

Wasser versetzt und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben. Im verbliebenen Wasser wurde der Säureverbrauch ermittelt, das rückständige Öl abgetrennt und bei 0.1 Torr getrocknet: 122 mg Rückstand/mMol HCl-Verbrauch. Eine 2 Wochen aufbewahrte Lösung wurde hydrolysiert und ebenso behandelt: 118 mg Rückstand/mMol HCl (ber. für II 90 mg, für V 126 mg).

23.9 g des letztgenannten Rückstandes wurden mit 25 g Phthalsäure-anhydrid und 75 ccm Benzol 1 Stde. im Sieden gehalten (nur primäre Alkohole reagieren in dieser kurzen Zeit mit dem Anhydrid²⁹⁾), nach Erkalten mit 500 ccm Äther vermischt und mit 1 n Na₂CO₃ extrahiert. Die äther. Lösung hinterließ 3.8 g unreines II, nach Umkristallisieren aus Alkohol 2.1 g (Schmp. 104–105°, Misch-Schmp. 106–107°). Die Natriumcarbonatlösung (rd. 1 l) wurde mit 100 g 50-proz. Kalilauge versetzt, 12 Stdn. bei 100° gehalten und bei 20° mit Äther extrahiert. Der Extrakt hinterließ 20.2 g V als zähes hellblaues Öl:

C₁₈H₂₀ (252.3) Ber. C 85.68 H 7.99 Gef. C 85.74 H 7.94 Mol.-Gew. 240 (Benzol)

Die Prüfung auf olefinische Doppelbindungen mit Quecksilber(II)-acetat³⁰⁾ und Brom in Eisessig verlief negativ. Mit äquimolaren Mengen Schwefel entwickelten sich in 3 Stdn. bei 170–190° 80–90% d. Th. Schwefelwasserstoff (bei Dihydroanthracen ebenfalls). Der Verbrauch von Phthalsäure-anhydrid in Pyridin bei 1stdg. Erhitzen auf 80°²⁹⁾ betrug 103% d. Th., der von Acetanhydrid³¹⁾ 99% d. Th.

Dinatrium-stilben in Tetrahydrofuran: Eine 0.3 m Lösung wurde bei –30 bis –5° innerhalb von 2 Stdn. hergestellt und sofort autoxydiert: 98 Mol-% Stilben (Schmp. 117 bis 119°, Misch-Schmp. 119–121°), 97 Mol-% H₂O₂ und 1 Mol-% organ. gebundener akt. Sauerstoff.

Dilithium-tetraphenyläthylen in Tetrahydrofuran: Eine 0.15 m Lösung wurde bei –10° innerhalb von 2 1/2 Stdn. hergestellt und sofort autoxydiert: 97 Mol-% Tetraphenyläthylen (Schmp. 215°, aus Eisessig 220°), 90 Mol-% H₂O₂, 4 Mol-% organ. gebundener akt. Sauerstoff.

²⁹⁾ Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 2, S. 356.

³⁰⁾ R. W. MARTIN, Analytic. Chem. 21, 921 [1949].

³¹⁾ C. L. OGG, W. L. PORTER und C. O. WILLITS, Analytic. Chem. 17, 394 [1945].

MAXIMILIAN ZANDER

1.2; 3.4; 5.6; 7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

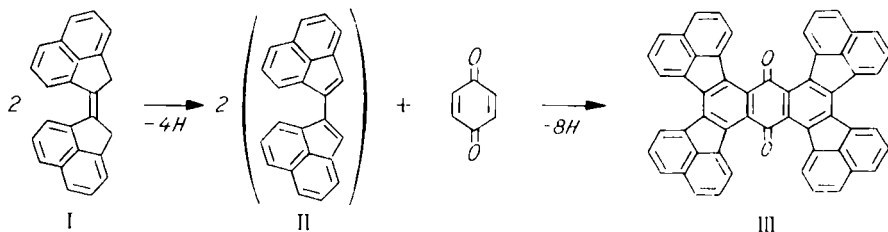
(Eingegangen am 27. April 1959)

Diacenaphthyliden (I) reagiert mit *p*-Benzochinon zu dem Chinon III. Hieraus wird durch Reduktion der tiefgrüne Kohlenwasserstoff 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VI) erhalten. Aus I und Naphthochinon-(1.4) bildet sich das Di-naphthylen-anthrachinon (IX).

