)}, fehlte bisher.

Das Ringsystem von **3** ist nicht planar, weil sich 11-H und 12-H sterisch behindern. Für den dadurch bedingten, als Deformationsenergie bezeichneten Verlust an Mesomerieenergie hat man 18,5 kcal berechnet⁶⁾. Übergang von **3** in ein Photooxid **12a**, **13a** oder **14a** würde die

¹⁾ H. Brockmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **14**, 141 (1957).

²⁾ H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier und M. N. Haschad, Liebigs Ann. Chem. **553**, 32 (1942).

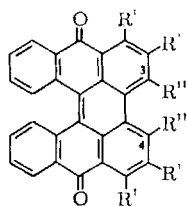
³⁾ Ch. Dufraisse und G. Sauvage, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 247 (1947).

⁴⁾ G. Sauvage, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 247 (1947).

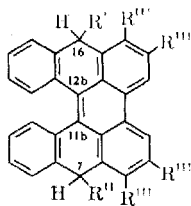
⁵⁾ H. Brockmann und R. Mühlmann, Chem. Ber. **81**, 467 (1948).

⁶⁾ M. A. Ali und C. A. Coulson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1558.

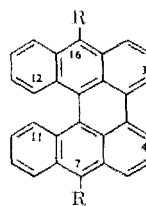
sterische Behinderung an 11-H und 12-H nicht aufheben; wohl aber Umwandlung in **11a**, das deshalb und weil es ein π -Elektronensextett mehr enthält als **12a**, **13a** und **14a**, stabiler sein sollte als diese und erst recht als **15a**.



	R'	R''
1a	H	H
b	H	CH ₃
c	OH	H



	R'	R''	R'''
2a	H	H	H
b	OH	OH	H
c	OH	H	H
d	H	H	OCOCH ₃



	R
3	H
4	H; CH ₃ statt H an C-3, C-4
5	C ₆ H ₅
6	OCOCH ₃
7	OCOC ₆ H ₅
8	OCl ₃
9	OH

Die Entscheidung, ob dementsprechend die Photooxide die Struktur **11** haben, war vom NMR- und Elektronen-Spektrum zu erwarten, für deren Aufnahme nur die Photooxide von **3**, **4** oder **5** in Betracht kamen. Denn die von **6**, **7** und **8** sind relativ unbeständig.

9-H und 10-H von Anthracen geben ein Singulett bei $\delta = 8.44$ ppm (CDCl₃), d. h. bei tieferem Feld als die übrigen Protonen; und für 9-H und 10-H von 9.10-Epidioxy-9.10-dihydro-anthracen fanden wir ein Singulett bei $\delta = 6.01$ ppm (CDCl₃). Danach war anzunehmen, daß sich ein Helianthren-photooxid der Struktur **11a** durch ein 16-H-Singulett bei tiefem Feld sowie ein 7-H-Singulett mit ähnlichem δ -Wert wie 9-H und 10-H von 9.10-Epidioxy-9.10-dihydro-anthracen zu erkennen gibt; im Gegensatz zu einem 7.16-Diphenyl-helianthren-photooxid **11c**, dem diese Protonen fehlen. Und da man ferner — ebenfalls im Gegensatz zu **11c** — erwarten durfte, daß **11a** ein ähnliches Elektronenspektrum zeigt wie **16a** und **17**, empfahl sich für die spektrometrische Strukturermittlung das noch nicht isolierte Photooxid des Helianthrens (**3**) zu verwenden. Voraussetzung dafür war die Darstellung von analysenreinem **3**, für die es keine Vorschrift gab.

Dibenzo[*a,o*]perylene (**3**) (Helianthren)

Kristallisiertes Dibenzo[*a,o*]perylene (**3**) (Helianthren) und dessen 3.4-Dimethylderivat **4** hat man zuerst in sehr geringer Ausbeute bei der Zinkstaubdestillation von Dibenzo[*a,o*]perylenechinon-(7.16) (**1a**) (Helianthron) bzw. **1b** gewonnen; ferner aus Sublimaten gelber Zinkstaub-Reduktionsprodukte von **1a** bzw. **1b**⁷⁾. Spektroskopisch nachgewiesen wurde **3** bei der Anthracenpyrolyse in Gegenwart von Benzol⁸⁾.

