

**Synthese des Naphtho-(2',3':2,3)-benzanthrens.**  
(2,3,6,7-Dibenzbenzanthrens?)

Von

**K. Holzer, E. Ziegler und A. Zinke.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger** und **M. Sobotka.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität  
Graz.

(Eingelangt am 24. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Durch oxydativen Abbau<sup>1</sup> des nach *E. Clar*<sup>2</sup> aus Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid dargestellten Dibenzperylens versuchten wir die von uns für diesen Kohlenwasserstoff vorgeschlagene Formel<sup>3</sup> VIII (2, 3, 8, 9-Dibenzperylen) zu beweisen. Es gelang uns, Abbauprodukte zu isolieren, die wir auf Grund ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung als Derivate des Pentacens auffaßten. Verbindungen dieser Art sind ja beim Abbau eines Kohlenwasserstoffes der Formel VIII zu erwarten: Um die Annahme zu sichern, daß in den erhaltenen Abbauprodukten tatsächlich Pentacenderivate vorliegen, versuchten wir die Struktur einer dieser Verbindungen, nämlich die des Kohlenwasserstoffes IV (bzw. VII) durch Synthese zu beweisen.

Der Aufbau des Ringsystems gelang über das 9-(3'-Chlor-2'-naphthoyl)-Phenanthren (I). Dieses Zwischenprodukt läßt sich auf zweierlei Art gewinnen; einerseits aus 3-Chlor- $\beta$ -naphthoylchlorid und Phenanthren mit Aluminiumchlorid (a), andererseits aus dem Säurechlorid und 9-Phenantryl-magnesiumbromid (b). Die auf diesen Wegen (a bzw. b) hergestellten Produkte sind identisch, sie konnten jedoch nicht kristallisiert erhalten werden. Die Identität der Produkte ergibt sich aus der Tatsache, daß beide nach dem von *A. Zinke*<sup>4</sup> und Mitarbeitern beschrie-

<sup>1</sup> *A. Zinke, K. Holzer* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **82**, 645 (1951).

<sup>2</sup> *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

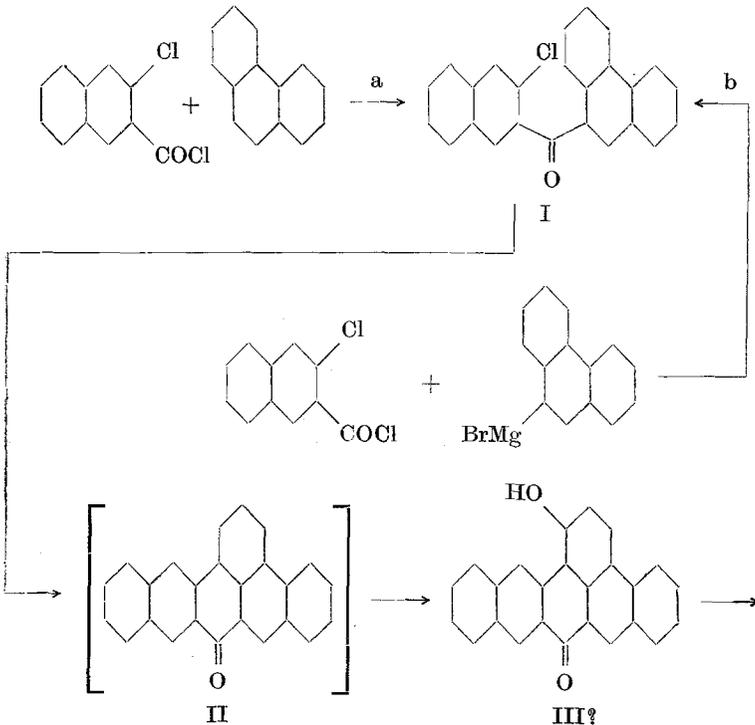
<sup>3</sup> *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942, mit *H. Gottschall*); Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

