

Durch Verklammerung gespannte Perylene – Das Coronen-Isomer Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylen und Dimethanoperylen

Wilfried Jaworek und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 6. Juni 1990

Key Words: Aromaticity / Methanonaphthalene / Perylenes / Polycycles / Strained Hydrocarbons

Strained Perylenes By Clamping – The Coronene Isomer Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene and Dimethanoperylene

Perylene (**3**) is clamped by C₂ and C₁ bridges with formation of the heptacyclic title compound dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**10**) (characterized) and 1*H*,6*H*-dicyclobuta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**4**) (detected by mass spec-

trometry and ¹H-NMR absorptions). The influence of strain on UV and fluorescence spectra and on cyclic voltammetry is discussed.

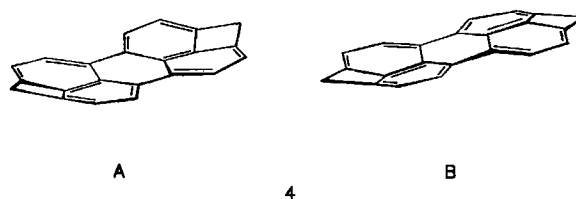
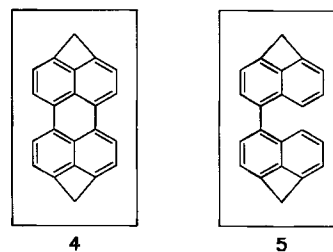
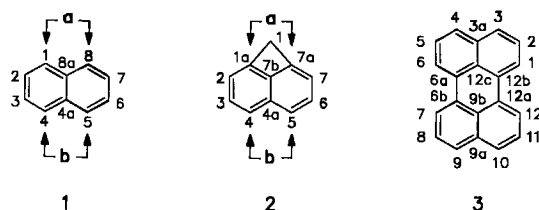
Zwei elementare Konzepte der organischen Chemie sind *Aromatizität* und *Spannung*. Gespannte Moleküle sind immer wieder Ziele synthetischer Anstrengungen gewesen, und das Erscheinen einer Zeitschrift „Polycyclic Aromatic Compounds“ in diesem Jahr belegt das anhaltende Interesse an kondensierten Aromaten¹⁾. Die verbreitete Meinung, daß aromatische Systeme flache, starre und reaktionsträge Verbindungen sind, ist durch experimentelle wie theoretische Arbeiten widerlegt²⁾. Die fließenden Grenzen der „Aromatizität“ erlauben eine Verknüpfung von Spannung und Aromatizität.

Im Rahmen unseres Konzepts, Kohlenwasserstoff-Grundgerüste mit Spannung zu versehen, wählten wir für unsere Untersuchungen das Perylen-Skelett wegen seiner interessanten physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften³⁾. Durch Dotierung mit Brom und Iod⁴⁾ wurden schon früher Halbleitereigenschaften⁵⁾ erzielt. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit Perylen (**3**) als Grundstoff für leitende Charge-Transfer-Komplexe und organische Supraleiter⁶⁾. Weiterhin werden Perylene als Komponenten für Solarzellen⁷⁾, zur Bestimmung von Sedimenttransporten⁸⁾ und als Fluoreszenzindikatoren verwendet. Derivate von **3** dienen zur Herstellung von Folien, Kunststoffharzen, Farben, Lacken, Druckplatten, Photorezeptoren und als Standard-Substanzen in Analytik und Toxikologie.

Um den „Normalzustand“ aromatischer Moleküle zu verstehen, muß man die Extreme kennen und organische Moleküle bis an die Grenze der Stabilität belasten. Untersuchungen von hoch- und höchstgespannten Verbindungen sind wichtig, weil sie zu neuen Erkenntnissen über die Eigenschaften von C–C-Bindungen führen, die für die gesamte Chemie interessant sind.

Welche Eigenschaften ändern sich bei aromatischen Verbindungen vom Typ des Naphthalins (**1**) und Perylens (**3**), wenn der Abstand *a* systematisch verändert wird? Da bekannt ist, daß Naphthalin in einer *peri*-Position mit einer Methyleneinheit überbrückt werden kann⁹⁾, stellt sich die Frage, ob der Abstand *b* der bei 1*H*-Cyclobuta[*de*]naphthalin (**2**) nicht substituierten Positionen C-4 und C-5 ebenfalls systematisch variiert werden kann.

Das unsubstituierte Perylen (**3**) ist planar. Berechnungen ergaben, daß für die Titelverbindung 1*H*,6*H*-Dicyclobuta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylen (**4**) jedoch drei verschiedene Konformere zu erwarten sind, wobei sich die planare Struktur als energiereichste herausstellte¹⁰⁾. Zwei andere ausgezeichnete Konformationen sollten be-

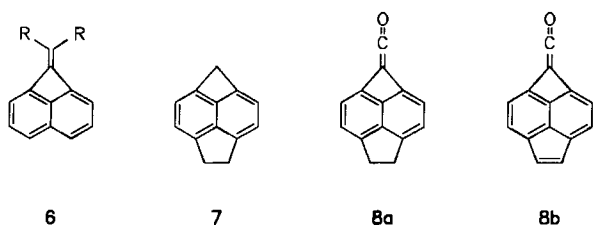


vorzugt eingenommen werden: eine wannenförmige **A** und eine etwas energiereichere sesselförmige **B**.

Als Modellverbindung für **4** kann das bekannte 1*H*-Cyclobuta[*de*]naphthalin (**2**) angesehen werden. Dieses Molekül ist aber, obwohl auch schon schalenförmige Gerüste diskutiert wurden, planar, was durch die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 1-Brom-1*H*-cyclobuta[*de*]naphthalin und durch ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen von **2** gezeigt wurde¹¹⁾.