⁷⁾ E. Clar, Chem. Ber. **82**, 49 (1949).

⁸⁾ K. F. Lang und H. Buffler, Chem. Ber. **94**, 1075 (1961).

Für eine rationellere Darstellung von **3** kamen in Betracht: 1. Reduktion von **1a** nach dem Vorbild der Reduktion Anthrachinon \rightarrow Anthracen mit Zinkstaub in wäbr. Ammoniak. 2. Reduktion von **1a** zum 7.16-Dihydro-helianthren (**2a**) und Dehydrierung von **2a** unter Bedingungen, die cyclisierende Dehydrierung von **3** zu Phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]perylene (**20**) (Bisanthen) weitmöglichst ausschließen.

Um **3** nach Punkt 1. darzustellen, hat Kluge⁹⁾ das in wäbr. Ammoniak unlösliche **1a** in siedendem Triäthylendiamin (Sdp. 196°) mit Zinkstaub reduziert. Neben **3** entstand eine hellgelbe Verbindung, die bereits Clar durch Zinkstaubreduktion von **1a** in Pyridin/Eisessig gewonnen und ohne Beweis als 7.16-Dihydro-helianthren (**2a**) formuliert hatte. Vollständige Trennung von **2a** und **3** gelang nicht, da die R_F -Werte sehr ähnlich und **3** sich bei längerdauernder Chromatographie verändert. Die zu 70% angefallenen, kristallisierten, dunkelroten Helianthrenpräparate gaben um 1% zu niedrige C-Werte und enthielten den um 0.6% zu hohen H-Werten nach noch **2a**.

Zu Beginn unserer Arbeit haben wir den noch ausstehenden Konstitutionsbeweis für Dihydrohelianthren **2a** nachgeholt und dieses aus **1a** und Zinkstaub in siedendem Eisessig dargestellt.

Das Massenspektrum bestätigte durch $M^+ = 354$ (intensivster Peak) die bisher nur aus den C,H-Werten abgeleitete Bruttoformel der Dihydroverbindung und zeigte neben $(M + 1)^+$ (Isotopenpeak) Fragmente mit $m/e = 354 - 1, 354 - 2$ (M^+ von **3**), $354 - 3, 354 - 4$ (M^+ von **20**) und 175 (M^{++} von **20**; Intensität 40, bezogen auf M^+).

Im 100 MHz-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) findet man außer den Signalen aromatischer Protonen bei $\delta = 6.9 - 8.5$ ppm (Gesamtintensität 14) zwei starke Innen- und zwei schwächere Außenlinien eines AB-Spektrums der Intensität 4 mit Bandenschwerpunkt bei $\delta = 4.43$ ppm und $J = 20$ Hz. Dihydrohelianthren enthält demnach in Übereinstimmung mit **2a** \equiv **10** zwei magnetisch äquivalente, von zwei protonenfreien C-Atomen flankierte Methylengruppen, deren Protonen verschiedene chemische Umgebung haben; d. h. zwei sind quasi-axial, zwei quasi-äquatorial und 11-H und 12-H behindern sich sterisch — wenn überhaupt — weniger als in **3**. Aus diesem Grunde und weil sie zwei π -Elektronensextetts mehr enthält als **3**, ist **10** die stabilste aller denkbaren Dihydrohelianthren-Strukturen.

Bei der Zinkstaubreduktion von **1a** in siedendem Eisessig entsteht, wie die anfängliche Blaufärbung der Lösung zeigt, zunächst **9**. Die Reduktion des aus **9** hervorgegangenen **2b** und **2c** zu **2a** \equiv **10** war auch nach 10stdg. Kochen nicht beendet; erkenntlich daran, daß bei Chromatographie des Reduktionsproduktes etwa die Hälfte am Adsorbens blieb und die 10-Ausbeute dementsprechend nur 42% betrug. Daß die Reduktion nicht über **10** hinausgegangen war, ist verständlich. Denn Hydrierung der 11b.12b-Doppelbindung von **10**, der einzigen, die dafür infrage käme, würde zu einem gespannten Ringsystem führen. Demnach ist eine durch reduzierende Acetylierung mit Zinkstaub/Acetanhydrid/Natriumacetat aus 1.2.5.6-Tetrahydroxy-dibenzo[*a,o*]perylene-chinon-(7.16) (**1c**) dargestellte kristallisierte, gelbe, zunächst als Tetraacetoxy-tetrahydro-benzo[*a,o*]perylene angesehene Verbindung¹⁰⁾ nunmehr als 1.2.5.6-Tetraacetoxy-7.16-dihydro-benzo[*a,o*]perylene (**2d**) zu formulieren.