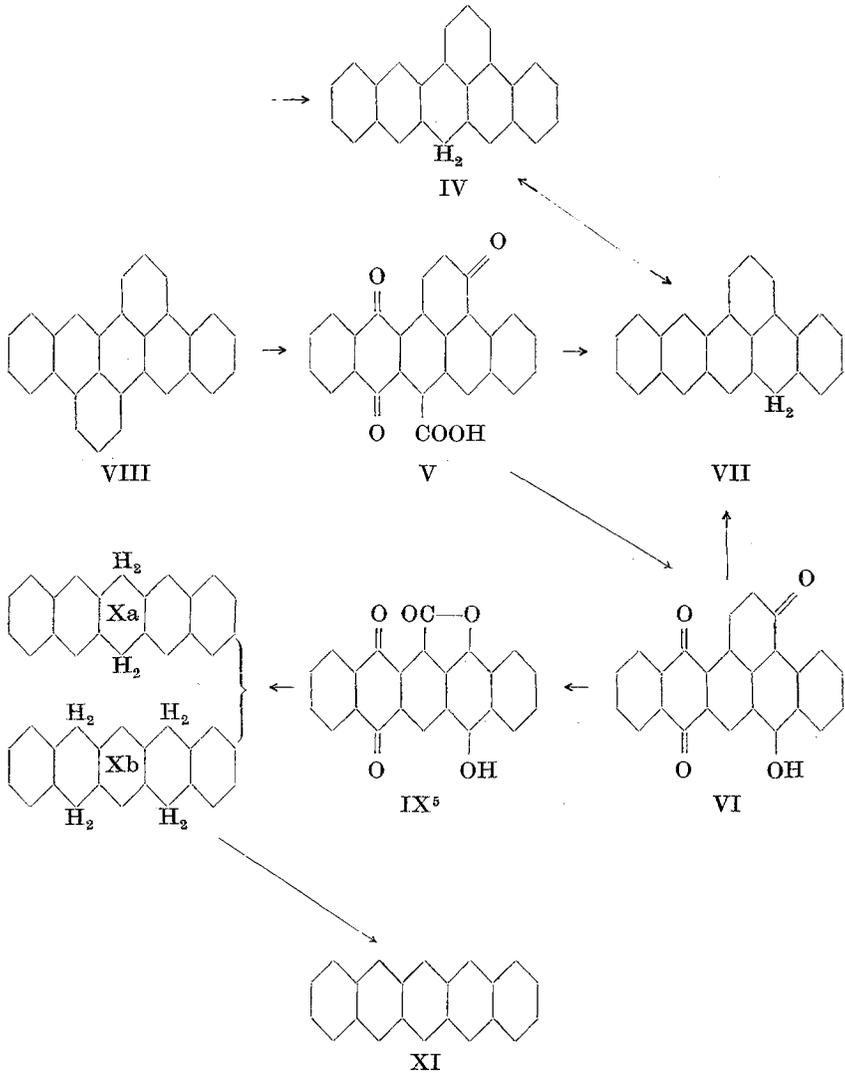
<sup>4</sup> *A. Zinke, K. Funke* und *A. Pongratz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 799 (1925).

benen Verfahren durch Behandeln mit Ätznatron in siedendem Chinolin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringschluß Verbindungen lieferten, die sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Ergebnisse der Analysen als identisch erwiesen. Die Reaktionsprodukte enthalten aber ein Sauerstoffatom mehr (III) als zu erwarten war (II), was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß die Kalischmelze auch oxydierend wirkte. Für diese Annahme spricht nicht nur das Ergebnis der Analysen, sondern auch das Verhalten der reinen Substanz III gegenüber Kaliumhydroxyd. Sie löst sich auch in Siedehitze nicht in wäßriger Lauge, ihre alkoholische Lösung färbt sich jedoch auf Zusatz von alkohol. Lauge dunkler gelb, die grüne Fluoreszenz verschwindet. Beim Einleiten von Kohlendioxyd hellt sich die Flüssigkeit auf und nimmt wieder grüne Fluoreszenz an.

Der aus dieser synthetisch aufgebauten Verbindung III durch Zinkstaubdestillation erhaltliche Kohlenwasserstoff IV ist mit dem Kohlenwasserstoff VII identisch, der auf gleichem Wege aus den Abbauprodukten V und VI gewonnen werden kann<sup>1</sup>. Das Ergebnis der angeführten Versuche steht demnach durchaus in Übereinstimmung mit

Formelübersicht.





unserer Auffassung, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Benzpentanthren (VII bzw. IV) ist. Der Sitz der Methylengruppe bleibt zwar fraglich, die Resultate sprechen jedoch durchaus dafür, daß dem *Clarschen* Dibenzyperylene die von uns vorgeschlagene Formel VIII zukommt.

