

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 67. Mitt.: Mehrkernige Aromaten durch Diensynthesen mit Perylen

Von

R. Ott, F. Wiedemann* und A. Zinke†

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. März 1968)

Perylen (1) reagiert mit p-Benzochinon zu Naphtho[1,2,3,4-*ghi*]perylene-1,4-chinon **3 a** und Tetranaphtho[2,1,8-*uva*:1',8',7'-*cde*:2'',1'',8''-*jkl*:1''',8''',7'''-*nop*]pentacen-9,20-chinon **5 a**, mit Naphthochinon zu Anthra[1,2,3,4-*ghi*]perylene-9,14-chinon **4 a**. **5 a** entsteht auch aus **3 a** und **1**. Alle drei Chinone lassen sich in ihre Grundkohlenwasserstoffe **3**, **5** bzw. **4** überführen, jedoch nur **3 a** und **4 a** reduzierend acetylieren. Bei der Umsetzung des Diacetylderivats von **3 a** mit Maleinsäureanhydrid (*MSA*) und Chloranil entsteht Benzo[*a*]coronen-9,12-chinon-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**6**), aus dem Anthraperylen (**4**) Naphtho[2,3-*a*]coronen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**7**) bzw. dessen *MSA*-Addukt **7 a**.

Reaction of perylene (1) with p-benzoquinone gives **3 a** and **5 a**, with naphthoquinone **4 a** is formed. **5 a** is also obtainable from **1** and **3 a**. The quinones **3 a**, **4 a** and **5 a** can be reduced to the corresponding hydrocarbons; however, only **3 a** and **4 a** undergo reductive acetylation. Reaction of the diacetyl derivative of **3 a** with maleic anhydride and chloranil leads to the anhydride **6**, whereas from **4** the anhydride **7** resp. its maleic anhydride adduct **7 a** is formed.

Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid (*MSA*) an Perylen (1) erfolgt in 1,12-Stellung, wobei zwar das instabile Primäraddukt bisher nicht zu fassen war, aber durch Zusatz von Oxydationsmitteln das Benzo[*ghi*]-

* Teile aus der Dissertation F. Wiedemann, Univ. Graz, März 1959 bis November 1961.

perylen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**2 a**) entsteht¹. Die Dienkomponente wurde in Form der verschiedensten Perylenabkömmlinge schon vielfach abgewandelt, jedoch erfolgten alle Umsetzungen mit *MSA* als Dienophil^{1, 2, 3}. Wir hatten nun die Absicht, durch Umsetzen mit anderen Dienophilen, wie p-Benzochinon und 1,4-Naphthochinon zu in 1,12-Stellung linear anellierten Benzologen des Perylens zu kommen und die Eigenschaften der Glieder dieser Reihe zu studieren. Diese beiden Umsetzungen sind im Prinzip — neben einer Reihe anderer mit *MSA* — schon in einem sehr weit gefaßten Patent⁴ enthalten, jedoch ist nur die Reaktion mit 1,4-Naphthochinon in einem Beispiel beschrieben und auch dabei finden sich keine Angaben über die chemische Natur des Reaktionsproduktes.

Bei der Umsetzung von **1** mit überschüssigem p-Benzochinon in siedendem Nitrobenzol konnten wir 2 Substanzen isolieren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Nitrobenzol trennen ließen. Das Hauptprodukt, das leichter löslich ist, bildet dicke, schwarze, glänzende Nadeln mit violetttem Strich und ist nach seiner Elementaranalyse das erwartete Naphtho[1,2,3,4-*ghi*]perylen-1,4-chinon (**3 a**).

Seine Eigenschaften entsprechen denen des Produktes, das *Hopff* und *Schweitzer*⁵ in einer kurz nach unseren Versuchen erschienenen Veröffentlichung beschrieben und bei derselben Umsetzung erhalten haben. Sie arbeiteten jedoch mit geringerem Benzochinonüberschuß, bei tieferer Temperatur (190—210°), aber viel längerer Reaktionszeit und erhielten **3 a** nach umständlicher Aufarbeitung mit nur 8,5% Ausbeute (11% bez. auf umgesetztes Perylen!), wogegen es bei unserem Reaktionsansatz in 36,5% Ausbeute sofort kristallisiert anfällt. Auch konnten die genannten Autoren keine zweite Verbindung beobachten, die sie durch zweifache Anlagerung von Benzochinon an **1** erhofften, ebenso wie ihnen keine Anlagerung an Benzo[*ghi*]perylen (**2**) gelang.

Die von uns isolierte, nur in geringer Menge entstehende zweite Substanz ist jedoch, wie die Elementaranalyse zeigte, umgekehrt durch zweifache Anlagerung von **1** an p-Benzochinon (trotz dessen dreifachen Überschusses) entstanden und demnach Tetranaphtho[2,1,8-*uwa*:1',8',7'-*cde*:2'',1'',8''-*jkl*:1''',8''',7'''-*nop*]pentacen-9,20-chinon (**5 a**). Für die Größe des Ringsystems spricht auch der hohe Schmp. der Verbindung und ihre

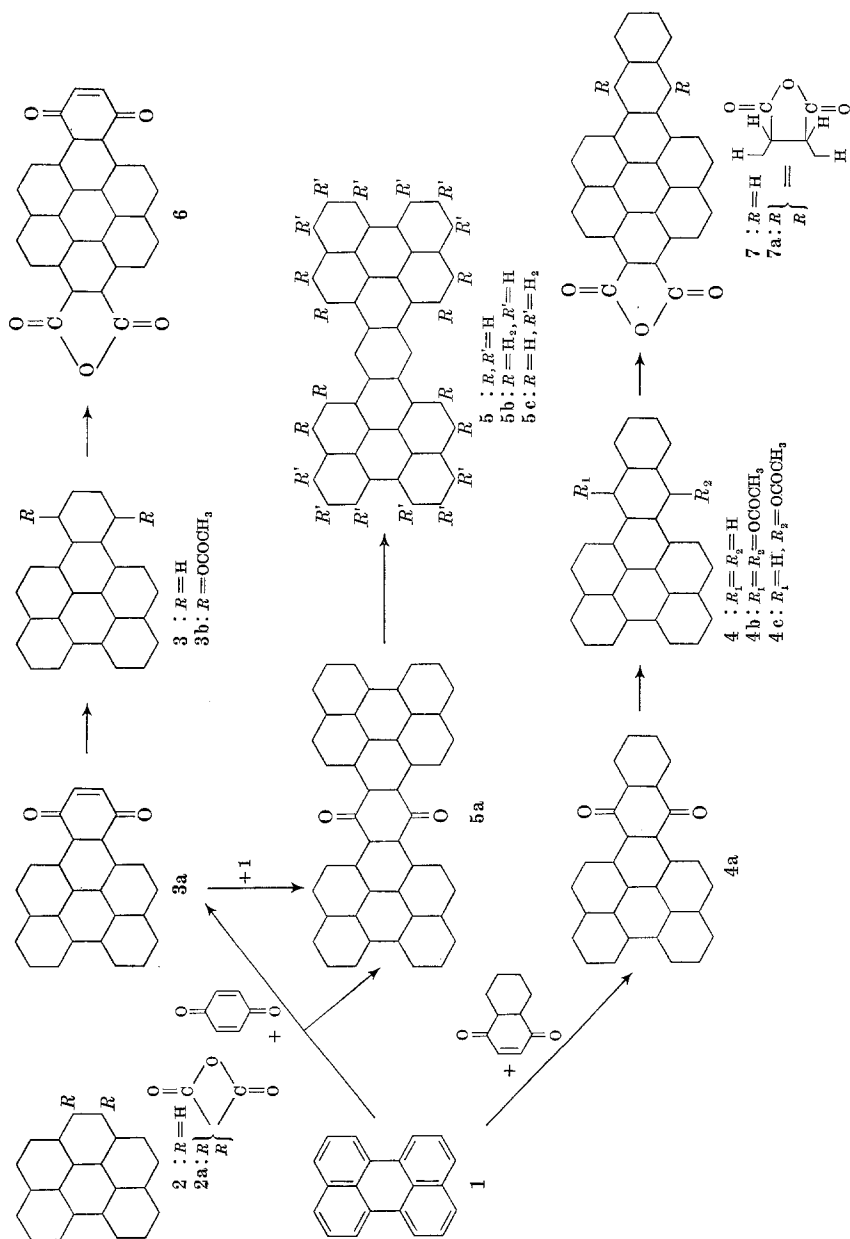
¹ *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