⁹⁾ F. Kluge, Diplomarb., Univ. Göttingen 1948.

¹⁰⁾ H. Brockmann, E. Lindemann, K. H. Ritter und F. Depke, Chem. Ber. **83**, 583 (1950).

Da nach Boldt¹¹⁾ 2.6-Dihydroxy-anthrachinon durch Natriumborhydrid in wäßr. Alkalihydroxid in 82proz. Ausbeute zu 2.6-Dihydroxy-anthracen reduziert wird, haben wir das in wäßr. Alkalihydroxid unlösliche **1a** in siedendem Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) mit Natriumborhydrid reduziert. Wie bei allen weiteren Versuchen arbeiteten wir bei Rotlicht und kontrollierten den Gehalt des Reaktionsproduktes an **10**, **3** und eventuell entstandenem Photooxid spektrometrisch und im Dünnschichtchromatogramm (Benzol/Kieselgel G). Aus der Extinktion (Benzol) des längstwelligen **3**-Maximums (Abbild. 1) sowie der Extinktion bei 384 m μ (**2a**) bzw. 420 und 396 m μ (Photooxid) ließ sich, auch als die molare Extinktion von reinem **3** noch nicht bekannt war, das Produktverhältnis **10/3** und später bei **10**-freien **3**-Präparaten deren Photooxidgehalt abschätzen.

Die mit der vierfachen Gewichtsmenge Natriumborhydrid nach anfänglicher Blaufärbung (durch **9**) tiefrot gewordene **1a**-Lösung in siedendem Diglyme veränderte ihre Farbe auch bei mehrstdg. Kochen nicht. Wie bei der Zinkstaubreduktion in siedendem Triäthylendiamin⁹⁾ entstanden **3** und **10** nebeneinander, ohne daß sich das Produktverhältnis mit der Zeit zugunsten von **10** verschob. Dieser zunächst überraschende Befund erklärt sich dadurch, daß 1. **10** bei der hohen Siedetemperatur durch Luftsauerstoff zu **3** dehydriert wird und 2. Zink bzw. Natriumborhydrid unlöslich sind und man daher im heterogenen System reduziert.

In einem Kreisprozeß, der, solange noch Reduktionsmittel vorhanden, zu einem Gleichgewicht zwischen **10** und **3** führt, entsteht aus **10** an der Luft **3** und aus diesem am Reduktionsmittel wieder **10**. Ausbeute und Qualität des chromatographisch abgetrennten **3** waren nicht besser als bei der Zinkstaubreduktion in Triäthylendiamin⁹⁾. Zur Darstellung von **10**-freiem **3** blieb demnach nur Weg 2. (s. oben) übrig: Dehydrierung von **10** zu **3** in Lösung oder in der Gasphase unter Bedingungen, die Cyclodehydrierung von **3** zu **20** weitmöglichst ausschließen.