Die Spannungsenergie in 1*H*-Cyclobuta[*de*]naphthalinen wird durch Dezentralisierung sterischer Spannung¹²⁾, durch Verteilung der Deformation auf viele Koordinaten¹³⁾, auf ein Mindestmaß gesenkt. Diese Aufteilung der Energie auf das ganze Molekül ist für

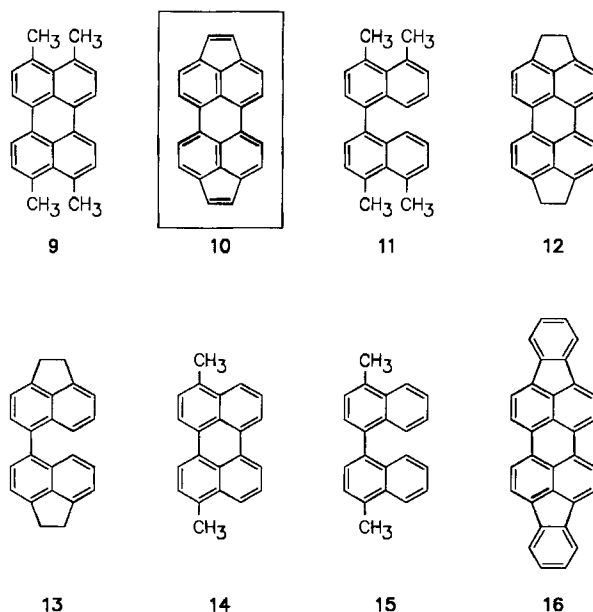
die unerwartete Stabilität der 1*H*-Cyclobuta[*de*]naphthaline verantwortlich. Wie von Shechter et al.¹⁴⁾ gezeigt wurde, sind die 1-Alkyliden-1*H*-cyclobuta[*de*]naphthaline (**6**) bei Raumtemperatur noch stabil, aber Versuche, 4,5-Ethylen-1*H*-cyclobuta[*de*]naphthalin (**7**) herzustellen, schlugen bisher fehl. Die Ketene **8a/b** von Chapman et al.¹⁵⁾ enthalten zwar das von Shechter angestrebte überbrückende sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom und die *peri*-C₂-Brücke, sind aber nur in einer Argonmatrix stabil.



1*H*-Cyclobuta[*de*]naphthaline weichen der auftretenden Spannungsenergie weniger durch Bindungslängen-, als vielmehr durch -winkel-Änderungen aus. So nimmt der Abstand *b* beim Übergang von **1** zu **2** von 244 auf 270 pm zu. Dies ist hauptsächlich auf die Änderung des Bindungswinkels C(4)–C(4a)–C(5) von 121.5° um 16.2° auf 137.7° zurückzuführen. Eine solche Winkeldehnung ist beim Perylengerüst nicht mehr möglich, und damit müssen zwangsläufig andere Kompensationsmechanismen wirksam werden. Daß Perylene „flexibel“ sind, wurde vor kurzem auch von Sadrai et al.¹⁶⁾ gezeigt, die Torsionswinkel des mittleren Perylenrings von 16 bis 32° gemessen haben. Ein Vorteil des Perylensystems liegt in der leichten Nachweisbarkeit aufgrund der stark ausgeprägten Fluoreszenz.

Angestrebt wurde aus diesen Gründen die Synthese der Titelverbindung 1*H*,6*H*-Dicyclobuta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**4**), in der sowohl die 3,4- als auch die 9,10-Positionen von **3** mit je einer Methylenbrücke verklammert sind.

Zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften *peri*-verbrückter Perylene waren auch die Kohlenwasserstoffe Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**10**) und 3,4,9,10-Tetramethylperylene (**9**) von Interesse.



1. Darstellung von 3,4,9,10-Tetramethylperylene (**9**) und Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**10**)

Zur Synthese von **9** wurde eine intramolekulare Cyclisierung von 4,4',5,5'-Tetramethyl-1,1'-binaphthalin (**11**) durchgeführt, welches erstmals durch oxidative Dehydromerisierung von 1,8-Dimethylnaphthalin mit 57% Ausbeute nach einer von McKillop et al.¹⁷⁾ beschriebenen Methode dargestellt werden konnte. Unabhängig davon wurde die Verbindung im gleichen Zeitraum auf analogem Syntheseweg mit 32% Ausbeute erhalten¹⁸⁾.

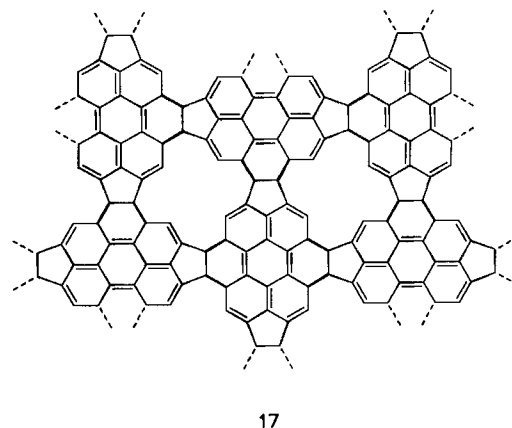
Die Bindungsknüpfung von **11** zu **9** erfolgte durch Scholl-Kupplung. Die mäßige Ausbeute von 32% kann auf die gegenseitige Behinderung der vier *peri*-ständigen Methylgruppen zurückgeführt werden. Diese Abstoßung ist auch für das Auftreten zweier Konformere verantwortlich, bei denen die Methylgruppen an C-3 und C-10 entweder beide auf derselben oder auf verschiedenen Seiten der aromatischen Ebene liegen. Berechnungen unterstützen diese These¹⁰⁾. Auch Bandenlage und -strukturierung in den UV-Spektren von **9** stehen mit der Annahme zweier Konformere im Einklang.

Die Darstellung von Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**10**) erzielten wir durch Oxidation von 1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**12**) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ). Die erste (unbeabsichtigte) Synthese von **12** erfolgte 1981 durch Tanaka et al. durch oxidative Kupplung von 5,6-Dilithioacenaphthen¹⁹⁾.

Der von uns ausgearbeitete neue Weg zu **12** geht von Acenaphthen aus, das mit 47% Ausbeute direkt zu 5,5'-Biacenaphthen (**13**) gekuppelt wird¹⁷⁾. Die intramolekulare Cyclisierung von **13** mit Lithiumpulver/O₂ ergibt **12**. Diese Methode wurde ursprünglich von Moradpour et al. zur Synthese von Tetramethylperylene angewendet¹⁸⁾.

Die intramolekulare Cyclisierung mit Lithiumpulver/O₂ wurde auch zur Synthese von 3,10-Dimethylperylene (**14**) aus 4,4'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin (**15**) angewendet, wodurch die Ausbeute der Scholl-Kupplung²⁰⁾ von 45 auf über 95% gesteigert werden konnte; damit ist **14** als Ausgangssubstanz für verschiedene Perylderivate leicht verfügbar.

Durch Oxidation der Ethanobrücken von **12** mit DDQ gelang die Synthese von **10**. Dabei mußte unter hoher Verdünnung gearbeitet werden, weil als Nebenprodukt eine vio-



lette amorphe Verbindung entsteht, der die Struktur **17** zukommen könnte.