² *R. Scholl* und *K. Meyer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1229, 1236 (1934).

³ *A. Zinke*, *U. Noculak*, *R. Skrabal* und *H. Troger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1187 (1940); *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 351 (1940); Chem. Ber. **82**, 46 (1949); *E. Clar* und *M. Zander*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4616.

⁴ *I. G. Farbenindustrie A. G.* (Erfinder *K. Köberle* und *E. Anton*) DRP 651 677 (1934); Chem. Zbl. **1938**, I, 2447; *Friedlaender* (Fortschr. Teerf.) **24** (2), 951 (1941).

⁵ *H. Hopff* und *H. R. Schweitzer*, Helv. chim. Acta **42**, 2315 (1959).



Schwerlöslichkeit*, die diejenige von **3 a** z. B. in Nitrobenzol noch um das etwa 250fache übertrifft. Die Struktur konnte schließlich noch dadurch bewiesen werden, daß **5 a** durch Dienanlagerung von **3 a** an **1** in Nitrobenzol mit Chloranil als Dehydrierungsmittel (ohne dieses findet keine Umsetzung statt) in guter Ausbeute (49%) erhalten wird. Dies ist gleichzeitig ein Konstitutionsbeweis für **3 a**, das auch als Perylonaphthochinon aufzufassen und demnach ebenfalls ein Dienophil ist, jedoch offenbar zu geringe Oxydationskraft besitzt, um das Addukt zum Aromaten zu dehydrieren.

1,4-Naphthochinon hingegen reagiert mit Perylen schon in siedendem Nitrobenzol mit guter Ausbeute (59%) zum Anthra[1,2,3,4-*ghi*]perylene-9,14-chinon **4 a**, ein Zusatz von Chloranil ergibt nahezu quantitative Umsetzung. Die Eigenschaften der isolierten Verbindung (dunkelviolette Nadeln, Schmp. 302,5—304°; konz. H_2SO_4 löst erst mit grüner, dann mit olivbrauner Farbe, die beim Erhitzen in violett übergeht) sind völlig verschieden von denen des im genannten Patent⁴ beschriebenen Reaktionsproduktes, das aus **1** und 1,4-Naphthochinon in siedendem Nitrobenzol mit Kupferoxid unter Einleiten von Luft erhalten wurde (gelbbraunes Pulver, Schmp. > 360°, konz. H_2SO_4 violett). Daß unserer Substanz die Konstitution **4 a** zukommt, beweisen Elementaranalyse, reduzierende Acetylierung, Überführung in den Grundkohlenwasserstoff und dessen Elektronenspektrum.

Beim Vergleich der benzologen Chinone **3 a** und **4 a** fällt auf, daß mit zunehmender Anellierung der Schmp. erniedrigt wird und die Löslichkeit zunimmt, nur die Verküppbarkeit abnimmt. Beide lassen sich reduzierend acetylieren, wobei die entsprechenden Diacetoxyderivate **3 b** und **4 b** erhalten werden; bei **4 a** geht die Reduktion jedoch noch weiter: es konnten neben **4 b** noch das Monoacetoxyderivat **4 c** und der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff **4** aus dem Reaktionsprodukt auf chromatographischem Wege isoliert werden. Die Struktur dieser 3 Verbindungen geht aus den Elementaranalysen und den Elektronenspektren hervor: die Absorptionsmaxima der p-Banden werden um 11—12 m μ und die der β -Banden um 4—6 m μ je Acetoxygruppe bathochrom verschoben.

Die leichtere Reduzierbarkeit von **4 a** zeigt sich auch bei den Versuchen, die beiden Chinone in die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe überzuführen. Während **4 a** durch Zinkstaubschmelze in guter Ausbeute (73%) das Anthra[1,2,3,4-*ghi*]perylene (**4**) ergibt, gelang es uns weder auf diesem Wege noch durch Zinkstaubdestillation, **3 a** in den Grundkohlenwasserstoff zu verwandeln. Jedoch ließ sich **3 a** (ebenso wie auch **4 a**) nach

* Ein isomeres, kondensiertes Pentacenchinon, nämlich ein Dinaphthodiindeno-pentacen-chinon, beschrieben *J. M. Aitken* und *D. H. Reid*, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 3491; dieses ist allerdings viel leichter in Nitrobenzol löslich, wohl infolge der beiden Fünfringe.

dem Verfahren von *Scholl* und *Meyer*² mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor im Einschlußrohr bei 230° zu einem Polyhydroderivat reduzie-