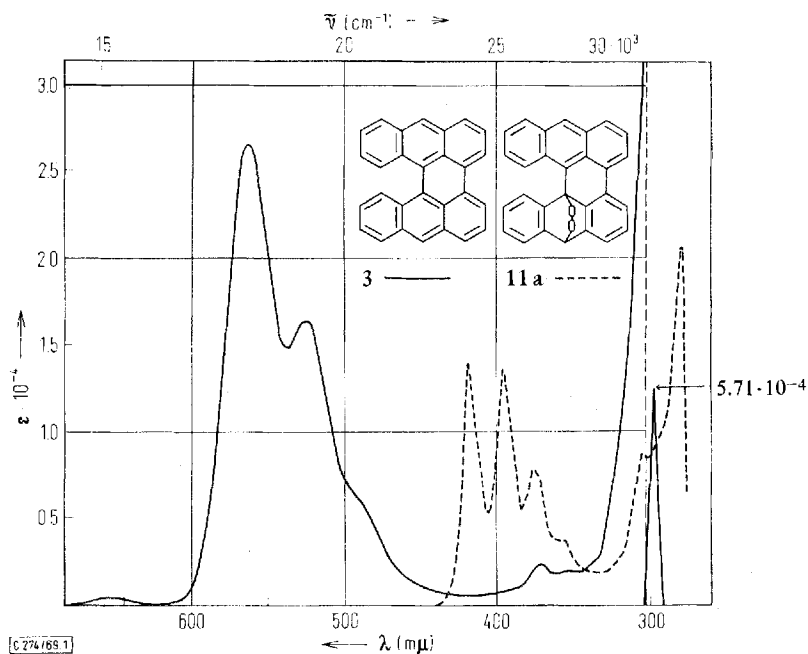
Dehydrierung mit Chloranil in siedendem Xylol und Hochvak.-Sublimation der chromatographisch abgetrennten **3**-Fraktion gab zu 7% **3**-Präparate mit passendem H-Wert, aber um 1.4% zu niedrigem C-Gehalt.

Zum Ziel kamen wir erst bei Dehydrierung in der Gasphase, als **10** i. Hochvak. durch eine auf 330° gehaltene Schicht von Elektrolytkupfer sublimiert wurde. Für die Gewähr, so **10**-freie Sublimat zu erhalten, haben wir in Kauf genommen, daß sie nur 85% **3** enthielten und der Rest aus 5–10% **20** sowie schwerlöslichen, nicht untersuchten Anteilen bestand. Das aus den Sublimaten mit Schwefelkohlenstoff extrahierte, chromatographisch reine Dibenz[*a,o*]perylen (**3**) kristallisierte in dunkelroten, 1.13% Schwefelkohlenstoff enthaltenden Prismen, deren dementsprechend korrigierte Analysenzahlen befriedigend auf C₂₈H₁₆ paßten. Das Elektronenspektrum (Abbild. 1) solcher bis zu 50% angefallenen Präparate unterscheidet sich von dem bisher bekannten¹²⁾ dadurch, daß die beiden langwelligen Banden um 4 bzw. 9 μ größere λ_{\max} -Werte zeigen und ihre Extinktion etwa doppelt so hoch ist.

Im Massenspektrum findet man neben M⁺ = 352 (Intensität 100) Peaks mit der Intensität 70 bei m/e = 351, 350 (M⁺ von **20**) und m/e = 175 (M⁺⁺ von **20**).

¹¹⁾ P. Boldt, Chem. Ber. **100**, 1720 (1967).

¹²⁾ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 2, S. 49, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.



Abbild. 1. Absorptionskurven von Dibenzo[*a,o*]perylene (**3**) und 7.11b-Epidioxy-7.11b-dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (**11a**) in Benzol (Uvasol)

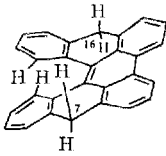
7.11b-Epidioxy-7.11b-dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (**11a**) (Helianthren-photooxid)

Aus bis zur Gelbfärbung belichteten Schwefelkohlenstofflösungen von **3** kristallisierte das Photooxid zu 70% in gelben Prismen mit 1.43% Schwefelkohlenstoff, deren dementsprechend korrigierte Analysenzahlen auf $C_{28}H_{16}O_2$ paßten.

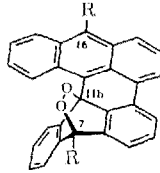
Im Massenspektrum hat $M^+ = 384$ (relative Intensität 1) die geringste und $M^+ - 32$ (M^+ von **3**) die größte Intensität (100). Ferner findet man Peaks bei $m/e = 351$ (65), 350 (82) (M^+ von **20**) und 175 (52) (M^{++} von **20**).

