

## Notiz über die Synthese mehrkerniger aromatischer Systeme durch Diensynthesen mit 1,5-Divinyl-naphthalin

Maximilian Zander\* und Walter H. Franke

Laboratorium der Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 2. November 1973

In Fortführung von Untersuchungen über den Aufbau mehrkerniger aromatischer Systeme durch Diensynthese<sup>1)</sup> haben wir jetzt Reaktionen mit 1,5-Divinyl-naphthalin (**1**) studiert.

**1** wurde von Stephan<sup>2)</sup> durch Acetylierung von Naphthalin zum 1,5-Diacetylnaphthalin<sup>3)</sup>, Reduktion des Diketons mit Raney-Nickel resp. Lithiumaluminiumhydrid zum 1,5-Bis-( $\alpha$ -hydroxyäthyl)naphthalin und Dehydratisierung des Diols bei 400°C/40 Torr an Tonerdegel erhalten (Über-alles-Ausbeute 9,6%, bez. auf Naphthalin). Wir wandten die folgende etwas ergiebigere Synthese an: Wohl-Ziegler-Bromierung von 1,5-Dimethylnaphthalin zum 1,5-Bis(brommethyl)naphthalin<sup>4)</sup>, Umsetzung des Dibromids mit Triphenylphosphin zum 1,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)naphthalin-dibromid und Wittig-Reaktion des Phosphoniumsalzes mit Formaldehyd (Base: Natriumäthylat) (Über-alles-Ausbeute 26%, bez. auf 1,5-Dimethylnaphthalin).

Die Umsetzung von **1** mit Dehydrobenzol (aus Anthranilsäure mit Isoamylnitrit<sup>5)</sup>) in siedendem Methylenchlorid lieferte ein komplexes Gemisch, aus dem durch Chromatographie an Aluminiumoxid die Isolierung des bisher nicht beschriebenen 1-Vinylchrysens (**2**) gelang. Die Konstitution **2** folgt aus Bildungsweise, Elementaranalyse und Massenspektrum (70 eV): man beobachtet neben dem sehr intensiven Molekülpeak ( $m/e$  254, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>) ein Fragmentation  $m/e$  226 (5%), der Abspaltung von Äthylen aus dem Molekülion entsprechend.

Das Produkt der zweifachen Dien-Synthese von **1** mit Dehydrobenzol konnte nur in sehr geringer Menge in unreiner Form isoliert werden. Die UV-Absorptionsbanden des Produkts stimmen überein mit denen eines aus Steinkohlenteer isolierten Kohlenwasserstoffs, für den aufgrund spektroskopischer Daten (MS, IR, UV) die Konstitution **3** (Benzo[c]picen) vorgeschlagen wurde<sup>6)</sup>. Dessen Bildung aus **1** und Dehydrobenzol sichert die Konstitution nunmehr auch durch Synthese.

Die Umsetzung von **1** mit 1,4-Naphthochinon in siedendem Nitrobenzol liefert das bisher nicht bekannte Benzo[b]naphtho[2,3-*m*]picen-5,20;10,15-dichinon (**4**). Dessen Reduktion mit der Zinkstaub-Pyridin-Essigsäure-Methode<sup>7)</sup> ergibt den entsprechenden Kohlenwasserstoff **5**.

<sup>1)</sup> 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); 101, 2404 (1968); M. Zander, Liebigs Ann. Chem. 723, 27 (1969); M. Zander, Chem. Ber. 102, 3599 (1969).

<sup>2)</sup> R. Stephan, Chem. Ber. 90, 296 (1957).

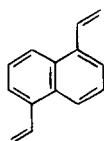
<sup>3)</sup> G. Lock, Monatsh. Chem. 81, 850 (1950).

<sup>4)</sup> C. S. Marvel und B. D. Wilson, J. Org. Chem. 23, 1483 (1958).

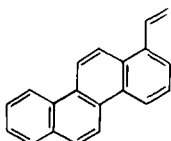
<sup>5)</sup> American Cyanamid Company (Erf. G. Stork und K. Matsuda) US-Pat. 3364275 (16. Jan. 1968) [C. A. 69, 10308 r (1968)].

<sup>6)</sup> K. F. Lang, H. Buffleb und J. Kalowy, Chem. Ber. 97, 494 (1964).

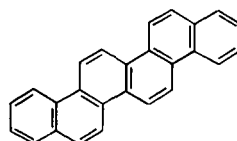
<sup>7)</sup> E. Clar, Chem. Ber. 81, 68 (1948); J. Chem. Soc. 1949, 2013, 2440.