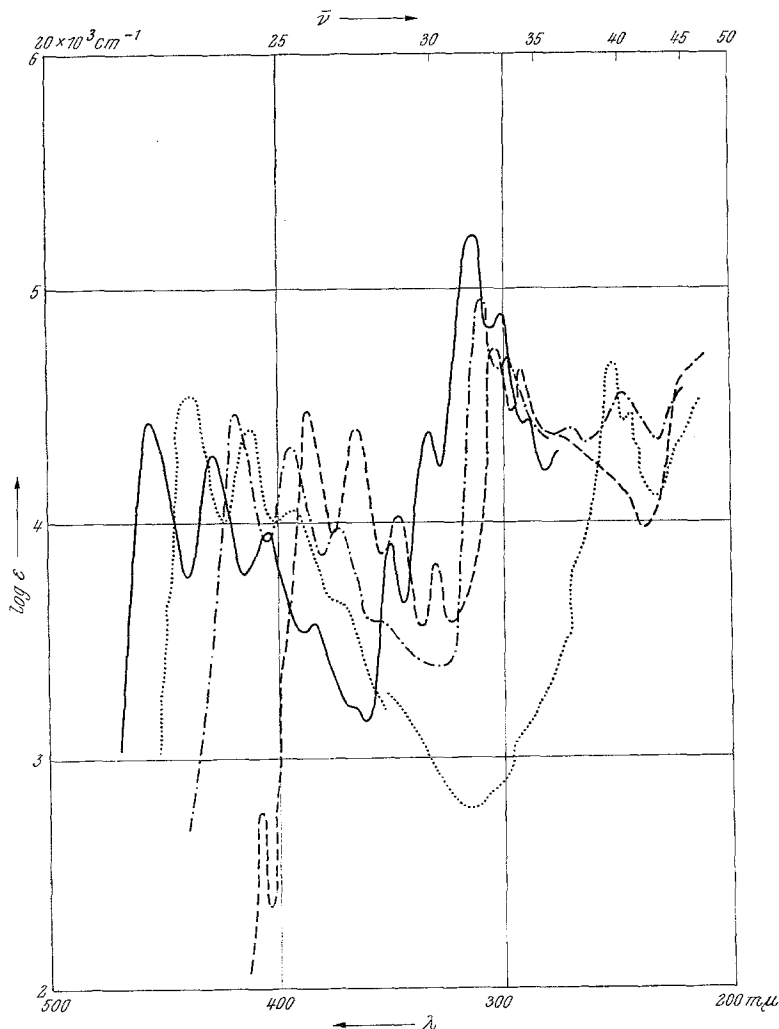


Abb. 1. Absorptionsspektrum (Maxima in $m\mu$; $\log \epsilon$ in Klammer) von:
 — Anthraperylen **4** in Benzol: 457 (4,43), 429 (4,29), 404 (3,96), 384 (3,58), 352 (3,91), 334 (4,38), 314 (5,25), 302 (4,89), 290 (4,42).
 - - - Naphthoperylen **3** in Benzol nach *Clar*, *Ironsides* und *Zander*⁶.
 ····· Benzperylene **2** in Benzol, ab 280 $m\mu$ in Alkohol nach *Clar*¹.
 Perylen **1** in Benzol nach *E. Clar*, Chem. Ber. **81**, 55 (1948), ab 350 $m\mu$ in Alkohol nach *Clar*¹.

ren; dieses kann mit Kupferpulver zum Naphthoperylen 3 dehydriert werden, das nach Schmp. und Eigenschaften identisch ist mit dem von *Clar*, *Ironside* und *Zander*⁶ kurz zuvor auf anderem Wege hergestellten, als „1,12-o-Phenylperylene“ bezeichneten Kohlenwasserstoff.

Anthraperylen (4) wurde etwa gleichzeitig mit unseren Versuchen auch von *C. T. Ironside* auf anderem Wege erhalten, wie aus *Clars* zweibändiger Monographie^{7a} hervorgeht. Die Veröffentlichung dieser Versuche in der Zeitschriftenliteratur erfolgte jedoch erst vor kurzem⁸. Das dort^{7a} angegebene Absorptionsspektrum für diesen Kohlenwasserstoff stimmt mit dem unserer Verbindung (Abb. 1, Kurve 1) bis auf geringe Abweichungen überein; in konz. H₂SO₄ ist er jedoch nicht mit olivgrüner Farbe^{7a}, sondern in der Kälte nicht und beim Erhitzen mit rotvioletter Farbe löslich; auch finden wir den Schmp. etwas höher.

Das Tetranaphthopentacenchinon 5 a ist nur sehr schwer reduzierbar, was außer auf das niedrige Redoxpotential (vgl. Pentacenchinon^{7b}) auch auf die sterischen Verhältnisse und die Schwerlöslichkeit zurückzuführen sein mag. So läßt es sich nicht mit Zinkstaub—Essigsäureanhydrid reduzierend acetylieren und küpt — auch nach Alkoholzusatz — nicht. Ebensov wenig gelang seine Reduktion mittels Zinkstaubschmelze oder mit Zinkstaub, Pyridin und Essigsäure^{7c}, wohl aber — wie beim Chinon 3 a — nach dem Verfahren nach *Scholl* und *Meyer*², das demnach doch nicht in allen Fällen zu ersetzen ist^{9a}. Das zunächst erhaltene, ockerbraune Reduktionsprodukt ist der Elementaranalyse nach ein Oktahydro-tetranaphthopentacen, dem bei symmetrischer Verteilung der H-Atome nur die Struktur 5 b zukommen kann. Demnach sollte sich sein Elektronenspektrum unter bathochromer Verschiebung und Anhebung der langwelligeren Banden von dem des Tetrabenz[o,c,l,n]pentacens (8) ableiten. Es zeigt dagegen eine schwache hypsochrome Verschiebung und wenig Ähnlichkeit mit letzterem, dagegen stimmen einige Banden mit denjenigen des aromatischen Grundkörpers überein (Abb. 2). Damit bestünde auch die Möglichkeit, daß es sich um Mischkristalle von Tetranaphthopentacen 5 und einem höher hydrierten Derivat, etwa der Dodekahydroverbindung 5 c handelt, deren Spektrum sich von dem des Tetrabenz[de,jk,op,uv]pentacens ableiten müßte. Dieser Kohlenwasserstoff ist jedoch noch nicht bekannt, so daß eine genauere Analyse des Spektrums zur Zeit noch nicht

⁶ *E. Clar*, *C. T. Ironside* und *M. Zander*, *Tetrahedron* **6**, 358 (1959).

⁷ *E. Clar*, *Polycyclic Hydrocarbons*; Academic Press, London-New York, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964, a) Bd. 2, S. 73; b) Bd. 1, S. 110; c) Bd. 1, S. 164; d) Bd. 1, S. 123; e) Bd. 1, S. 444.

⁸ *E. Clar*, *C. T. Ironside* und *M. Zander*, *Tetrahedron* **22**, 3527 (1966).

⁹ Vgl. *E. Clar*, *Aromat. Kohlenwasserstoffe*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl., 1952; a) S. 113; b) S. 96.