Als weitere Stütze für diese Auffassung können wir noch das Ergebnis des nachstehend beschriebenen Versuches anführen: Durch Abbau der

<sup>5</sup> Im Laktoneering von IX ist in der unter Anm. 1 angeführten Mitteilung (dort Formel VI) statt eines Sauerstoffatoms fälschlich ein Kohlenstoffatom gedruckt.

Verbindung VI entsteht das Lakton IX, dessen Zinkstaubdestillation zu einem Kohlenwasserstoffgemisch führt<sup>1</sup>, das in seinen Eigenschaften identisch ist mit dem von *E. Philippi*<sup>6</sup> näher beschriebenen Hydro-pentacengemisch (Xa + Xb). Um einwandfrei festzustellen, ob tatsächlich Hydropentacene vorliegen, versuchten wir aus diesem Gemisch durch Dehydrierung das Pentacen XI zu erhalten. Dieser von *E. Clar*<sup>7</sup> beschriebene Kohlenwasserstoff zeichnet sich durch seine tiefblaue Farbe aus.

Zur Durchführung des Dehydrierungsversuches stand uns nur eine sehr geringe Menge des Kohlenwasserstoffgemisches Xa + Xb zur Verfügung. Wir mußten deshalb wiederum die eleganten mikropräparativen Methoden *F. Emichs*<sup>8</sup> benutzen und dehydrierten in der zugschmolzenen Kapillare nach den Angaben von *E. Clar*<sup>7</sup> mit Chloranil in Benzol. Als Reaktionsprodukt kann man unter dem Mikroskop sehr deutlich die tiefblau gefärbten Kristalle des Pentacens erkennen. Demnach fügt sich auch das Ergebnis dieses Versuches sehr gut in das von uns aufgestellte Abbauschema<sup>1</sup> des Dibenzperylens VIII ein.

### Experimenteller Teil.

#### *3'-Chlor-2'-naphthoyl-9-phenanthren (I).*

1. Eine nach den Angaben von *E. Bachmann*<sup>9</sup> aus 6,45 g 9-Bromphenanthren und 0,65 g Magnesium dargestellte Lösung von 9-Phenanthrylmagnesiumbromid läßt man durch einen Tropftrichter, so rasch als es das Aufsieden des Äthers erlaubt, unter Schütteln in eine Lösung von 5,65 g 3-Chlor-2-naphthoylchlorid<sup>10</sup> in 12 ccm eines Gemisches von gleichen Mengen Äther und Benzol einfließen. Das orangefarbige Reaktionsprodukt wird mit verd. Salzsäure zersetzt und die Lösungsmittel durch Wasserdampf abgeblasen. Das durch Auskochen mit Lauge von Chlornaphthoesäure befreite gelbe Produkt erstarrt in der Kälte und läßt sich leicht pulvern; es erweicht bei 75 bis 80° und ließ sich nicht weiter reinigen.

2. Eine Lösung von 6,34 g Phenanthren und 8 g 3-Chlor-2-naphthoylchlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man innerhalb 3 Stdn. unter Rühren in eine auf 12 bis 13° gekühlte Suspension von 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 20 ccm CS<sub>2</sub> tropfen. Man rührt das dunkle rotbraune Reaktionsgemisch noch 4 Stdn. und läßt dabei die Temp. langsam auf 17 bis 18° steigen. Zersetzt wird wie üblich, dann mit Dampf das Lösungsmittel abdestilliert. Das dunkle Harz nimmt nach dem Auskochen mit Natronlauge ockergelbe Farbe an und läßt sich nach dem Erkalten gut pulvern. Zur weiteren Reinigung wurde mit Alkohol ausgekocht; die filtrierten, grünlichgelben alkohol. Lösungen scheiden beim Einengen und Erkalten 2,5 g gelbe, amorphe Flocken aus, die zwischen 50 bis 65° erweichen und sich nicht weiter reinigen ließen.

<sup>6</sup> *E. Philippi*, Mh. Chem. **35**, 375 (1914). — *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

<sup>7</sup> *E. Clar* und *Fr. John*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

<sup>8</sup> *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

<sup>9</sup> *E. Bachmann*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1365 (1934).