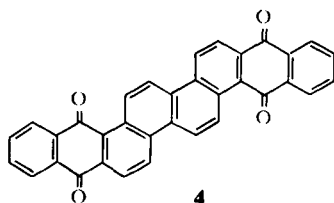
1



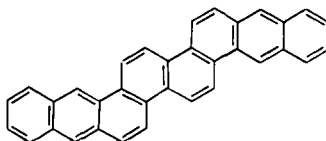
2



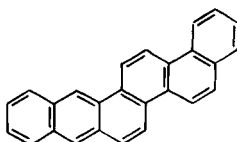
3



4



5



6

Das UV-Spektrum von **5** (s. Abb.) unterscheidet sich nur wenig von dem des Benzo[*b*]picens (**6**)<sup>8)</sup>. Die Absorption von **5** und **6** wird offenbar durch die Länge des größten linear anellierten Astes bestimmt, der in **5** und **6** identisch ist. In derartigen mehrfach angular anellierten Kohlenwasserstoffen scheint für die Lichtabsorption eine „Teilsystemregel“ zu gelten, wie sie *Hartmann*<sup>9)</sup> für Chinone formuliert hat.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die Messung der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium, 521 Elbach, ausgeführt. Alle Schmp., in evakuierten Kapillaren genommen, sind nicht korrigiert.

*1,5-Bis(triphenylphosphoniomethyl)naphthalin-dibromid*: 6.28 g (20 mmol) 1,5-Bis(bromomethyl)naphthalin<sup>4)</sup> und 10.48 g (40 mmol) Triphenylphosphin werden in 70 ml DMF 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das gebildete Phosphoniumsalz wird kalt abgesaugt und mit DMF gewaschen. Ausb. 11.50 g (69%) farblose Kristalle, die sich ab ca. 300°C zersetzen.

[C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> (838.6) Ber. Br 19.06 P 7.39 Gef. Br 19.60 P 7.68

<sup>8)</sup> *E. Clar* und *W. Kelly*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4163.

<sup>9)</sup> *H. Hartmann* und *E. Lorenz*, *Z. Naturforsch.* **7A**, 360 (1952); *M. Zander*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 424 (1967).

**1,5-Divinyl-naphthalin (1):** Zu 180 ml äthanol. Natriumäthylat-Lösung (aus 3 g Natrium) werden 75 ml 10proz. äthanol. Formaldehyd-Lösung und 30.00 g des obigen Phosphoniumsalzes gegeben. Man rührt 3 h 45 min bei Raumtemp., saugt das entstandene Natriumbromid scharf ab und verdünnt das Filtrat mit 125 ml Wasser. Nach 60 h wird das auskristallisierte **1** abgesaugt (2.85 g, Reinheit nach NMR<sup>10)</sup> 98%). Verdünnen des Filtrats mit weiteren 62.5 ml Wasser liefert nach längerem Stehenlassen 1.42 g **1** (Reinheit 99%, NMR). Eine dritte Fällung mit 62.5 ml Wasser gibt 0.93 g **1** geringerer Reinheit (85%, NMR). Ausb. an 98–99proz. 1,5-Divinyl-naphthalin 4.27 g (66%). Zur weiteren Reinigung kann aus wenig Äthanol umkristallisiert werden. — Farblose Platten vom Schmp. 54–55°C (Lit.<sup>2)</sup> 56°C).

**Umsetzung von 1,5-Divinyl-naphthalin (1) mit Dehydrobenzol:** Zu einer Lösung von 0.36 g (2 mmol) **1** in 20 ml Methylenchlorid werden 0.72 g Isoamylnitrit gegeben, die Lösung zum Sieden erhitzt und zu der siedenden Lösung innerhalb von 3 h 0.82 g (6 mmol) Anthranilsäure in 4 ml absol. THF unter reinem N<sub>2</sub> und Feuchtigkeitsausschluß gegeben. Man läßt **1** h unter diesen Bedingungen nachreagieren, engt dann auf dem Wasserbad, zuletzt nach Zugabe von Xylol, weitgehend ein und saugt das ausgefallene Material (13.9 mg) ab. Dieses Produkt, dessen weitere Reinigung nicht gelang, enthält Benzo[c]picen (**3**), wie sich eindeutig aus dem UV-Spektrum (1,2,4-Trichlorbenzol) ergibt. Die beobachteten UV-Absorptionsbanden stimmen mit den l. c.<sup>6)</sup> angegebenen genau überein (384, 364, 342 m $\mu$ ).