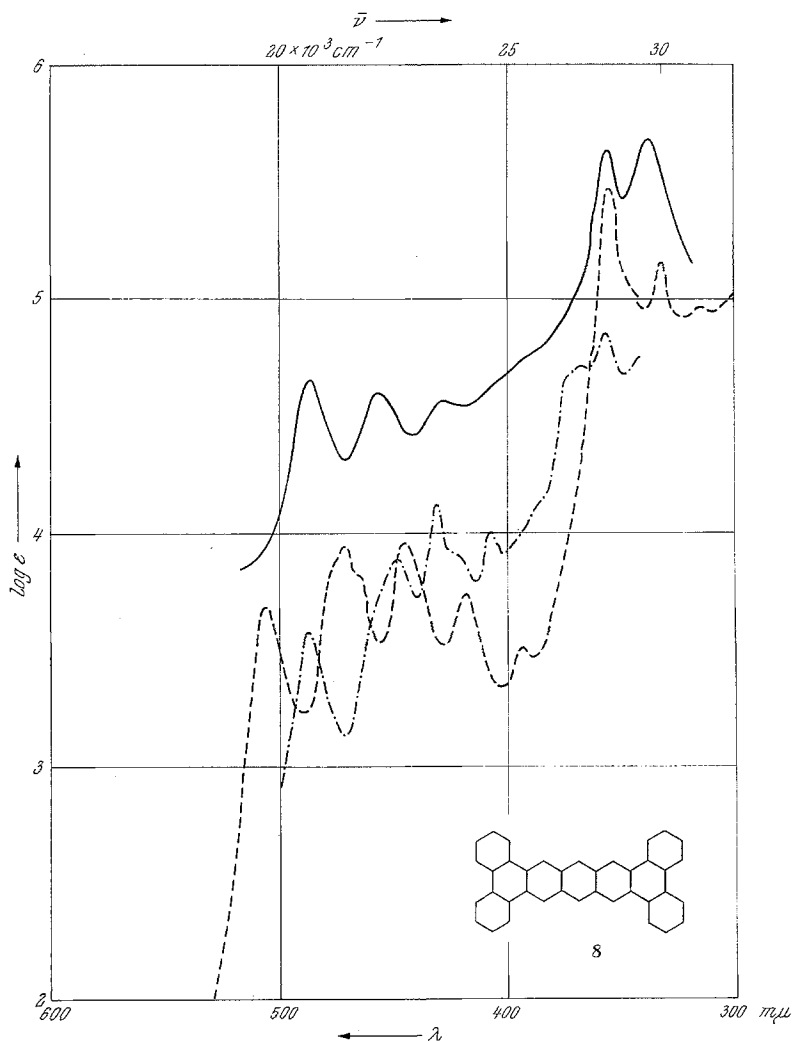


Abb. 2. Absorptionsspektrum (Maxima in $m\mu$; $\log \epsilon$ in Klammer) von:
 — Tetranaphthopentacen 5 in 1-Methylnaphthalin: 487 (4,64), 457 (4,60), 430 (4,56), 357 (5,62), 339 (5,67). — — — (?-Okta)-hydro-tetranaphthopentacen in 1-Methylnaphthalin: 487 (3,59), 450 (3,88), 431,5 (4,12), 407 (4,00), 367 (4,73), 357 (4,86). ····· Tetrabenzpentacen 8 in 1-Methylnaphthalin nach E. Clar, W. Kelly und W. G. Niven, J. chem. Soc. [London] 1956, 1833; ab 340 $m\mu$ in Benzol nach Clar^{7e}.

möglich ist¹⁰. Aus der Hydroverbindung wurde durch Erhitzen mit Kupferpulver im Vakuum auf 480° das Tetranaphtho[2,1,8-*uva*:1',8',7'-*cde*:2'',1'',8''-*jkl*:1''',8''',7'''-*nop*]pentacen (**5**) erhalten. Dieser aus 1-Methylnaphthalin in roten Nadelchen kristallisierende Kohlenwasserstoff ist thermisch sehr stabil (Schmp. > 520°), kaum flüchtig und auch in hochsiedenden Lösungsmitteln schwer löslich.

Sowohl Naphthoperylen **3** wie Anthraperylen **4** vermögen ihrerseits wieder als Dienkomponente zu fungieren. Schon *Clar* und Mitarb.⁶ stellten fest, daß **3** mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil unter Bildung von Benzo[*a*]coronen-3,4-dicarbonsäureanhydrid reagiert. Wir haben das Diacetoxyderivat **3 b** in analoger Weise umgesetzt und Benzo[*a*]coronen-9,12-chinon-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**6**) erhalten. Daß dabei die Acetylgruppen abgespalten und das Dihydroxyderivat zum Chinon oxydiert wurde, beweist außer der Elementaranalyse vor allem das IR-Spektrum: Es zeigt neben den typischen (Abstand etwa 60 cm⁻¹), intensiven C=O-Banden bei 1761 und 1829 cm⁻¹ (wobei wie bei Phthalsäure-¹¹ bzw. Naphthalin-¹¹ und Coronen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid⁵ die Bande mit der niedrigeren Frequenz die stärkere ist¹¹) und den ebenso starken Banden bei 1259 und 1340 cm⁻¹ für die C—O—C-Valenzschwingung eine intensive Bande bei 1652 cm⁻¹ (mit schwacher Schulter bei 1645), die nur von den Chinoncarbonylen stammen kann. Auch die tiefrote Farbe spricht für die Umwandlung ins Chinon. Dadurch ist auch gesichert, daß das Dienophil an die 9,10-Stelle von **3 b** tritt und nicht an 1,14 oder 1,4 addiert wurde.

Anthraperylen **4** soll nach den Angaben in *Clars* Monographie^{7a} Maleinsäureanhydrid zu einem 9,14-Addukt addieren (sein Elektronenspektrum zeigt den Aromatenkomplex des Benzo[*ghi*]perylens, **2**). Wir erhielten bei der Umsetzung von **4** mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil ein bräunliches, auch in hochsiedenden Lösungsmitteln schwer lösliches Reaktionsprodukt. Das Elektronenspektrum der Lösung des Rohproduktes in 0,01*n*-NaOH leitet sich offensichtlich von dem des Coronens ab (Abb. 3); demnach muß unserem Additionsprodukt die Struktur **7 a** zukommen. Die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol bzw. Sublimieren im Hochvakuum (wobei sich an den kälteren Stellen Maleinsäureanhydrid absetzt) gereinigte Verbindung enthält jedoch nach der Elementaranalyse nur mehr *einen* Maleinsäureanhydridrest und das Elektronenspektrum ihres Kaliumsalzes entspricht dem Typus des Spektrums von Naphtho[2,3-*a*]-

¹⁰ Vgl. *H. Fromherz, L. Thaler und G. Wolf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **49**, 387 (1943). Unter der Annahme, daß etwa 10% **5** darin enthalten sind (was der Intensität der längstwelligen Bande entspricht), kommt man auch zu etwa übereinstimmenden C,H-Werten.

¹¹ *L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution; Steinkopff, Darmstadt 1966, 2. Aufl., S. 97.*

coronen (Abb. 4). Sie ist demnach Naphtho[2,3-*a*]coronen-3,4-dicarbon-säureanhydrid (7).