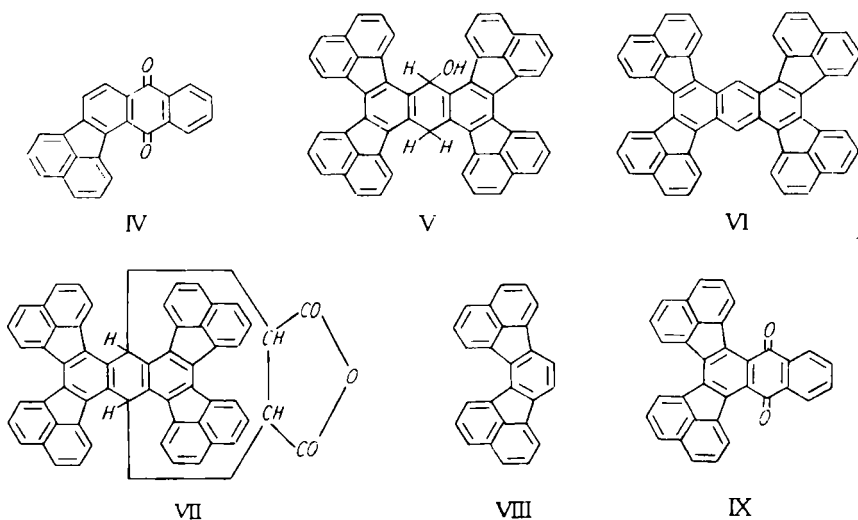
Das aus Acenaphthylen leicht zugängliche Diacenaphthyliden (I)¹⁾ reagiert mit *para*-Benzochinon in siedendem Xylol mit guter Ausbeute zum 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (III).

¹⁾ J. DOLIŃSKI und K. DZIEWOŃSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1917 [1915].

Wahrscheinlich findet hierbei zunächst Dehydrierung von I zum Dinaphthylenbutadien (II) statt, das dann im Sinne einer Diensynthese weiterreagiert. *p*-Benzoquinon ist bei dieser Reaktion zugleich Dehydrierungsmittel und dienophile Komponente. — III ist eine in gelben Nadeln vom Schmp. 481—483° (unkorr.) kristallisierende Substanz. Es gibt keine Küpe. Darin verhält es sich ebenso wie [Naphtho-2'.3':10.11-fluoranthren]-chinon-(1'.4') (IV), mit dem es strukturmäßig verwandt ist.



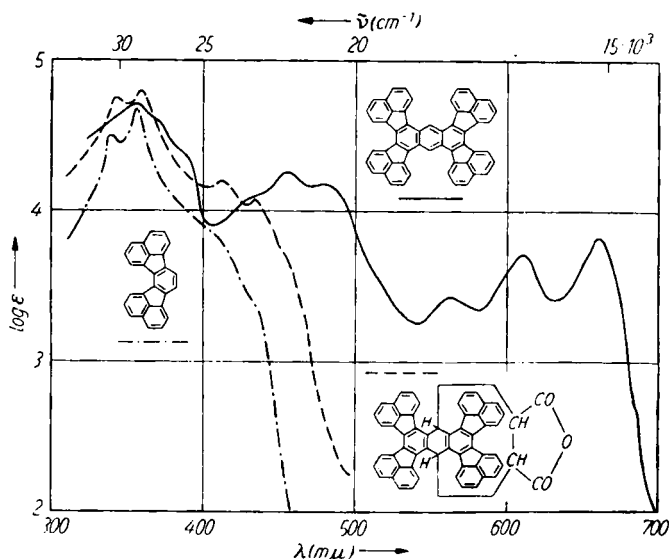
Die Reduktion des Chinons III mit Zink und Natronlauge im Autoklaven führt anscheinend zu einem Dihydroanthranol V, aus dem der Kohlenwasserstoff VI erst durch stärkeres Erhitzen i. Vak. entsteht.



1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VI) kristallisiert in tief olivgrünen Nadeln, die in dicker Schicht schwarz erscheinen. Das UV-Absorptionsspektrum ist in der Abbild. wiedergegeben. Der Kohlenwasserstoff zeigt hohe *meso*-Reaktivität. Mit Maleinsäure-anhydrid reagiert er unter Entfärbung augenblicklich zu dem Addukt VII. Das UV-Absorptionsspektrum von VII weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Di-[naphthylen-(1.8)]-benzols (VIII)²⁾

²⁾ S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1958, 1462; K. F. LANG und W. WILICKS, Rütgerswerke AG., unveröffentlicht.

auf (siehe Abbild.). Die langwellige Absorption von VII zeigt im Gegensatz zu der von VIII etwas Schwingungsstruktur, was durch sterische Faktoren bedingt sein könnte.