Dieses Nebenprodukt ist durch die gleichzeitige Anwesenheit zweier Dieneinheiten und zweier exponierter Doppelbindungen in **10** zu erklären (in Formel **10** hervorgehoben), die Diels-Alder-Reaktionen eingehen. Nebenreaktionen dieses Typs machen auch die geringe Ausbeute von nur 29% bei der Oxidation verständlich.

Die Reaktionszeit ist so lang zu wählen, daß die Oxidation mit DDQ erfolgt, jedoch keine Diels-Alder-Reaktionen ablaufen. Zum zweiten ist die Temperatur so einzustellen, daß die Oxidation, dagegen nicht die intermolekulare Cyclisierung, stattfindet. Die Ausbeute konnte verbessert werden, indem die Reaktion in einem Glasdruckgefäß unter Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt wurde. Da bei der Reaktion weitere Nebenprodukte ähnlicher Polarität entstehen, mußte die Trennung mittels HPLC erfolgen.

2. Eigenschaften von Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**10**)

Beim Vergleich der UV-Spektren von Perylen (**3**) und 3,10-Dimethylperylene (**14**) mit denen von 3,4,9,10-Tetramethylperylene (**9**) wurde erwartungsgemäß eine mit der Substitution zunehmende bathochrome Verschiebung der Banden gefunden²¹. Mit zunehmender Substitution wird die Strukturierung der Banden schwächer, was auf die zunehmende sterische „Belastung“ zurückzuführen ist.

Ähnliches wird beim Vergleich der UV-Spektren von **10** und **12** deutlich. Bei ersterem fehlt die Feinstruktur der UV-Banden. Weiterhin beobachtet man – wegen der zusätzlichen Konjugationsmöglichkeit mit den zwei Doppelbindungen – eine bathochrome Verschiebung der p-Banden im Spektrum von **10**. Entsprechendes ist beim Vergleich der UV-Spektren von **3** und Diindeno[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**16**) zu erkennen.

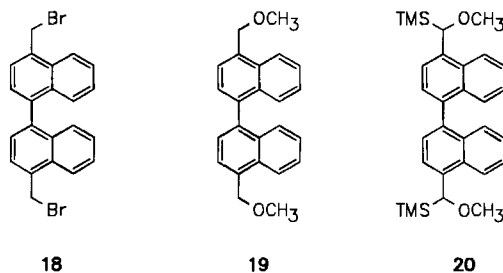
Die Fluoreszenzspektren zeigen eine zunehmend leichtere Anregbarkeit in der Reihe **3**, **9** und **10**. Die zunehmende Spannung führt durch die Deformation des aromatischen Gerüsts zu einer verminderten Überlappung der π -Orbitale, wodurch die π -Elektronen „lockerer“ gebunden sind. Durch die Stabilisierung des aromatischen Systems, d. h. die Energieabsenkung des Grundzustands, bedingt durch die zusätzliche Konjugationsmöglichkeit mit den beiden Doppelbindungen, ist bei **10** eine höhere Energie zur Anregung der Fluoreszenz notwendig.

Cyclovoltammogramme zeigen, daß **10** wesentlich leichter reduziert wird als die vierfach alkylsubstituierten Vergleichsverbindungen. Nur bei **16** erfolgt eine ähnlich leichte Reduktion, allerdings nur zum Radikalmonoanion. Das ausgedehnte aromatische System macht die gute Reduzierbarkeit verständlich. Bei **10** bildet sich leicht ein Dianion, wie durch reversible Reduktionen gezeigt wurde. Eine weitere Reduktion ist zwar möglich, aber das dabei entstehende Anion reagiert rasch weiter. Die Stabilität des Dianions von **10** erklärt sich durch Bildung eines Hückel-aromatischen 26- π -Elektronensystems.

3. 1H,6H-Dicyclobuta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**4**)

Die Darstellung von **4** wurde in Anlehnung an einen von Shechter und Engler beschriebenen Weg durchgeführt, wo-

bei als letzter Schritt die Cyclisierung von 4,4'-Bi-1H-cyclobuta[1,2,3-*de*]naphthalin (**5**) erfolgen sollte²².



Ausgehend von 1-Methylnaphthalin erhält man durch regioselektive intermolekulare Kupplung mit Blei(IV)-acetat/ $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ 4,4'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin (**15**) mit 84% Ausbeute¹⁷. 4,4'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthalin (**18**) wurde durch NBS-Bromierung²³ von **15** mit 84% Ausbeute gewonnen. 4,4'-Bis(methoxymethyl)-1,1'-binaphthalin (**19**) ist durch Umsetzung von **17** mit Natriummethanolat quantitativ herzustellen. Aus **19** wird 4,4'-Bis[methoxy(trimethylsilyl)methyl]-1,1'-binaphthalin (**20**) durch Deprotonierung der Methylengruppen mit *tert*-Butyllithium und anschließende Silylierung mit Chlortrimethylsilan mit 93% Ausbeute dargestellt. Bei dieser Reaktion entstehen drei Konfigurationsisomere, die an (+)-Poly(triphenylmethylmethacrylat) (PTMA) angereichert wurden. Eine präparative Trennung ist für die weitere Synthese nicht von Belang und wurde deshalb nicht durchgeführt.

Die Pyrolyse von **20** erbrachte folgende Ergebnisse: Es entsteht nicht nur das erwartete 4,4'-Bi-1H-cyclobuta[1,2,3-*de*]naphthalin (**5**), sondern zugleich 1H,6H-Dicyclobuta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (**4**). Die zweifache Cyclisierung ist wesentlich empfindlicher in bezug auf eine Änderung der Pyrolysetemperatur als die Ringschlußreaktion zu **2**. Die Verbindung **4** konnte nur im Temperaturbereich von 635–660°C erhalten werden. Das Entstehen des Produkts **4** kann schon während der Pyrolyse daran erkannt werden, daß sich unterhalb der Pyrolyseöfen ein leuchtend grün fluoreszierender Belag niederschlägt, der durch Säulenchromatographie abgetrennt wurde. Der unerwartete Verlauf der Pyrolyse zeigt, daß **4** offenbar stabiler ist als erwartet, sonst würde es sich nicht schon bei der Pyrolyse von **20** bilden.