Diese Befunde bestätigen, daß mit Hilfe der nach dem Nährungs-verfahren von *Dewar* durch *Hopff* und *Schweizer*⁵ errechneten p-Lokali-

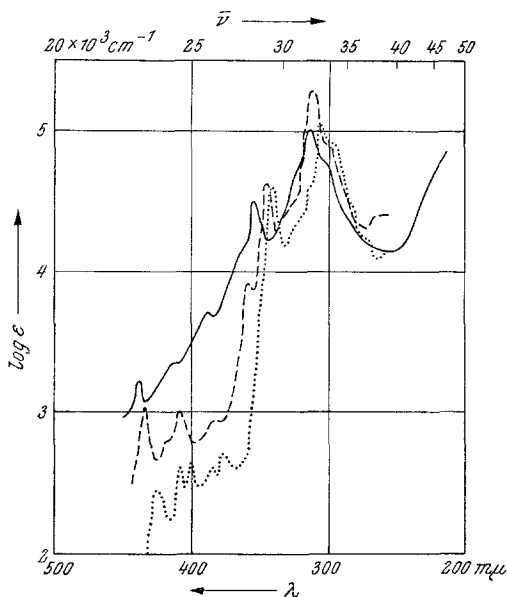


Abb. 3

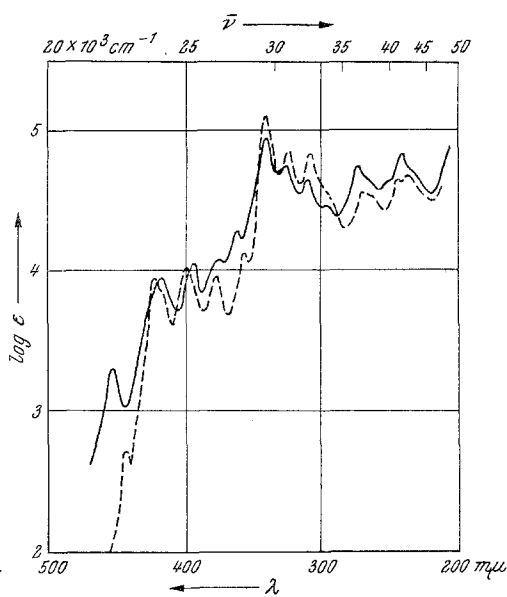


Abb. 4

Abb. 3. Absorptionsspektrum (Maxima in $m\mu$) von: — Maleinsäureanhydridaddukt **7a** vom Naphtho[2,3-*a*]coronen-3,4-dicarbon-säureanhydrid (als Natriumsalz der Tetracarbonsäure) in 0,01*n*-NaOH: 439, 414, 387, 365, 353, 314, 304. - - - - - Maleinsäureanhydridaddukt von Naphtho[2,3-*a*]coronen (als Kaliumsalz der Dicarbonsäure) in 50proz. Äthanol nach *E. Clar* und *M. Zander*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1577. Dikaliumsalz der Coronen-1,2-dicarbon-säure in 50proz. Äthanol nach *Clar* und *Zander*³

Abb. 4. Absorptionsspektrum (Maxima in $m\mu$) von: — Naphtho[2,3-*a*]coronen-3,4-dicarbon-säureanhydrid **7** (als Kaliumsalz der Dicarbonsäure) in 50proz. Äthanol: 452, 418, 396, 376, 362, 341, 326, 311, 275, 241. - - - - - Naphtho[2,3-*a*]coronen in Benzol, ab 280 $m\mu$ in Äthanol nach *E. Clar* und *M. Zander*, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1577

sierungsenergien die Möglichkeit und der Ort der Addition des Dienophils vorausgesagt werden kann. Diese betragen bei **4** für die 9,14-Stellung 2,66 β (*MSA* kann noch ohne Chloranil angelagert werden), für die 3,4-Stellung 2,98 β und bei **3** für die 9,10-Stellung 3,08 β , so daß in diesen Fällen eine Anlagerung von *MSA* in Gegenwart von Chloranil noch möglich ist.

Diskussion der Elektronenspektren

Ein Vergleich der Spektren von Perylen (1), Benzo[*ghi*]perylene (2), Naphtho[1,2,3,4-*ghi*]perylene (3) und Anthra[1,2,3,4-*ghi*]perylene (4) zeigt, daß in dieser benzologen Reihe der Kurventypus des Perylens erhalten bleibt (Abb. 1). Dabei werden mit fortschreitender Anellierung in 1,12-Stellung die β -Banden bathochrom verschoben, und zwar bei 2 gegenüber 1 am stärksten (+ 52 und 47 m μ), bei den folgenden Gliedern der Reihe um einen fast stetigen kleineren Betrag (+ 7 und 5 bzw. 4 und 5 m μ). Bei den p-Banden hingegen tritt bei 2 gegenüber 1 eine starke Violettverschiebung ein (— 52 bis 35 m μ), dann aber bei weiterer Anellierung wieder eine Rotverschiebung, die jedoch viel stärker ist als die der β -Banden: 3 gegenüber 2 + 31 bis 22 m μ , 4 gegenüber 3 + 39 bis 31 m μ ; so absorbiert 4 schließlich längerwellig als 1. Die starke Violettverschiebung der p-Banden beim Übergang von 1 zu 2 ist offenbar auf die angulare Anellierung in bezug auf die beiden Naphthalinreste des Perylens zurückzuführen, die, wie die Bindungslängen zeigen, nur durch Bindungen mit weitgehendem Einfachbindungscharakter miteinander verbunden sind. Erst durch Anfügen eines Kerns in 1,12-Stellung nimmt der aromatische Charakter des mittleren Kerns zu und damit stärker am Gesamtresonanzsystem teil¹². Eine α -Bande ist nur bei 2 zu beobachten ($\lambda_\alpha/\lambda_\beta = 1,35$), sie verschwindet unter den mit der Anellierung schneller nach längeren Wellen rückenden p-Banden. Ab 2 zeigt sich somit eine Analogie zu den Acenen so daß diese Kohlenwasserstoffe auch als Glieder einer Dinaphthoacenreihe aufgefaßt werden könnten. Die Verschiebung der Banden veranschaulicht Abb. 5, aus der neben den Wellenzahlen auch die Energie der absorbierten Strahlung in kcal/Mol und die Bandenintensität in log ϵ (angegeben durch die Länge des waag-rechten Striches) abzulesen sind.