Die UV-Absorptionskurve (Abbild. 1) sieht der des Anthracens ähnlich, die Maxima liegen jedoch um 42, 38, 36 und 34 $m\mu$ längerwellig und ihre Extinktion ist etwa doppelt so hoch wie beim Anthracen. Damit entfielen von den Formeln **11a–15a** neben **15a** auch **13a** und **14a**. Denn nach **13a** bzw. **14a** müßte das Spektrum des Photooxides entweder dem von Benzo[*a*]perylene (**13g**) oder dem von Dibenzo[*c,g*]phenanthren (**14g**) ähneln.

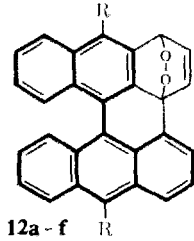
Hätte das Photooxid die Struktur **12a**, so wäre es ein Abkömmling des noch unbekanntes 1.2-Benzoderivates **16b** von 5*H*-Naphtho[3.2.1-*de*]anthracen (**16a**). **16a** ist gelb und hat ein ähnliches UV-Spektrum wie das Photooxid; mit Maxima zwischen 440 und 370 $m\mu$, die gegen die des Photooxides um 8 $m\mu$ nach Rot verschoben sind. Als sicher kann gelten, daß die Maxima von **16b** längerwellig liegen als die von **16a**, d. h. nach **12a** müßten die Maxima des Photooxides gegen die von **16a** bathochrom verschoben sein, während sie in Wirklichkeit um 8 $m\mu$ kürzerwellig liegen. Dieser gegen **12a** sprechende Befund steht in Einklang mit der noch verbleibenden Formel



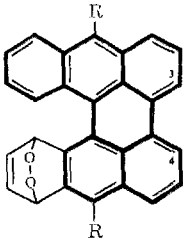
10



11a - f

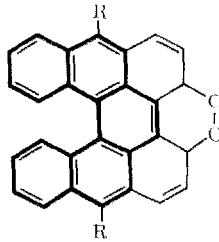


12a - f



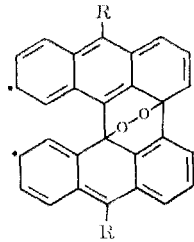
13a - f

g: fett gesetzter Teil
von 13a



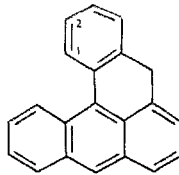
14a - f

g: fett gesetzter Teil
von 14a



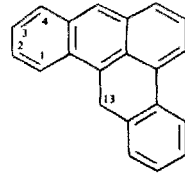
15a - f

	R
a	H
b	H; CH ₃ statt H an C-3, C-4
c	C ₆ H ₅
d	OCOCH ₃
e	OCOC ₆ H ₅
f	OCH ₃



16a

b: 1,2-Benzo-16a



17

11a, nach der das Photooxid ein Derivat des noch unbekanntes 13*H*-Dibenzo-*[a,de]*anthracens (**17**) ist. Denn da man **16a** und **17** als ein *meso*- bzw. α -Phenylanthracen auffassen kann, in dem der Phenylrest durch eine Methylenebrücke coplanar zum Anthracen-Ringsystem fixiert ist, und da *meso*-Substituenten des Anthracens im allgemeinen stärker bathochrom wirken als α -ständige, sollte **17** und damit auch ein Photooxid **11a** kürzerwellig absorbieren als **16a**.

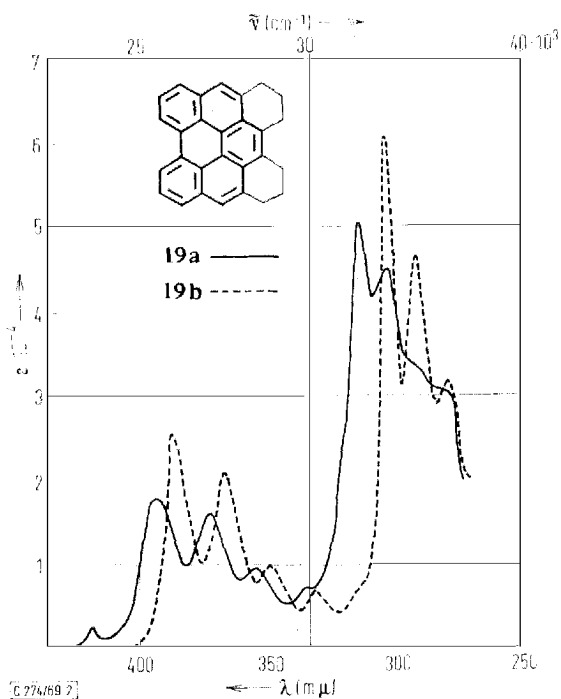
Endgültig gesichert wurde die sich aus dem UV-spektrometrischen Vergleich ergebende Formel **11a** durch das 100 MHz-NMR-Spektrum (Heptadeuterodimethylformamid) des Photooxides. Denn es ist, abgesehen von zahlreichen Signalen aromatischer Protonen bei $\delta = 7.00 - 8.50$ ppm, charakterisiert 1. durch das Fehlen von Signalen im Bereich olefinischer Protonen und 2. durch zwei scharfe Singulets bei $\delta = 6.71$ und 8.95 ppm (relative Intensität wegen zu geringer Löslichkeit nicht meß-