Mit der Synthese von **4** und **5** wurden die ersten *peri*-überbrückten polycyclischen aromatischen Verbindungen hergestellt, die zwei Methylenbrücken innerhalb eines Moleküls aufweisen. Beide Verbindungen konnten allerdings bisher nicht in größeren Mengen dargestellt und daher nicht völlig rein erhalten werden. Der Nachweis erfolgte massenspektrometrisch und ist durch Hochauflösung und charakteristische Signale in ¹H-NMR-Spektren [δ : $\delta = 4.88$ (CH_2 -Gruppen); zum Vergleich **2**: $\delta = 4.69$ ²²] gesichert.

4 und **5** sind die bisher am höchsten gespannten *peri*-überbrückten Aromaten, bei denen die Überbrückung mit Methylengruppen gelang. Dies wird durch molekularmechanische Rechnungen und Vergleich mit den Daten weiterer Methylen-überbrückter Aromaten bestätigt¹⁰.

Die Frage, ob das Molekül **4** seine extreme Ringspannungsenergie kompensieren kann, ist mit ja zu beantworten.

Es konnte aufgrund zu geringer Substanzmenge jedoch experimentell nicht geklärt werden, ob die Kompensation, wie durch theoretische Berechnungen nahegelegt, eine Abweichung von der Planarität des Perylenskeletts erzwingt.

Als Fazit ergibt sich, daß durch die Synthese von Dicyclopenta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (10) und 1*H*,6*H*-Dicyclobuta[1,2,3-*cd*:1',2',3'-*lm*]perylene (4) ein Schritt weiter zur Grenze der Belastbarkeit von Molekülen gegangen werden konnte. Damit rücken weitere gespannte und deformierte Moleküle dieses Typs in den Bereich des Möglichen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des SFB 334; W. J. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Ferner sind wir Prof. Dr. E. Steckhan, Bonn, für elektrochemische Untersuchungen, den Firmen BASF AG und Bayer AG für Hochschullieferungen dankbar.

Experimenteller Teil

Geräte: ¹H-NMR: Bruker WH 60 (60 MHz), AC-200 (200 MHz), AM-400 (400 MHz). — ¹³C-NMR: Bruker AC-200 (50.32 MHz), AM-400 (100.64 MHz). Als interner Standard bei NMR-Messungen wurde Tetramethylsilan, als Lösungsmittel CDCl₃ verwendet. — Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — IR: Unicam SP-1100, Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 1420. — UV/Vis: Varian Cary-17. — Fluoreszenzspektren: Perkin-Elmer-Fluoreszenzspektrophotometer 204-A. — MS: A.E.I. MS-30 und MS-50. — HPLC: Pumpe Mod. 305, Detektor HM Holochrome UV Monitor (Fa. Gilson), Säule Lichrosorb RP 18 (250 × 20 mm, 5 µm) (CS Chromatographie Service GmbH). — Pyrolyse: Hochvakuumpumpenstand PD170 AZW, Steuereinheit Combifitron CM30 mit PD-Automatik (Fa. Leybold-Heraeus), Pyrolyseeinheit: zwei unabhängig bis 1000 °C regelbare Öfen (90 × 55 mm und 75 × 55 mm), Steuereinheit mit Transformator (24 V) für die Öfen; Pyrolyserohr aus Quarzglas (300 × 16 mm), senkrechter Aufbau, Quarz-Raschig-Ringe (Durchmesser 5 mm × 6 mm, Füllhöhe 40 mm) (Dipl.-Ing. W. Löhr, Chemische Institute der Universität Bonn). — Cyclovoltammogramme (CV): Computergesteuerte CV-Anlage CYSY 1 (Fa. Cypress Systems), Elektrode Glassy Carbon, 3 mm Durchmesser, gegen Ag/AgNO₃ über eine Salzbrücke mit CH₃CN/LiClO₄. Die Angabe der Potentiale erfolgt gegen Normalwasserstoff-Elektrode (NHE). — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). — Säulenchromatographie: Kieselgel, Korngröße: 0.040–0.063 (Merck); Petroletherfraktion: 40–60 °C, R_F-Werte beziehen sich stets auf DC-Tests.

Reaktionen mit *tert*-Butyllithium und Lithiummetall wurden in ausgeheizten Apparaturen mit Argon als Schutzgas und absol. Lösungsmitteln durchgeführt.

4,4',5,5'-Tetramethyl-1,1'-binaphthalin (11): Im folgenden wird ein Weg mit besserer Ausbeute beschrieben: Man löst 8.33 g (53.32 mmol) 1,8-Dimethylnaphthalin in 67.20 ml absol. CH₃CN, wobei eine klare, gelbe Lösung entsteht. Bei Zugabe von 13.00 g (29.32 mmol) Blei(IV)-acetat entsteht eine tief gelbbraune Lösung, in der sich das Blei(IV)-acetat nicht vollständig löst. Man gibt dann so langsam 13.44 ml (109.28 mmol) Et₂O–BF₃ in die stark gerührte Lösung, daß sich die Lösung nicht nennenswert erwärmt. Nach Zugabe von ca. 7 ml färbt sich die Lösung ockergelb, und es beginnt ein farblosler Feststoff auszufallen. Nach vollständiger Zugabe des Et₂O–BF₃ erhält man eine olivgrüne Lösung, die 3 h bei Raumtemp. gerührt wird. Man engt die entstandene Lösung i. Vak. ein, nimmt mit 360 ml CHCl₃ auf und schüttelt mit 120 ml Wasser aus. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 50 ml CHCl₃ ausgeschüttelt.

Man trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und engt zur Trockne ein. Die Rohsubstanz wird an einer Kieselgelsäule mit Petrolether/CHCl₃ (10:1) gereinigt. R_f 0.44 (Petrolether/CHCl₃ 10:1), Ausb. 4.71 g (57%) (Lit.¹⁸ 32%), farbloses Pulver, Schmp. 186 °C (Lit. 185–186 °C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 311 (26), 310 (100) [M⁺], 295 (62) [M – CH₃]⁺, 280 (77) [M – C₂H₆]⁺, 279 (28), 265 (14), 140 (27). — ¹H-NMR (200 MHz): δ = 3.01 (s, 6H, 5,5'-CH₃), 3.04 (d, 6H, 4,4'-CH₃, ⁴J_{3,9} = 0.9 Hz), 7.07 (dd, 2H, 7-, 7'-H, ³J_{7,8} = 9.0, ³J_{7,6} = 8.5 Hz), 7.20–7.28 (m, 6H, 2-, 2'-, 3-, 3'-, 6-, 6'-H), 7.36 (dd, 2H, 8-, 8'-H, ⁴J_{8,6} = 1.1 Hz). — ¹³C-NMR (50.32 MHz): δ = 26.31, 26.61 (CH₃), 125.07, 126.53, 127.24, 129.08, 129.47 (CH-Aromat), 133.27, 134.94, 135.20, 135.62, 138.73 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹ (CH-Aromat), 2970 (CH-Aliphath), 1470 (C=C), 1450 (C=C), 1400 (C=C), 1060, 855, 840, 825 (CH-Aromat), 820 (CH-Aromat), 775 (CH-Aromat). — UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 325 nm (3.826), 312 (4.149), 305 (4.288), 293 (4.286), 282 (4.149), 270 (3.973), 245 (4.258).