Deutlich abweichend ist dagegen das Spektrum des Tetranaphthopentacens 5, das insbesondere durch die hohen Intensitäten der β -, aber auch der p-Banden gekennzeichnet ist (Abb. 2). Allerdings ist wie bei den Dinaphthoacenen die längstwellige p-Schwingungsteilbande die intensivste, doch sind die p-Banden durch die stark nach Rot verschobenen β -Banden zum Teil überdeckt. Faßt man 5 als Glied einer Naphthoacenreihe auf, sind die p-Banden gegenüber 4 etwa um denselben Betrag (+ 30 bis 26 m μ), die β -Banden jedoch bedeutend stärker (+ 43 und 37 m μ) nach Rot verschoben als bei den vorhergehenden Gliedern. Viel weniger Ähnlichkeit zeigt das Spektrum von 5 jedoch mit dem des strukturell verwandten Tetrabenzo[*a,c,l,n*]pentacens 8 (5 unterscheidet sich nur durch vier zusätzliche Äthylenbindungen und besitzt damit vier Benzokerne

¹² Vgl. E. Clar, 7 d, 9 b.

mehr). Bei 8 ist (trotz des großen Konjugationssystems^{13a}) die intensivste p-Schwingungsteilbande im Gegensatz zu allen Naphthoacenen auf beiden Seiten von niedrigeren Absorptionen begleitet. Die p-Banden sind bei 5 gegenüber 8 nach kürzeren Wellenlängen verschoben; ihre Intensitäten

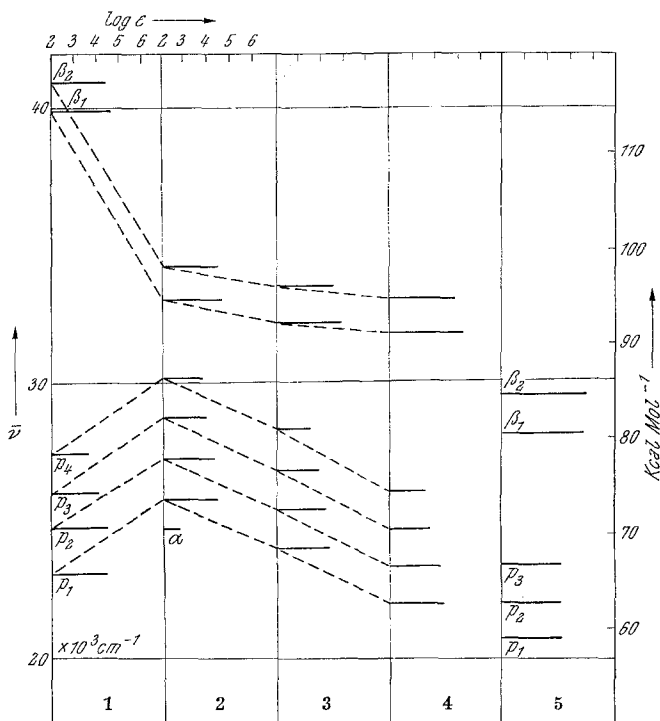


Abb. 5

sind bedeutend höher. Dagegen liegen die β -Banden der beiden bei gleichen Wellenlängen und sind bei 5 nur wenig erhöht, was für die gleiche Längsausdehnung der Molekeln spricht^{13b}. In der Reihe 1, 2, 3, 4, 5 ist deutlich die Zunahme der Intensität der β -Banden mit zunehmender Längsausdehnung der Molekeln zu verfolgen.

Experimenteller Teil

Die Elektronenabsorptionsspektren wurden mit dem Spektrometer Zeiss PMQ II aufgenommen.

¹³ Vgl. H. A. Staab, Einführung in die theor. organ. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1964, 4. Aufl., a) S. 303; b) S. 359.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Kieselgel-G nach Stahl (Merck); Laufmittel: Benzol/Essigester (20 : 1); Erkennung der Flecken: 1. durch Farbe (*F*), 2. durch Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe a) in feuchtem Zustand (*Fl_f*), b) nach dem Trocknen (*Fl_t*).

Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene-1,4-chinon (3 a)

3,0 g (12 mmol) Perylen und 10 g (92 mmol) p-Benzochinon in 30 ml Nitrobenzol 1½ Stdn. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten absaugen, mehrmals mit Äthanol auskochen und mit Äther waschen. Das Reaktionsprodukt (2,8 g) zuerst aus 100 ml (unter Absaugen des unlöslichen Anteils), dann aus 300 ml Nitrobenzol umkristallisieren; 1,55 g schwarze, glänzende, dicke Nadeln mit violetter Strich (36,5% d. Th.), Schmp. > 400°; in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe löslich, unverändert beim Erhitzen; Küpe rotbraun, daraus rotviolette Flocken; unlöslich in sied. Alkohol, löslich in heißem Xylol, gut löslich in sied. Nitrobenzol (0,1 g in etwa 10 ml) mit dunkelvioletter Farbe; nicht sublimierbar.

C₂₆H₁₂O₂. Ber. C 87,63, H 3,39. Gef. C 87,35, H 3,43.

*Tetranaphtho[2,1,8-uvw:1',8',7'-cde:2'',1'',8''-jkl:1''',8''',7'''-nop]-pentacen-9,20-chinon (5 a)**a) Als Nebenprodukt der Umsetzung von Perylen und p-Benzochinon*

Der oben genannte unlösliche Anteil bei der 1. Umkristallisation wird zur Entfernung von **3 a** solange mit siedendem Nitrobenzol extrahiert, bis der Durchlauf nur mehr blaßrot ist. In 2,5 l sied. Nitrobenzol lösen, auf 300 ml einengen, ergibt etwa 100 mg krapprote, kleine Nadelchen, die bis 500° weder schmelzen noch sich zersetzen (evak. Röhrchen); konz. H₂SO₄ löst kalt nicht, heiß mit rotvioletter Farbe; küpt auch auf Alkoholzusatz nicht; selbst in hochsied. organischen Lösungsmitteln schwer löslich (0,1 g in etwa 2,5 l siedendem Nitrobenzol); nicht sublimierbar.

b) Aus dem Naphthoperylenchinon 3 a und Perylen

0,1 g **3 a** mit 0,14 g **1** und 0,14 g Chloranil (Molverhältnis 1 : 2 : 2) in 3 ml sied. Nitrobenzol 3 Stdn. umsetzen; dann mit Nitrobenzol auf 20 ml bringen und weitere 15 Min. kochen. Erkalten lassen, absaugen; mit Nitrobenzol, Xylol und Äther waschen. 83 mg krapprote Nadelchen (49% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Chinolin umkristallisiert (etwa 300 ml für 50 mg). Eigenschaften wie oben.

C₄₆H₂₀O₂. Ber. C 91,37, H 3,33.

Gef. a) C 90,30, H 3,35.

b) C 90,77, H 3,50.

*Anthra[1,2,3,4-ghi]perylene-9,14-chinon (4 a)**a) Mit Chloranil als Dehydrierungsmittel*

1 g Perylen, 3 g 1,4-Naphthochinon, 3 g Chloranil (Molverhältnis ca. 1 : 5 : 3) in 15 ml Nitrobenzol 6 Stdn. kochen. Nach längerem Stehen die halbfeste Masse mit dem gleichen Volumen Äther versetzen. Das dunkelviolette Produkt (2 g) absaugen, mehrmals mit Benzol, Äther und Alkohol auskochen

und waschen (1,65 g). Umkristallisieren aus Nitrobenzol (ca. 25 ml), 1,1 g **4a** (70% d. Th.)*. Zur Analyse wurde noch 3mal aus Nitrobenzol umkristallisiert: dunkelviolette, feine Nadelchen, Schmp. 302,5–304°; kalte konz. H₂SO₄ löst erst mit grüner, dann mit olivbrauner Farbe, die beim Erhitzen in violett übergeht. In heißem Xylol und höhersiedenden Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe gut löslich (0,1 g in ca. 1 ml sied. Nitrobenzol). Küßt (insbesonders nach Alkoholzusatz) gelbbraun, beim Ausblasen violette Flocken.