bar), die 7-H und 16-H von **11a** zuzuordnen sind; in Übereinstimmung damit, daß 9-H und 10-H von Anthracen und dessen Epidioxid, wie oben erwähnt, ein Singulett bei $\delta = 8.44$ ppm (CDCl_3) bzw. $\delta = 6.43$ ppm (Heptadeuterodimethylformamid) geben. Das Helianthren-photooxid ist demnach 7.11b-Epidioxy-7.11b-dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (**11a**) und damit das stabilste aller formal möglichen 3-Photooxide.

Danach kann als sicher gelten, daß **3** auch Maleinsäureanhydrid, wie von *Clar* angenommen¹²⁾, in 7.11b-Stellung addiert und so das stabilste aller formal möglichen Addukte entsteht.

11a entsprechend sind die Photooxide von **4–8** nach **11b–f** zu formulieren. Damit wird verständlich, daß 1. aus **11c** beim Erhitzen quantitativ wieder **5** entsteht³⁾, 2. bei den übrigen Photooxiden andere Reaktionen mit dem thermischen Zerfall in Sauerstoff und Helianthrenderivat konkurrieren; bei **11d** und **11f** so weitgehend, daß kein **6** bzw. **8** zurückgebildet wird, 3. unter den Belichtungsprodukten von **11d** und **11f** Helianthron (**1a**), und unter denen von **11e** neben **1a** auch Bis-anthrachinon-(1.1') und Benzoesäure gefunden wurde⁵⁾.

Anthracen und 9.10-Diphenyl-anthracen geben mit Singulett-Sauerstoff unter Lichtausschluß die gleichen Epidioxyderivate wie bei der Photooxydation¹³⁾. Da sich die Umwandlung des tiefroten **3** in das gelbe **11a** kolorimetrisch verfolgen läßt, sollte sich **3** zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Singulett-Sauerstoff eignen.

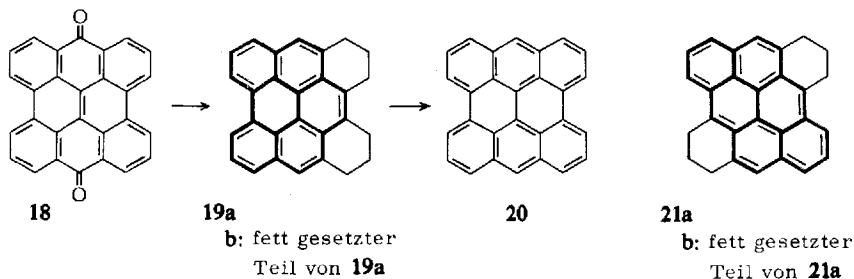


Abbild. 2. UV-Absorptionskurven von 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]-perylene (**19a**) und Benzo[*ghi*]perylene (**19b**) in Benzol