Die Mutterlauge des rohen **3** wird an Aluminiumoxid (Typ S, Riedel de Haen) zunächst in Benzol, später in Xylol chromatographiert. Das aus der zweiten Fraktion auskristallisierende 1-Vinylchrysen (**2**) (9.5 mg) bildet aus Benzol farblose Platten vom Schmp. 203–204°C.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub> (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55  
Gef. C 94.89 H 5.05 Mol.-Masse 254 (MS)

**Benzo[b]naphtho[2,3-*m*]picen-5,20;10,15-dichinon (4):** Eine Lösung von 0.50 g **1** und 1.00 g 1,4-Naphthochinon in 10 ml Nitrobenzol wird 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlenlassen auskristallisierte rohe Chinon **4** (0.45 g) wird abgesaugt, mit Nitrobenzol und Benzol gewaschen und bis 480°C/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Das Sublimat (0.16 g) liefert aus Nitrobenzol reines **4** (0.15 g = 12%), braune Nadeln, die bis 500°C nicht schmelzen.

C<sub>34</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (488.5) Ber. C 83.60 H 3.30 O 13.10 Gef. C 83.67 H 3.38 O 13.08

**Benzo[b]naphtho[2,3-*m*]picen (5):** Zu 0.30 g **4** und 12 g Zinkpulver in 40 ml Pyridin werden in der Siedehitze unter Rühren zunächst 2 ml Eisessig und dann innerhalb von 8 h 24 ml 80proz. Essigsäure gegeben. Dann wird in Salzsäure/Wasser (1:1) eingegossen, aufgeköcht, der Rückstand (0.25 g) abgesaugt und mit Wasser und Ammoniak gewaschen. Das rohe **5** wird zur Überführung von überhydriertem Kohlenwasserstoff mit Kupferpulver 40 min auf 400°C im CO<sub>2</sub>-Strom erhitzt und anschließend 5 i. Vak. absublimiert (0.09 g = 35%). Reinigung durch Resublimation i. Vak. liefert blaßgelbe Platten (aus 1,2,4-Trichlorbenzol), die bis 500°C nicht schmelzen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 897, 882, 830, 805, 751, 746, 736 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ -CH).

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub> (428.5) Ber. C 95.30 H 4.70  
Gef. C 95.16 H 4.76 Mol.-Masse 428 (MS)

<sup>10)</sup> Die Reinheitsbestimmungen durch NMR-Spektroskopie erfolgten am Multipllett von **1** bei 5.26–5.85 ppm mit 1,1'-Dinaphthylmethan als Referenzsubstanz (Lösungsmittel [D<sub>6</sub>]Aceton) (siehe H. Suhr, „Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie“, S. 297, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1965).

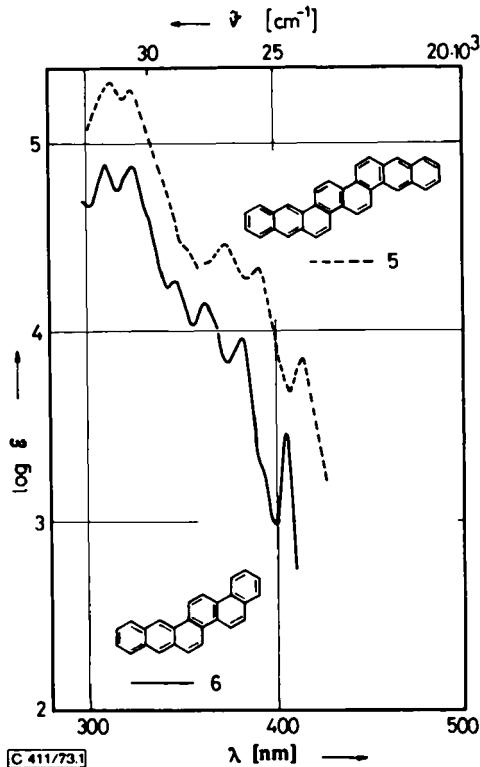


Abb. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in nm mit log  $\epsilon$  in Klammern) von Benzo[b]picen (6) in 1,2,4-Trichlorbenzol (—): 405.5 (3.46), 382 (3.96), 363 (4.15), 347 (4.26), 324.5 (4.88), 311 (4.89), und von Benzo[b]naphtho[2,3-*m*]picen (5) in 1,2,4-Trichlorbenzol (---): 414, 392, 376, 325, 315. (Der rel. Intensitätsverlauf des Spektrums von 5 ist korrekt. Absolute Intensitätsangaben konnten wegen extremer Schwerlöslichkeit nicht erhalten werden)

[411/73]