C₂₄H₂₂ (310.4) Ber. 310.1722 Gef. 310.1715 (MS)
Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 92.15 H 7.44

3,4,9,10-Tetramethylperylene (9): Die Verbindung wurde inzwischen auf einem alternativen Weg dargestellt¹⁸. Im folgenden wird ein neuer Weg beschrieben: Zu einer feingepulverten Mischung aus 13.00 g (97.50 mmol) Aluminiumtrichlorid und 2.60 g (44.49 mmol) Natriumchlorid gibt man 1.30 g (4.19 mmol) gut getrocknetes 11, erhitzt innerhalb von 60 min auf 120 °C und beläßt die entstandene dunkle Schmelze 60 min bei dieser Temp. Zur Hydrolyse gießt man die heiße Schmelze äußerst vorsichtig in eine gut gerührte Lösung aus 55 g Eis und 35 ml HCl. Die wäßrige Lösung wird dreimal mit je 100 ml CHCl₃ ausgeschüttelt, das Lösungsmittel der getrockneten vereinigten organischen Phasen i. Vak. abdestilliert und der Rückstand direkt mit CHCl₃ auf Kieselgel aufgebracht. Die Vorreinigung erfolgt an Kieselgel mit Petrolether/CHCl₃ (10:1); dann kristallisiert man aus Benzol um. R_f 0.41 (Petrolether/CH₂Cl₂ 5:1), Ausb. 851 mg (32%) orange Kristalle, Schmp. 317 °C (Lit.¹⁸ 314–315 °C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 309 (24), 308 (100) [M⁺], 307 (14) [M – H]⁺, 293 (11) [M – CH₃]⁺, 156 (14), 138 (13). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.88 (s, 12H, CH₃), 7.22 (d, 4H, 2-, 5-, 8-, 11-H, ³J = 8.39 Hz), 7.94 (d, 4H, 1-, 6-, 7-, 12-H). — ¹³C-NMR (100.64 MHz): δ = 26.28 (CH₃), 119.99, 130.44 (CH-Aromat), 129.96, 130.70, 134.00, 134.90 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm⁻¹ (CH, breit), 1600 (C=C), 1480 (C=C), 1470, 1440 (C=C), 1410, 1225, 1060, 830 (CH-Aromat), 790, 630. — UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 451 nm (3.544), 445 (3.477), 425 (3.477), 400 (3.255), 380 (3.000), 275 (3.079, sh), 263 (3.519), 254 (3.505), 246 (3.380), 230 (3.380, Schulter), 224 (3.556, Schulter), 210 (3.929), 200 (3.839). — Fluoreszenz: λ_{Ex} 450 nm: 460, 490, λ_{Em} 460 nm: 428, 450. — CV: E = +1007 mV, –1637.

C₂₄H₂₀ (308.4) Ber. 308.1565 Gef. 308.1557 (MS)

5,5'-Biacenaphthen (13)²⁴: Im folgenden ist ein neuer Weg beschrieben: Zu einer Mischung aus 10.00 g (64.84 mmol) Acenaphthen und 31.60 g (71.13 mmol) Blei(IV)-acetat in 100 ml absol. Acetonitril werden mit einer Spritze langsam 32.70 ml (265.87 mmol) Et₂O–BF₃ getropft, wobei die Lösung auf Raumtemp. gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird erst blau, dann schwarz. Man läßt 3 h bei Raumtemp. rühren, gibt 250 ml CHCl₃ zu und schüttelt mit 150 ml Wasser aus, wobei sich die organische Phase dunkel färbt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 50 ml CHCl₃ ausgeschüttelt, die vereinigten CHCl₃-Extrakte werden mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. vorsichtig zur Trockne eingengt. Man erhält 8.85 g Rohsubstanz, die nach Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/CHCl₃ (10:1) aus Ethanol umkristallisiert wird. R_f 0.40 (Petrolether/CHCl₃ 10:1), Ausb. 4.7 g (47%), Schmp. 169 °C (Lit.²⁴)

174°C). — MS (70 eV): m/z (%) = 307 (25), 306 (100) [M^{\oplus}], 305 (40), 304 (15), 303 (13), 278 (10), 151 (8), 150 (7). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 3.54 (s, 8H, CH_2), 7.32–7.58 (m, 10H, Aromat). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz): δ = 30.20 (C-1), 30.62 (C-2), 119.08, 119.27, 121.60, 127.79, 129.60 (CH-Aromat), 131.12, 133.58, 39.50, 145.59, 146.11 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3210 cm^{-1} , 3080 (CH), 2980, 2960 (CH), 1575, 1620 (C=C), 1600, 1510, 1455, 1430 (C=C), 1375, 1130, 1080, 1030, 905, 850, 785, 660, 560, 500, 450.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (306.4) Ber. 306.1408 Gef. 306.1408 (MS)
Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.90 H 5.99