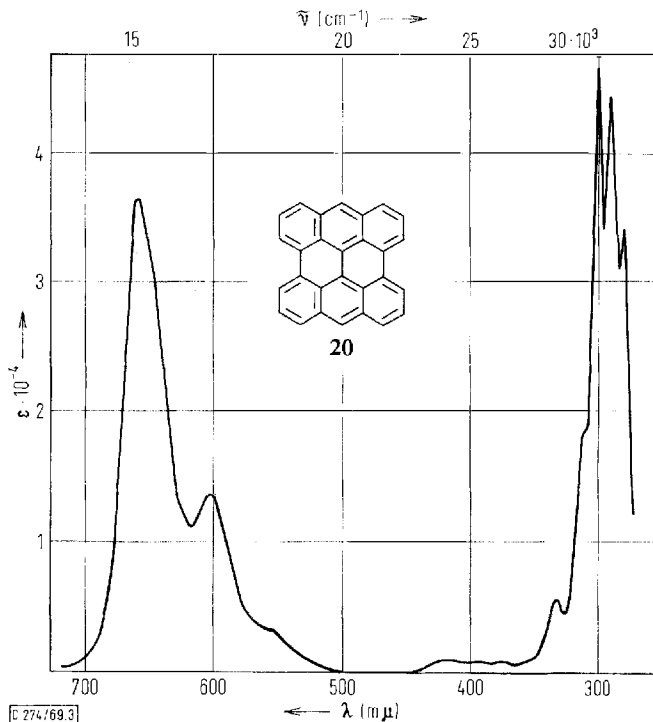
¹³⁾ E. J. Corey und W. C. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3881 (1964).

Die Konstitution des Hydro-phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]perylens

Die Darstellung des als Vergleichspräparat benötigten Phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]perylens (**20**) bot Gelegenheit, die Konstitution eines kristallisierten, gelben Hydroderivates von **20** zu beweisen, das aus Phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]perylenchinon-(7.14) (**18**) durch Reduktion mit Jodwasserstoff¹⁴⁾ oder Zinkstaub in der Zinkchlorid/Kochsalzschmelze¹⁵⁾ entsteht und bei Dehydrierung mit Kupferpulver **20** liefert¹⁴⁾.



Ob, wie angenommen¹⁴⁾, ein Hexahydroderivat von **20** vorliegt, oder — den Analysenzahlen nach auch möglich — Tetrahydro-**20**⁷⁾, hat das Massenspektrum mit $M^+ = 356$ (weitaus größter Peak) zugunsten der Hexahydrostruktur entschieden.



Abbild. 3. UV-Absorptionskurve von Phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]perylen (**20**) in Benzol

¹⁴⁾ R. Scholl und K. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1236 (1934).

¹⁵⁾ E. Clar, Chem. Ber. **81**, 52 (1948).

Von **20** lassen sich nur zwei Hexahydroderivate mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen ($n = 5$) formulieren: **19a** mit dem aromatischen Ringsystem des Benzo[*ghi*]perylens (**19b**) und **21a** mit dem von Anthanthren (**21b**). Da sich die UV-Spektren der beiden Aromaten charakteristisch unterscheiden und die Absorptionskurve des Hexahydroderivates den gleichen charakteristischen Verlauf hat wie die von **19b**, ist das Reduktionsprodukt 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-phenanthro[1.10.9.8-*opqra*]perylene (**19a**).

Unsere UV-Absorptionskurve von analysenreinem, chromatographisch einheitlichem **20** (Abbild. 3) unterscheidet sich von der bisher bekannten⁷⁾ durch kleinere Extinktion zwischen 350 und 450 μ sowie im Gebiet 280–320 μ .

Herrn Prof. Dr. G. Spittler danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. H. Luckner für die NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Elektronenspektren: Beckman DB-G. IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Perkin-Elmer Mod. 21. NMR-Spektren: Varian HA 100. Massenspektren: Atlas CH 4.

*7.16-Dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (2a–10)*: 300 mg chromatographisch reines *Helianthron* (**1a**)⁵⁾ in 100 ccm Eisessig erhitzte man mit 2 g *Zinkstaub* 10 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, wobei die anfangs blaue Lösung grünstichig gelb wurde und nicht mehr grün, sondern blau fluoreszierte. Die heiß filtrierte Lösung verdampfte man i. Vak., digerierte den Rückstand mit 1 l Wasser, nahm den säurefrei gewaschenen, getrockneten Niederschlag in Benzol auf, ließ die Lösung 2 Stdn. bei Tageslicht stehen, um noch vorhandenes **1a** bzw. **3** in unlösliches **18** bzw. **11a** zu verwandeln, und gab sie auf eine Säule aus Aluminiumoxid II–III. Nachwaschen mit Benzol brachte die blaßgelbe, blau fluoreszierende **10**-Zone als erste ins Filtrat. Das aus dem eingeeengten Filtrat in blaßgelben Nadelchen mit Schmp. 283–285° (Berl-Block, evakuiertes Röhrchen, Rotfärbung) zu 42% auskristallisierte **10** sublimierte bei 200° i. Hochvak. unzersetzt und ist in Chloroform, Benzol und Eisessig mäßig und in Methanol sehr schwer löslich. Die gelbe Lösung in Diglyme wird i. Vak. bei 160° rötlich und bei Luftzutritt tiefrot.