DC: *R_f* 0,60, *F* violett, *Fl_f* carminrot, *Fl_t* violett.

b) *Ohne Chloranil*

0,5 g Perylen und 1,25 g 1,4-Naphthochinon (Molverhältnis ca. 1 : 4) in 3 ml Nitrobenzol 16½ Stdn. zum Sieden erhitzen. Nach Erkalten ausgeschiedene Kristalle absaugen, Naphthochinon mit warmen Äther herauslösen und 3mal aus je 5 ml Nitrobenzol umkristallisieren: 0,48 g (= 59% d. Th.). Zur Analyse wurde noch 4mal aus Nitrobenzol umkristallisiert, bei 380° (15 Torr) sublimiert und schließlich 2mal aus Xylol umkristallisiert.

C₃₀H₁₄O₂. Ber. C 88,66, H 3,47, O 7,87.

Gef. a) C 87,91, H 3,41; C 89,25, H 3,49.

b) C 88,23, H 3,27, O 8,15.

1,4-Diacetoxy-naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene (**3b**)

0,1 g Naphthoperylenchinon **3a** mit 1 g Zinkstaub und 0,5 g Natriumacetat in 20 ml Essigsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzen. Die heiße, braune Lösung vom Bodenkörper dekantieren und diesen mit 5 ml Ac₂O auskochen. Die kalten vereinigten Extrakte unter Kühlung mit Wasser bis zur Homogenität verrühren. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde aus Xylol umkristallisiert. Zur Analyse wurden die ockerbraunen Nadeln bei 12 Torr und 310° sublimiert (geringe Zers.) und anschließend aus Benzol umkristallisiert: zitronengelbe Nadeln, Schmp. 235°; Lösungen in Benzolkohlenwasserstoffen gelb mit violetter Fluoreszenz, in konz. H₂SO₄ kalt gelbgrün, heiß graugrün.

C₃₀H₁₈O₄. Ber. C 81,44, H 4,10. Gef. C 80,67, H 4,07.

Benzo[a]coronen-9,12-chinon-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**6**)

0,1 g **3b**, 0,2 g Chloranil und 1,5 g Maleinsäureanhydrid 1½ Stdn. zum Sieden erhitzen. Danach die Mischung, aus der sich winzige Kriställchen abschieden, nach Zusatz von 10 ml Xylol nochmals aufkochen. Nach dem Erkalten das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit Chloroform auswaschen und mit 30 ml Nitrobenzol/Xylol (5 : 1) ausziehen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol (200 ml) und α-Methylnaphthalin ergibt krapprote, mikroskopische Nadelchen, die bis 460° nicht schmelzen. Lösungen in Nitrobenzol gelborange; konz. H₂SO₄ löst kalt nicht, heiß über graugrün, stahlblau, orangebraun.

C₃₀H₁₀O₅. Ber. C 80,00, H 2,24. Gef. C 79,57, H 2,31.

* Aus der Reaktionsmutterlauge lassen sich durch Abdampfen des Nitrobenzols und Naphthochinons mit Wasserdampf noch weitere Mengen gewinnen.

Das IR-Spektrum* in KBr zeigt Banden bei 599, 610, 641, 740, 766, 792, 800, 831, 855 (m), 900 (m), 937, 1060, 1090 (st), 1148, 1180 (m), 1224, 1259 (st), 1301, 1325 (m), 1340 (st), 1360, 1389, 1407, 1417, 1449, 1485 (m), 1548, 1568, 1620 (m), 1652 (st), 1761 (st), 1829 (st) cm^{-1} .

Naphtho[1,2,3,4-ghi]perylene (3)

0,5 g Chinon **3a**, 0,5 g roten Phosphor und 15 ml HJ ($d = 1,7$) im Bombenrohr $2\frac{1}{2}$ Tage auf 220° erhitzen. Das dunkle, lackartige Reaktionsprodukt wurde mit Xylol extrahiert, die Lösung mit Bisulfit vom Jod befreit und an Al_2O_3 chromatographiert. Aus der auf 10 ml eingeeengten Lösung nach Zugabe von 50 ml Methanol gelbe, winzige Nadelchen (Schmp. unscharf 170 bis 225°). Leicht löslich in Benzol, wenig in Methanol.

50 mg dieser Hydroverbindung wurden im Stickstoffstrom durch eine auf 450° erhitzte Schicht von Kupferpulver sublimiert: orangefarbenes Öl, das bald strahligh erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Benzol gelbe Nadeln, deren Eigenschaften denen des 1,12-o-Phenylperylens Clars⁶ (**3**) entsprechen.

Reduzierende Acetylierung von Anthraperylenchinon 4a

0,2 g **4a**, 0,1 g Natriumacetat und 1 g Zinkstaub in 25 ml Ac_2O 3 Stdn. unter Rückfluß kochen und dann heiß filtrieren. Rückstand noch 3mal mit je 5 ml Eisessig auskochen; die vereinigten, dunkelgelben, stark grün fluoreszierenden Filtrate mit kaltem Wasser 1 Stde. verrühren. Die getrocknete, orangegelbe Abscheidung (ca. 0,25 g), die laut DC aus einer Reihe von Substanzen besteht, in 80 ml Benzol lösen und die rotbraune, grün fluoreszierende Lösung an einer Kieselgelsäule (Woelm, Akt. Stufe I) 30×150 mm chromatographieren. Die gelben Zonen mit etwa 10 l Benzol und schließlich mit Benzol—Essigester (20 : 1) durchwaschen, die hellgelben, verschieden blaugrün bis grün fluoreszierenden Durchläufe mittels DC auf Einheitlichkeit überprüfen, zusammengehörende vereinigen und auf kleine Volumina einengen. Aus den 3 Hauptfraktionen wurden in nachstehender Reihenfolge isoliert:

1. Der erste, sich deutlich abtrennende, gelbe, blaugrün fluoreszierende Durchlauf ergibt hellgelbe Nadeln (5 mg), die nach DC, Elektronenspektrum und Schmp. *Anthra[1,2,3,4-ghi]perylene* (**4**) sind.

2. *9-Acetoxy-anthra[1,2,3,4-ghi]perylene* (**4c**): aus der nächsten gelben, grün fluoreszierenden Hauptfraktion 0,08 g feine gelbe Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Benzol weiter gereinigt wurden. Schmp. $298\text{--}300^\circ$ (Kofler), konz. H_2SO_4 löst kalt gelbgrün, warm grün. DC: R_f 0,55, F gelb, Fl_f grün, Fl_t ockergelb.