1,2,7,8-Tetrahydrodicyclopenta[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene (12)¹⁹: Im folgenden wird ein neuer Weg zur Herstellung beschrieben: Man löst 1.62 g (5.29 mmol) **13** in 300 ml absol. THF, wobei zuerst eine gelbe klare Lösung entsteht, die nach 10 min dunkelrotbraun wird. Nach Zugabe von 2.64 g (380.35 mmol) Lithiumpulver entsteht eine graubraune Lösung. Man erhitzt die stark gerührte Lösung 4 h zum Sieden und stellt nach ca. 2.5 h einen Farbumschlag nach grünblau fest. Nach 4 h leitet man ca. 10 min Sauerstoff in die auf Raumtemp. erkaltete Lösung und beobachtet sofort einen Farbumschlag von grünblau nach tieforange. Man filtriert das Lithiumpulver ab und wäscht mit THF. Die organische Phase wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Petrolether/ CHCl_3 (5:1) chromatographiert. Man kristallisiert aus Benzol um. R_f 0.55 (Petrolether/ CHCl_3 5:1), Ausb. 227 mg (14%) gelbrote Kristalle, Schmp. 332–334°C (Lit.¹⁹) 345–346°C in abgeschmolzener Kapillare). — MS (70 eV): m/z (%) = 306 (4), 305 (33), 304 (100) [M^{\oplus}], 303 (51), 302 (36), 301 (33), 300 (22), 276 (6), 152 (14). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 2.92 (s, 8H, CH_2), 6.98 (d, 4H, 4-, 5-, 10-, 11-H, 3J = 7.8 Hz), 7.82 (d, 4H, 3-, 6-, 9-, 12-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz): δ = 29.92 (CH_2), 119.61, 119.84 (CH-Aromat), 127.54, 127.64, 140.06, 144.37 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100 cm^{-1} (CH, breit), 2960 (CH breit), 1625, 1595 (C=C), 1450 (C=C), 1425, 1400, 1375, 1180, 1160, 1130, 1015, 855 (CH), 825 (CH), 765, 735, 600, 575, 520. — UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 455 nm (3.851), 445 (3.708), 443 (3.477), 428 (3.633), 426 (3.681), 403 (3.362), 380 (2.982), 310 (3.146), 275 (3.301), 260 (3.643), 250 (3.623), 245 (3.613), 229 (3.633), 221 (3.806), 208 (4.111). — Fluoreszenz: λ_{Ex} 430 nm: 465, 495, 530, λ_{Em} 465 nm: 410, 430, 459. — CV: E = +881 mV, –1711.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}$ (304.4) Ber. 304.1252 Gef. 304.1244 (MS)

3,10-Dimethylperylene (14)²⁵: Im folgenden wird ein neuer Weg mit besserer Ausbeute beschrieben: Man löst 6.00 g (21.25 mmol) **15** in 1.2 l absol. THF, wobei eine gelbe klare Lösung entsteht. Nach Zugabe von 10.81 g (1.56 mol) Lithiumpulver entsteht eine graubraune Lösung. Man erhitzt die stark gerührte Lösung 5 h zum Sieden und stellt nach ca. 15 min einen Farbumschlag nach tiefblau fest. Nach 5 h leitet man ca. 5 min Sauerstoff in die auf Raumtemp. erkaltete Lösung und beobachtet einen Farbumschlag von tiefblau nach ockergelb. Man filtriert das Lithiumpulver mit einer G0-Fritte ab und wäscht mit THF. Die organische Phase wird i. Vak. zur Trockne eingengt und an Kieselgel mit Petrolether/ CHCl_3 (5:1) chromatographiert. Man kristallisiert aus Ethanol um. R_f 0.57 (Petrolether/ CHCl_3 1:1), Ausb. 5.7 g (95%), orangefarbene Plättchen, Schmp. 199–200°C (Lit.²⁰) 198–199°C). — MS (70 eV): m/z (%) = 281 (23), 280 (100) [M^{\oplus}], 279 (22), 263 (12), 140 (6), 132 (6). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 2.63 (s, 6H, CH_3), 7.28 (dd, 2H, 2-, 11-H, $^3J_{2/11,1/12}$ = 7.6, $^4J_{2/11,Me}$ = 0.8 Hz), 7.48 (dd, 2H, 5-, 8-H, $^3J_{5/8,6/7}$ = 7.6, $^3J_{5/8,4/9}$ = 8.4 Hz), 7.79 (dd, 2H, 4-, 9-H, $^3J_{4/9,5/8}$ = 8.4, $^4J_{4/9,6/7}$ = 1 Hz), 8.02 (d, 2H, 1-, 12-H, $^3J_{1/12,2/11}$ = 7.6 Hz), 8.19 (dd, 2H, 6-, 7-H, $^3J_{6/7,5/8}$ = 7.6, $^4J_{6/7,4/9}$ = 1.0 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz): δ = 19.81 (CH_3), 119.47, 120.10, 123.96, 126.27, 127.53 (CH-Aromat), 128.50, 129.70, 131.78, 133.65 (C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3000 cm^{-1} , 2970 (CH), 2940, 2910, 2890 (CH), 1600 (C=C),

1405 (C=C), 1395, 1210, 1050, 835 (CH), 815, 765 (CH). — UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 447 nm (4.470), 444 (4.449), 418 (4.373), 395 (4.045), 375 (3.623), 295 (3.491), 270 (3.940), 257 (4.540), 248 (4.403), 240 (4.097), 227 (4.248), 220 (4.494), 206 (4.778). — CV: E = –2020 mV, –1526.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}$ (280.4) Ber. 280.1252 Gef. 280.1250 (MS)

Dicyclopenta[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene (10): 76.60 mg (0.25 mmol) **12** werden zusammen mit 0.15 g (0.63 mmol) DDQ und 50 ml absol. Benzol unter Argon in ein 100-ml-Glas-Druckgefäß gegeben und 24 h auf 80°C erhitzt. Nach 24 h beobachtet man auf der Glaswand des Druckgefäßes eine violette Schicht. Die resultierende Reaktionsmischung wird mit 300 ml *n*-Hexan verdünnt, der gebildete schwarzviolette Feststoff über eine G4-Fritte abgesaugt und ausgiebig mit Benzol gewaschen. Die klare rote Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit Toluol vorgereinigt. **10** wird in der ersten Fraktion aufgefangen. Die endgültige Reinigung erfolgt mittels HPLC an einer RP18-Säule mit *n*-Hexan. Man erhält die Substanz in Form eines goldgelb schimmernden Belages. R_f 0.33 (*n*-Hexan/ CH_2Cl_2 5:1), Ausb. 22.1 mg (29%) goldfarbener **10**, Schmp. > 330°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 302 (10), 301 (26), 300 (100) [M^{\oplus}], 299 (6), 298 (15), 297 (1.5), 296 (4), 149 (12). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 7.74 (s, 2H, CH_2), 7.45 (d, 2H, 3-, 6-, 9-, 12-H, $^3J_{3,4}$ = 7.8 Hz), 7.95 (s, 2H, 4-, 5-, 10-, 11-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz): δ = 122.19, 125.13, 129.96 (CH-Aromat), 124.51, 130.46, 131.43, 140.77 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm^{-1} (CH), 3050, 2920, 2840, 1710, 1590, 1580 (C=C), 1480, 1450, 1420 (C=C), 1380, 1350, 1270, 1235, 1200, 1105, 1080, 1010, 840 (CH), 810, 735, 640. — UV/Vis (Cyclohexan, qualitativ): λ_{max} = 502 nm, 467, 489, 414, 337, 320, 255, 248, 240, 222. — Fluoreszenz: λ_{Ex} 425 nm: 460, 495, 520, λ_{Em} 460 nm: 410, 425. — CV: E = –677 mV, –1062, –1714.

