

2 Stdn. unter Rückfluß. Das Acetonfiltrat hinterließ beim Verdampfen den *Monomethyläther XIV*, der in Chloroform/Hexan (4:1) an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Aus Äthanol blaßgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 176–178°.

$C_{13}H_{12}O_5$ (248.0) Ber. C 62.90 H 4.84 Gef. C 63.00 H 4.45

Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat, hergestellt durch katalyt. Reduktion von 5-Hydroxy-8-methoxy-2-methyl-[furano-3'.2':6.7-chromon]¹³⁾, war ohne Depression.

Die Acetylderivate dieser beiden Proben bildeten farblose Prismen aus Essigester/Hexan vom Schmp. und Misch-Schmp. 146–147°.

Dehydrierung zu Desmethyl-khellin (XV): Eine innige Mischung von 200 mg *Monomethyläther XIV* und 50 mg 30-proz. Palladium/Tierkohle hielt man in Stickstoffatmosphäre 16 Stdn. bei 200°. Sodann löste man das Reaktionsgemisch in Chloroform und filtrierte vom Katalysator ab. Das eingeeengte Filtrat passierte zur Reinigung eine kurze Säule, die mit aktiviertem Aluminiumoxyd beschickt war. Man eluierte mit Chloroform/Hexan (4:1) 30 mg unreines XIV vom Schmp. 160–170°, danach mit Chloroform 160 mg einer zweiten Fraktion vom Schmp. 192–197°. Aus Essigester lieferte diese goldgelbe, rechteckige Prismen vom Schmp. 200–202°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe von 5-Hydroxy-8-methoxy-2-methyl-[furano-3'.2':6.7-chromon]¹³⁾ (XV) war ohne Depression.

Khellin (I): 0.1 g des *Monomethyläthers XV* erhitze man in trockenem Aceton mit 0.5 ccm *Methyljodid* (Überschuß) und 2 g geglähtem Kaliumcarbonat 50 Stdn. unter Rückfluß. Das Rohprodukt reinigte man durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Benzol/Petroläther (40–60°) (1:1) und gewann 90 mg *Khellin (I)* in farblosen Nadeln vom Schmp. 153–154° (aus wäßr. Äthanol). Im Gemisch mit einer aus *Ammi visnaga* isolierten, authent. Probe erfolgte keine Schmp.-Depression.

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

Die Pyrolyse des Phenanthrens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 21. August 1959)

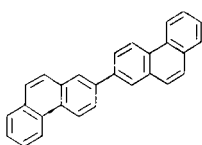
Die Pyrolyse des Phenanthrens ergab drei Biphenanthryle. Außerdem wurden 2.3;10.11-Dibenzperylen (II) und 2.3;8.9-Dibenzperylen (VII) festgestellt, die sich durch ihre verschieden leichte Addition von Maleinsäure-anhydrid trennen ließen. VII gab außer einem Dicarbonsäureanhydrid (VIII) noch ein Tetracarbonsäuredianhydrid (IX), aus dem durch Decarboxylierung 1.2;7.8-Dibenzcoronen (X) dargestellt werden konnte. Ein weiterer gelber Kohlenwasserstoff, der nicht mit Maleinsäure-anhydrid reagierte, dürfte eine fluoranthenartige Struktur haben.

Bei der Pyrolyse des Phenanthrens am Glühdraht fanden H. MEYER und A. HOFMANN¹⁾ ein Biphenanthryl vom Schmp. 308°. Um in Fortführung unserer früheren Arbeiten²⁾ einen weiteren Einblick in die Bildung der höchstsiedenden Bestandteile des Steinkohlenteers zu erhalten, haben wir die Pyrolyse des Phenanthrens unter An-

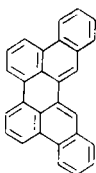
¹⁾ Mh. Chem. 37, 712 [1916].

²⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. 90, 2888 [1957]; K. F. LANG und H. BUFFLEB, ebenda 90, 2894 [1957]; 91, 2866 [1958].

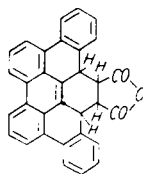
wendung moderner Trenntechniken nochmals studiert. Als Hauptbestandteil wurde dabei, wie Meyer und Hofmann berichteten, ein Biphenanthryl vom Schmp. 307° erhalten. Da sich alle Biphenanthryle, an denen die 1-, 4- und 9-Stellungen beteiligt sind,