Absorptionsspektren

1,2;3,4;5,6;7,8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VI) in Trichlorbenzol (—):

Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern:

p : 660 (3.83), 610 (3.71), 562 (3.43); α : 480 (4.18), 455 (4.26); β : 355 (4.70)

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (VII) in Trichlorbenzol (---):

435 (4.07), 412 (4.20), 360 (4.80), 343 (4.75)

Di-[naphthylen-(1.8)]-benzol (VIII) in Trichlorbenzol (- · - · -):

435 (3.35), 410 (3.84), 356 (4.68), 338 (4.50)

Diacenaphthyliden (I) reagiert analog wie mit p -Benzochinon auch mit Naphthochinon-(1.4) unter Bildung von 1,2;3,4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (IX). Das Dinaphthylenanthrachinon (IX) ist in seinen Eigenschaften dem Tetranaphthylenanthrachinon (III) sehr ähnlich. Es gibt wie III keine Küpe.

Herrn W. FRANKE danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1,2;3,4;5,6;7,8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (III): 6 g Diacenaphthyliden (I)¹⁾ und 7.5 g p -Benzochinon werden in 180 ccm Xylol 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das auskristallisierende III wird abgesaugt, mit 600 ccm Xylol heiß extrahiert und der Rückstand mit Xylol und zur Befreiung von Hydrochinon gut mit Aceton und Äther gewaschen. Ausb. 4.95 g (71% d. Th.). — Zur weiteren Reinigung wird aus α -Methylnaphthalin oder Trichlorbenzol umkristallisiert und i. Vak. sublimiert. — Tetranaphthylenanthrachinon (III)

*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. — Alle Schmp. sind uncorr. und in evak. Kapp. genommen.

krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 481–483° schmelzen und sich nicht in konz. Schwefelsäure lösen. Es gibt mit alkalischem Dithionit keine Küpe.

$C_{54}H_{24}O_2$ (704.7) Ber. C 92.03 H 3.43 O 4.54 Gef. C 92.22 H 3.52 O 4.59

1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (IX): 2 g *Diacenaphthyliden (I)*¹⁾ und 4.3 g *Naphthochinon-(1.4)* werden in 40 ccm Xylol 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das auskrystallisierende IX wird abgesaugt und zunächst mit 100 ccm Xylol, dann mit 50 ccm Cumol heiß extrahiert. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand aus α -Methylnaphthalin umkrystallisiert und i. Vak. sublimiert. Ausb. 1.1 g (35% d. Th.).

Dinaphthylenanthrachinon (IX) krystallisiert in orangegelben Nadeln, die bei 328.5–330° schmelzen und sich mit olivgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Es gibt mit alkalischem Dithionit keine Küpe.

$C_{34}H_{16}O_2$ (456.5) Ber. C 89.46 H 3.53 Gef. C 89.50 H 3.75

1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VI): 5 g *Tetranaphthylenanthrachinon (III)*, 15 g Zinkstaub und 3 g Natriumhydroxyd werden in 50 ccm Wasser und 20 ccm Methanol 20 Stdn. im Schüttelautoklaven (0.2 l, Eisen) auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (V?) wird durch Behandeln mit Salzsäure von Zink befreit und gut mit Wasser gewaschen, Rohausbeute 4.8 g. — III konnte im IR-Spektrum (KBr) von (V?) nicht nachgewiesen werden; die heiße Trichlorbenzollösung zeigte keine UV-Absorptionsbanden von VI. — Das Reduktionsprodukt wird bei 0.05 Torr zunächst auf 480–490° erhitzt, wobei hauptsächlich gelbe und rote Anteile, die in Xylol löslich sind, übergehen. Dann wird das Tetranaphthylenanthracen (VI) bei 490–560°/0.05 Torr absublimiert, Ausb. 0.51 g. — Zur weiteren Reinigung kann resublimiert und vorsichtig aus Trichlorbenzol umkrystallisiert werden. — *Tetranaphthylenanthracen (VI)* krystallisiert in olivgrünen Nadeln, die in dicker Schicht schwarz erscheinen. Es schmilzt nicht bis 500° und löst sich nicht in konz. Sshwefelsäure. Die Lösung in Trichlorbenzol zeigt eine rote Fluoreszenz.

$C_{54}H_{26}$ (674.8) Ber. C 96.12 H 3.88 Gef. C 96.12 H 3.93

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (VII): In eine heiße Lösung von 3 g *Maleinsäure-anhydrid* in 5 ccm Trichlorbenzol werden 15 mg VI eingetragen und die Lösung kurze Zeit bis zum Verschwinden der grünen Farbe zum Sieden erhitzt. Zu der noch heißen Lösung werden weitere 5 ccm Trichlorbenzol gegeben, die heiße Lösung filtriert und mit ca. 20 ccm Xylol verdünnt. Das auskrystallisierende Addukt VII wird abgesaugt und gut mit Xylol, Aceton und Äther gewaschen. Zers.; ab ca. 350°.

$C_{58}H_{28}O_3$ (772.8) Ber. C 90.14 H 3.65 Gef. C 89.93 H 3.75