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ (300.4) Ber. 300.0939 Gef. 300.0932 (MS)
Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.39 H 4.15

4,4'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthalin (18): 17.31 g (61.30 mmol) **15**, 22.90 g (128.70 mmol) NBS und eine Spatelspitze AIBN werden in 400 ml absol. CCl_4 unter Bestrahlen mit einer 500-W-Photolampe langsam erwärmt. Man erhitzt 6 h unter Rückfluß und destilliert danach das CCl_4 aus der erkalteten Reaktionsmischung i. Vak. bis fast zur Trockne ab, nimmt das resultierende Rohprodukt mit 500 ml CHCl_3 auf und schüttelt mit 300 ml $\text{H}_2\text{O}/10$ ml konz. HCl aus. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 300 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert. Man chromatographiert an Kieselgel mit Petrolether/ CHCl_3 (1:1) und kristallisiert aus Ethanol um. R_f 0.78 (Petrolether/ CHCl_3 1:1), Ausb. 22.33 g (84%) farbloses **18**, Schmp. 246°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 440 (23) [M^{\oplus}], 361 (100) [$M - ^{79}\text{Br}$][⊕], 359 (98) [$M - ^{81}\text{Br}$][⊕], 280 (97), 265 (21), 140 (16). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 5.07 (s, 4H, CH_2), 7.82–7.67 (m, 10H, Aromat), 8.25 (ddd, 2H, 2,2'-H, $^3J_{2,3}$ = 8.6, $^5J_{2,8}$ = 1.0, $^6J_{2,5}$ = 0.8 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz): δ = 31.82 (CH_2), 123.95, 126.41, 126.61, 127.28, 127.33, 127.49 (CH-Aromat), 131.06, 133.26, 133.31, 139.87 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2920, 2850, 1500 (C=C), 1440, 1420, 1375, 1205, 840 (CH), 770 (CH), 705, 655.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (440.2) Ber. 437.9619 Gef. 437.9619 (MS)
Ber. C 60.03 H 3.66 Gef. C 60.77 H 3.79

4,4'-Bis(methoxymethyl)-1,1'-binaphthalin (19): Zu 10.16 g (23.08 mmol) **18** in 100 ml absol. CH_3OH tropft man eine Methanolat-Lösung aus 50 ml absol. CH_3OH und 4.50 g Natrium. Man erhitzt 24 h unter Rückfluß, wobei eine gelbe Lösung mit viel farblosem Feststoff entsteht. Nach Neutralisieren mit konz. HCl destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. zur Trockne ab. Man nimmt mit

250 ml CHCl_3 auf und schüttelt mit 200 ml Wasser aus. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 200 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten CHCl_3 -Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. zur Trockne abdestilliert; 8.29 g Rohausb. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/ CHCl_3 (1:2). Man kristallisiert aus Methanol um. R_f 0.31 (CHCl_3), Ausb. 7.86 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 121°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 342 (100) [M^{\oplus}], 311 (57), [$\text{M} - \text{OCH}_3$] $^{\oplus}$, 295 (5), 279 (24), 265 (35), 252 (16), 171 (10), 155 (12), 139 (13), 126 (12). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 3.57 (s, 6H, OCH_3), 5.03 (d, 4H, CH_2 , $^4J_{3,9}$ = 0.6 Hz), 7.26–7.65 (m, 10H, Aromat), 8.23 (ddd, 2H, 2,2'-H, $^3J_{2,3}$ = 8.6, $^5J_{2,8}$ = 1.2, $^6J_{2,5}$ = 0.8 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz): δ = 58.4 (OCH_3), 73.3 (CH_2), 124.2, 125.8, 126.1, 126.2, 127.2, 127.3 (CH-Aromat), 131.8, 133.3, 133.5, 139.1 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm^{-1} (CH), 2930, 2860 (OCH), 2840 (OCH), 1700, 1585, 1520 (C=C), 1455, 1390, 1210 (COC), 1175, 1130, 1115, 1040, 975, 965, 950, 855 (CH), 785, 780 (CH), 760, 690, 600.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (342.4) Ber. 342.1620 Gef. 342.1602 (MS)
Ber. C 84.18 H 6.48 Gef. C 83.85 H 6.49

4,4'-Bis[methoxy(trimethylsilyl)methyl]-1,1'-binaphthalin (20) (Diastereomerenmischung): In eine zweimal mit einem Bunsenbrenner im Wasserstrahlvakuum ausgeheizte und mit Argon gespülte Apparatur werden 5.00 g (14.60 mmol) **19**, 5.14 ml (34.06 mmol) tmeda und 200 ml absol. THF vorgelegt. Bei -90°C tropft man sehr langsam mit einem Präzisionstropftrichter zu der klaren, hellgelben Lösung 19.96 ml (31.14 mmol) *tert*-Butyllithium. Die Lösung färbt sich bei jedem Tropfen sofort rot, aber die Farbe verschwindet sehr schnell. Nach Zugabe von ca. 1 ml wird die Lösung tief violett-schwarz. Man läßt 40 min bei -90°C rühren und gibt dann langsam 4.07 ml (32.14 mmol) Chlortrimethylsilan zu. Man läßt in ca. 12 h auf Raumtemp. kommen, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Das THF wird i. Vak. abdestilliert. Man nimmt den Rückstand mit 200 ml CHCl_3 auf und schüttelt mit 300 ml Wasser aus. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 300 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, und das CHCl_3 wird i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (7.93 g) wird an Kieselgel mit Petrolether/ CHCl_3 (3:2) chromatographiert. Das Produkt fällt als ölige, gelbe Flüssigkeit an, in der sich bei Raumtemp. mit der Zeit hellgelbe Kristalle bilden. Es wird aus Methanol umkristallisiert. R_f 0.60 (Petrolether/ CHCl_3 1:1), Ausb. 6.57 g (93%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 63°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 486 (1) [M^{\oplus}], 472 (40), 471 (95) [$\text{M} - \text{CH}_3$] $^{\oplus}$, 457 (18), 456 (43), 383 (83), 73 (100) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}$] $^{\oplus}$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): δ = 0.047/0.058 [2 s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.404/3.416 (2 s, 6H, OCH_3), 4.89 (s, 2H, CH), 7.20–7.31 (m, 2H, Aromat), 7.38–7.59 (m, 10H, Aromat), 8.05–8.15 (m, 2H, 2,2'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz): δ = -2.94/-2.97 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 59.59 (OCH_3), 77.68 (CH), 122.85, 124.13, 124.96/124.92, 125.33/125.28, 127.50/127.42, 127.87 (CH-Aromat), 131.17, 133.33/133.26, 136.77/136.72, 137.6 (quart. C-Aromat). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3120 cm^{-1} (CH), 3090 (CH), 3000 (CH), 2970, 2940 (CH), 2850 (CH), 1590 (C=C), 1520, 1450, 1390, 1260 (CO), 1250 (SiC), 1150, 1100 (CO), 1050, 1030, 960, 945, 900, 880, 850 (SiCH_3), 810, 790 (CH), 765 (SiCH_3), 755, 710, 640, 630, 440.