<sup>10</sup> *E. Strohbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4159 (1901).

*?-Oxy-5,6-benzdihydropentacen-13-on (III).*

1 g des nach einem der beiden oben beschrittenen Wege gewonnenen Rohketons wurde nach dem Verfahren von *A. Zinke*<sup>4</sup> und Mitarbeitern in 30 ccm über Ätznatron destilliertem Chinolin und 4 g fein gepulvertem Ätznatron 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich bald dunkel und fluoresziert grün. Zur Abscheidung des Reaktionsproduktes gießt man in kalte, verd. Schwefelsäure, filtriert und wäscht die abgeschiedenen Flocken gut mit Wasser aus. Das an der Luft getrocknete, braungrüne bis braune Produkt wird mit Benzol ausgekocht und filtriert. Das dunkelbraune, dunkelgrün fluoreszierende Filtrat scheidet nach starkem Einengen braune, mikroskopische Nadeln ab. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man braungelbe, in der Durchsicht gelbe Nadeln vom Schmp. 278 bis 280° (unkorr.), die im UV-Licht ziegelrot fluoreszieren. Auch aus Eisessig läßt sich das Präparat gut umkristallisieren. Die Lösungen in organischen Mitteln sind in der Durchsicht gelb und fluoreszieren hellgrün. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz schon in der Kälte mit dunkel kirschroter Farbe, in dünnen Schichten violett, die Lösung fluoresziert rot. Ihre gelbe Lösung in Alkohol wird durch verd. alkohol. Kalilauge dunkler gefärbt, die Fluoreszenz erlischt; beim Einleiten von CO<sub>2</sub> erscheint die ursprüngliche Farbe und Fluoreszenz wieder. Das Präparat gibt mit Hydrosulfit keine Küpe.

a) Analyse eines nach a gewonnenen und bei 100° im Vak. getrockneten Präparats:

C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (346,36). Ber. C 86,69, H 4,07. Gef. C 87,04, H 4,35.

b) Analyse eines nach b dargestellten und bei 150 bis 175° im Vak. getrockneten Präparats (im Vak. bei 0,2 mm beginnt die Substanz bei 175° zu sublimieren):

C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (346,36). Ber. C 86,69, H 4,07. Gef. C 86,70, H 4,26.

*2,3,6,7-Dibenzbenzanthren (IV) bzw. Naphtho-(2',3' : 2,3)-Benzanthren (VII).*

3 bis 5 mg analysenreines *?-Oxy-5,6-benzdihydropentacen-13-on (III)* wurden nach dem Verfahren *F. Emichs*<sup>7</sup> einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das orangefarbige, kristallin erstarrte Destillat wurde in der zugeschmolzenen Kapillare 2mal aus Benzol umkristallisiert und so in spießigen, blaßgelben Nadelbüscheln erhalten. Die verd. benzolische Lösung ist gelb mit blauer Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz rot mit kirschroter Fluoreszenz. Das Präparat schmilzt bei 207 bis 209° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit. Der Mischschmp. mit dem durch Abbau gewonnenen Kohlenwasserstoff VII (Schmp. 207°) liegt bei 207 bis 208,5°; diesen Eigenschaften zufolge ist die Substanz identisch mit letzterem als Naphtho-(2',3' : 2,3)-benzanthren<sup>1</sup> bezeichneten Kohlenwasserstoff VII.

*Dehydrierung des Hydropentacengemisches<sup>1</sup> zum Pentacen XI<sup>6</sup>.*

Die in der zugeschmolzenen Kapillare aus Benzol umkristallisierte Substanz<sup>1</sup> (Xa + Xb) wurde im Röhrchen mit der gleichen Menge Chloranil und einem Tröpfchen Benzol versetzt, abermals verschmolzen und erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die gelbe Lösung dunkel, sie wird undurchsichtig und es fällt ein dunkler Niederschlag aus; die überstehende Mutterlauge erscheint nach Absitzen des Niederschlages rot. Unter dem Mikroskop erkennt man Stäbchen und rautenförmige Kriställchen, die bei durchfallendem Licht undurchsichtig schwarz, bei auffallendem Licht jedoch oder unter gekreuzten *Nicolschen* Prismen tiefblaue Färbung erkennen lassen.