$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 88,46, H 4,18. Gef. C 88,11, H 4,22.

Absorptionsspektrum in Benzol:

Max. 469, 441, 416, 394, 358, 341, 320, 306 m μ .

Min. 452, 424, 400, 369, 351, 334, 310 m μ .

3. *9,14-Diacetoxy-anthra[1,2,3,4-ghi]perylene* (**4b**): Aus der gelben, grün fluoreszierenden 3. Hauptfraktion 0,07 g dunkelgelbe, feine Nadeln, daneben

* Aufgenommen mit dem Spektralphotometer Perkin-Elmer 421 durch Herrn Dr. H. Sterk, wofür wir ihm bestens danken.

orange gelbe, kleine, dicke Rhomben, die sich leicht mechanisch abtrennen lassen. Beim weiteren Umkristallisieren aus Benzol treten stets beide Kristallformen, die dünnschichtchromatographisch dieselbe Substanz sind, nebeneinander auf. *DC*: R_f 0,35, *F* gelb, Fl_f gelbgrün, Fl_t ockergelb. Zur Analyse wurden die glänzenden Rhomben bei 100° und 12 Torr 3 Stdn. getrocknet. Schmp. 279—284° (*Kofler*, unter Zers.).

$C_{34}H_{20}O_4 \cdot C_6H_6$. Ber. C 84,19, H 4,59. Gef. C 84,12, H 4,55.

Nach 45 Stdn. Trocknen bei 105° und 12 Torr über P_2O_5 und Paraffin matte derbe Rhomben, Schmp. 279—284° (*Kofler*).

$C_{34}H_{20}O_4$. Ber. C 82,91, H 4,09. Gef. C 82,70, H 4,20.

Absorptionsspektrum in Benzol:

Max. 480, 452, 424, 401, 362, 344, 326, 312 m μ .

Min. 463, 434, 407, 378, 356, 340, 315 m μ .

Anthra[1,2,3,4-ghi]perylene (4)

Das innig verriebene Gemisch von 1 g Chinon **4a**, 5 g Zinkstaub, 1 g NaCl und 5 g $ZnCl_2$ erst bei 240—250° unter Rühren zusammenschmelzen, wobei Farbwechsel über braun nach olivgrün eintritt, und schließlich noch kurz auf 290—295° erhitzen. Zersetzen mit verd. HCl gibt braungelbe Flocken (0,8 g). Umkristallisieren aus Xylol, sublimieren bei 350°/14 Torr und nochmaliges Umkristallisieren ergab 0,7 g rötlich gelbe, feine Nadeln. Zur Analyse wurde nochmals sublimiert und mehrmals aus Nitrobenzol und Xylol umkristallisiert; hellgelbe, feine Nadeln, Schmp. 363° (*Kofler*); in kalter konz. H_2SO_4 unlöslich, beim Erhitzen über violettstichig grau mit rotvioletter Farbe löslich; Lösungen in Benzolkohlenwasserstoffen gelb mit blaugrüner Fluoreszenz. *DC*: R_f 0,75, *F* hellgelb, Fl_f blaugrün, Fl_t schwach orangefarben.

$C_{30}H_{16}$. Ber. C 95,72, H 4,28. Gef. C 95,91, H 4,19;
C 95,49, H 4,19.

Naphtho[2,3-a]coronen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (7)

0,2 g Anthraperylen **4** und 0,8 g Chloranil in 5 g Maleinsäureanhydrid unter Rückfluß zum Sieden erhitzen. Bald scheiden sich bräunliche Kriställchen ab. Nach 3 Stdn. mit 7 ml Xylol verdünnen und heiß filtrieren; gründlich mehrmals mit Xylol und Äther auskochen. Das hell-sienabraune Reaktionsprodukt (ca. 150 mg) ist auch in sied. Nitrobenzol nur schwer löslich (30 mg in etwa 250 ml) und kristallisiert daraus in rotbraunen, mikroskopisch kleinen Nadelchen. Zur Analyse wurde daher bei ca. 10^{-4} Torr im CO_2 -Strom fraktioniert sublimiert. Die bis 350° übergierenden Anteile wurden mit Xylol ausgekocht, bei höherer Temperatur geht die Hauptmenge des Anhydrids in ziegelroten, mikroskopisch kleinen Nadelchen über. Ab 430° Dunkelfärbung, schmilzt bis 525° nicht. In konz. H_2SO_4 kalt nicht, heiß wenig und langsam mit gelblicher Farbe löslich.

$C_{34}H_{14}O_3$. Ber. C 86,80, H 3,00, O 10,20.
Gef. C 86,99, H 3,02, O 10,21.

(?Okta)-hydrotetranaphtho[2,1,8-*uwa*:1',8',7'-*cde*:2'',1'',8''-*jkl*:
1''',8''',7'''-*nop*]pentacen

0,5 g feinst gepulvertes **5a**, 0,5 g roten Phosphor und 16 ml HJ ($d = 1,7$) $3\frac{1}{2}$ Tage im Bombenrohr auf 237° erhitzen. Das olivgelbe Rohprodukt wurde mehrmals aus sied. Chinolin, das 2. Mal unter Zusatz von Carboraffin, umkristallisiert. Ockerbraune, kleine, langgestreckte, dünne Plättchen, die bei 469° sintern und ab 470° unter Zers. schmelzen; bei ca. 490° sublimieren aus der Schmelze lange rote Nadeln (evak. Röhren). Auch in sied. Chinolin schwer löslich (0,1 g in ca. 75 ml); Lösung rotbraun, in dünner Schicht orange-farben, mit starker, tannengrüner Fluoreszenz. Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen grün, heiß über braun rotviolett.

$\text{C}_{46}\text{H}_{30}$. Ber. C 94,81, H 5,19. Gef. C 94,67, H 5,11.

Tetranaphtho[2,1,8-*uwa*:1',8',7'-*cde*:2'',1'',8''-*jkl*:1''',8''',7'''-*nop*]-
pentacen (**5**)

Das innige Gemisch von 0,1 g Hydrotetranaphthopentacen und 0,5 g Kupferpulver im Vak. langsam auf 480° erhitzen und 5 Min. bei dieser Temp. halten. Mit 300 ml Chinolinextrahieren und noch 3mal daraus umkristallisieren. Glänzende, dunkelrote Nadelchen (37 mg; 38% d. Th.); verändern sich bis 520° nicht (evak. Röhren). Konz. H_2SO_4 löst kalt nicht. heiß über gelbbraun braunviolett. In siedendem α -Methylnaphthalin ist **5** mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz, in Chinolin gelb und ohne Fluoreszenz löslich.

$\text{C}_{46}\text{H}_{22}$. Ber. C 96,14, H 3,86. Gef. C 95,71, H 3,93.