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_2$ (486.8) Ber. 486.2410 Gef. 486.2423 (MS)
Ber. C 74.02 H 7.87 Gef. C 73.49 H 7.92

Pyrolyse von **20**: 1.0 g (2.07 mmol) **20** läßt man mittels eines 10-ml-Vakuumpulvertrichters mit Druckausgleich²⁶⁾ bei einem Druck von $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa und einer Pyrolysetemperatur von 640°C so langsam in ein senkrecht stehendes Pyrolyserohr fallen, daß kein Druckanstieg zu beobachten ist. In der Kühlfalle und unterhalb der Pyrolyseöfen werden 400 mg braunschwarzes Rohprodukt aufge-

fangen. Die Abtrennung der hochpolymeren Verunreinigungen erfolgt durch Säulenchromatographie mit Kieselgel/Petrolether. Die Anreicherung von **4** gelingt chromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan. Die erste Fraktion mit R_f 0.60 enthält einen höheren Anteil an **5**, die zweite Fraktion, die sich durch die starke leuchtend grüne Fluoreszenz auszeichnet, enthält überwiegend **4**. R_f 0.59 (*n*-Hexan), Ausb. 2.40 mg (0.42%) angereicherte Substanz als hellrotes Öl. — MS (70 eV): m/z (%) = 280 (14), 279 (32), 278 (98) [M^{\oplus}], 277 (68), 276 (100) [M^{\oplus}], 275 (52), 266 (19), 265 (30), 263 (25), 138 (20). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): δ = 4.88 (s, CH_2), 7.13–7.90 (m, Aromat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ (276.3) Ber. 276.0939 Gef. 276.0948 (MS)
 $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ (278.5) Ber. 278.1096 Gef. 278.1101 (MS)

CAS-Registry-Nummern

4: 128923-86-4 / **5**: 128923-87-5 / **9**: 120651-41-4 / **10**: 80879-80-7 / **11**: 120651-40-3 / **12**: 128923-88-6 / **13**: 41908-42-3 / **14**: 25889-65-0 / **15**: 19224-41-0 / **18**: 128923-90-0 / **19**: 128923-91-0 / **20**: 128923-89-7 / 1,8-Dimethylnaphthalin: 569-41-4 / Acenaphthen: 83-32-9

- ¹⁾ M. Zander, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Gordon and Breach, New York 1990.
- ²⁾ W. C. Herndon, D. A. Connor, P. Lin, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 435.
- ³⁾ W. Jaworek, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1990.
- ⁴⁾ H.-C. I. Kao, M. Jones, M. M. Labes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 329.
- ⁵⁾ ^{5a)} H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature (London)* **173** (1954) 168. — ^{5b)} K. Brass, E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69** (1936) 1977. — ^{5c)} K. Brass, E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72** (1939) 604. — ^{5d)} K. Brass, E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65** (1932) 1660. — ^{5e)} A. Zinke, A. Pongratz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70** (1937) 214.
- ⁶⁾ H. Inokuchi, *Angew. Chem., Adv. Mater.* **100** (1988) 1817.
- ⁷⁾ M. Hiramoto, Y. Kishigami, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1990**, 119.
- ⁸⁾ F. D. Hostettler, J. B. Rapp, K. A. Kvenvolden, S. N. Luoma, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 1563.
- ⁹⁾ R. J. Bailey, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 8116.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} W. Jaworek, *Diplomarbeit*, Univ. Bonn, 1987. — ^{10b)} K. E. Gilbert, J. J. Gajewski, MMPMI, Indiana University, Bloomington Indiana USA, (QCPE 395 und QCPE 318).
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. Gessner, P. Card, H. Shechter, G. Christoph, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2371. — ^{11b)} R. J. Bailey, *Ph. D. Dissertation*, The Ohio State University, 1974. — ^{11c)} P. Card, *Ph. D. Dissertation*, The Ohio State University, 1976. — ^{11d)} F. Friedli, *Ph. D. Dissertation*, The Ohio State University, 1978.
- ¹²⁾ R. L. Avoyan, A. I. Kitaigorodsky, Y. T. Struchkoy, *J. Struct. Chem.* **41** (1963) 581.
- ¹³⁾ C. A. Coulson, *Ind. Chim. Belge* **28** (1963) 149.
- ¹⁴⁾ P. J. Card, F. E. Friedli, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6104.
- ¹⁵⁾ R. J. McMahon, O. L. Chapman, R. A. Hayes, T. C. Hess, H.-P. Krimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7597.
- ¹⁶⁾ M. Sadrai, G. B. Bird, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 637.
- ¹⁷⁾ A. McKillop, A. G. Turrell, D. W. Young, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6504.
- ¹⁸⁾ P. Michel, A. Moradpour, *Synthesis* **1988**, 894.
- ¹⁹⁾ N. Tanaka, T. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3020; 3026.
- ²⁰⁾ E. Clar, Ü. Sanigök, M. Zander, *Tetrahedron* **24** (1968) 2817.
- ²¹⁾ R. H. Mitchell, T. Fyles, L. M. Ralph, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 1480.
- ²²⁾ ^{22a)} T. A. Engler, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2715. — ^{22b)} T. A. Engler, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **24** (1984) 4645. — ^{22c)} T. A. Engler, *Ph. D. Dissertation*, The Ohio State University, 1981.
- ²³⁾ W. Offermann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 272.
- ²⁴⁾ B. S. Garvey, L. F. Halley, C. F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1827.
- ²⁵⁾ N. P. Buu-Hoi, D. Lavit, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **75** (1956) 1194.
- ²⁶⁾ Hersteller: Normag, Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus.

[195/90]