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.40 H 5.18
Mol.-Gew. 354 (Massenspektrum)

*Dibenzo[*a,o*]perylene (3)*: Ein Reagenzglas (l \times 12 cm), in dem man 60 mg **10** 2 cm hoch mit *Elektrolytkupfer* überschichtet und dann mit Glaswolle bedeckt hatte, gab man in ein Sublimationsrohr, schob dieses so weit in einen Heizmantel, daß $\frac{2}{3}$ des Reagenzglases außerhalb des Mantels lagen und erhitzte i. Hochvak. auf 330°. Nach beendeter Sublimation wurden die Reagenzgläser mehrerer Ansätze dicht hinter der Glaswollschicht zerschnitten und die dunkelroten Sublimate unter Lichtausschluß mit je 10 ccm Schwefelkohlenstoff p. a. extrahiert, wobei **20** und schwerlösliche Produkte zurückblieben. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels in dunkelroten Prismen hinterbliebene und bei 50° i. Hochvak. getrocknete **3** (Ausb. 40–50%) enthielt 0.95% Schwefel, d. h. 1.13% Schwefelkohlenstoff (C,H-Werte dementsprechend korrigiert), löste sich tiefrot in Chloroform und Benzol, wenig in Cyclohexan und färbte Methanol kaum an.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.43 H 4.57 Gef. C 95.61 H 4.66
Mol.-Gew. 352 (Massenspektrum)

*7.11b-Epidioxy-7.11b-dihydro-dibenzo[*a,o*]perylene (11a)*: Die tiefrote Lösung von 100 mg **3** in 200 ccm Schwefelkohlenstoff p. a. belichtete man unter Rühren und Luftzutritt 15 Min. mit einer 100-Watt-Lampe (Abstand 50 cm) und erhielt aus der bei 20° auf 5 ccm eingeeengten,

grünstichig gelben Lösung derbe, gelbe Prismen, die mit Methanol gewaschen und i. Hochvak. bei 50° getrocknet wurden. Ausb. 70%. Die C,H-Werte sind auf einen Schwefelkohlenstoffgehalt von 1.43% korrigiert.

$C_{28}H_{16}O_2$ (384.4) Ber. C 87.49 H 4.19 Gef. C 87.88 H 4.33
Mol.-Gew. 384 (Massenspektrum)

1.2.3.4.5.6-Hexahydro-phenanthro[1.10.9.8-opqra]perylene (19a): Zur Analyse und spektroskopischen Messung wurde das aus **18** mit *Jodwasserstoff* dargestellte¹⁴⁾ **19a** aus Pyridin umkristallisiert und i. Hochvak. bei 50° getrocknet.

$C_{28}H_{20}$ (356.4) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.23 H 5.73
Mol.-Gew. 356 (Massenspektrum)

Phenanthro[1.10.9.8-opqra]perylene (20): Ein innig verriebenes Gemisch von 100 mg **19a** und 1 g *Elektrolytkupferpulver* wurde in einem Reagenzglas (1×12 cm) mit 3 g Elektrolytkupfer überschichtet, mit Glaswolle abgedeckt und in einem Sublimationsrohr i. Hochvak. auf 350° erhitzt. Resublimation des zu 45% angefallenen dunkelblauen Sublimats i. Hochvak. bei 300–320° lieferte **20** in tiefblauen, metallisch glänzenden Nadelchen.

$C_{28}H_{14}$ (350.4) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.67 H 4.10
Mol.-Gew. 350 (Massenspektrum)

[274/69]