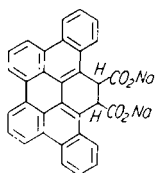
I



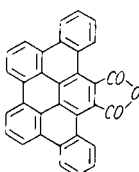
II



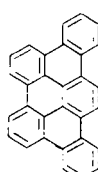
III



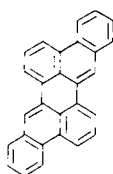
IV



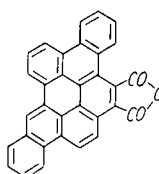
V



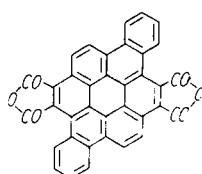
VI



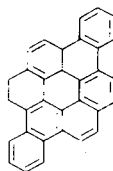
VII



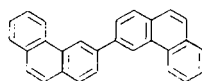
VIII



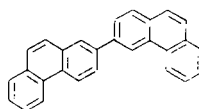
IX



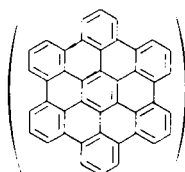
X



XI



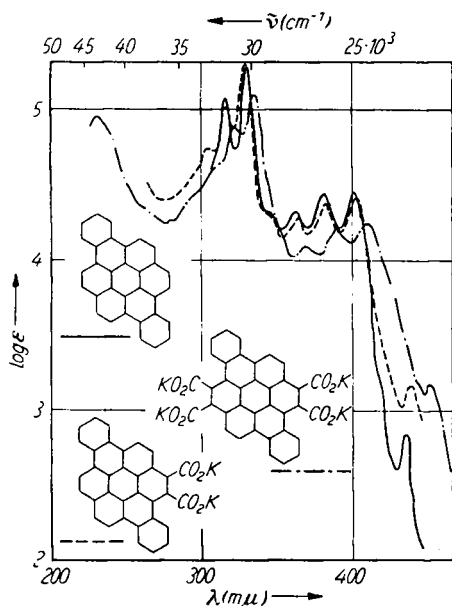
XII



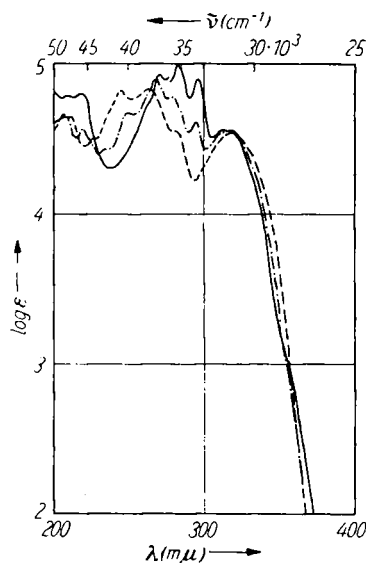
XIII

leicht zu Perylenen oder Fluoranthenen weiterkondensieren sollten, kommt für das obige Biphenanthryl besonders die Struktur eines 2.2'-, 3.3'- oder 2.3'-Biphenanthryls in Frage. Da es das höchstschmelzende der erhaltenen Biphenanthryle ist, ist dafür am ehesten die Struktur I wahrscheinlich, die auch mit dem Infrarotspektrum vereinbar ist.

Das nach Isolierung des Biphenanthryls verbleibende Produkt besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, von denen einer leicht mit Maleinsäure-anhydrid reagierte. Das erhaltene Addukt III ließ sich, wie von E. CLAR und M. ZANDER³⁾ beschrieben, durch Dehydrierung mit Chloranil in das 1.12;2.3;10.11-Tribenzperpylen-dicarbonsäure-anhydrid V überführen, das bei der Decarboxylierung Tribenzperpylen (VI) ergab. Aus der Mutterlauge von der Darstellung des obigen Adduktes ließ sich noch weiteres III durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge in Gegenwart von Luft in das ebenfalls bekannte³⁾ Na-Salz IV überführen. Dieses konnte ebenfalls mit Maleinsäure-anhydrid und Chloranil zu V dehydriert werden.



Abbild. 1



Abbild. 2

Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren: 1,2;7,8-Dibenzcoronen (X) in Trichlorbenzol (—); Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $\alpha = 435$ (2.84); $p = 401$ (4.46), 381 (4.44), 363 (4.32); $\beta = 330$ (5.29), 316 (5.07) (nach CLAR und ZANDER⁶⁾)

Dikaliumsalz der 1,2;7,8-Dibenzcoronen-dicarbonsäure-(5.6) in 50-proz. Äthanol (----); $\alpha = 438$ (3.17); $p = 402$ (4.42), 382 (4.38), 363.5 (4.28); $\beta = 328$ (5.30), 315 (5.01), 303 (4.73) (nach CLAR und ZANDER⁶⁾)

Tetrakaliumsalz der 1,2;7,8-Dibenzcoronen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) (erhalten aus IX) in Wasser (- · - ·); $\alpha = 451$ (3.17); $p = 410$ (4.24), 390 (4.21), 368 (4.09); $\beta = 335$ (5.10), 322 (4.88); $\beta' = 232$ (4.96)

Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren: Biphenanthryl mit Schmp. 307° (I) in Benzol (—); Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: 315 (4.56), 296 (4.90), 283 (5.00), 270 (4.94), 220 (4.80) (ab 275 $m\mu$ in n-Heptan)

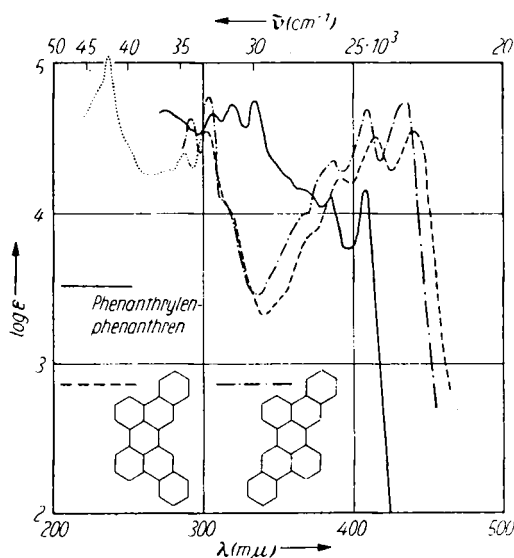
Biphenanthryl mit Schmp. 211° in n-Heptan (----); 318 (4.54), 282 (4.56), 264 (4.84), 245 (4.83), 212 (4.65), 207 (4.67)

Biphenanthryl mit Schmp. 175° in n-Heptan (- · - ·); 316 (4.57), 295 (4.62), 280 (4.78), 268 (4.90), 250 (4.67), 220 (4.57), 209 (4.66)

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1958, 1861.

Nach der Vakuumsublimation des rohen Biphenanthryls verblieb noch ein sehr schwer flüchtiger Anteil, in dem wir vergeblich nach dem leicht erkennbaren Hexabenzocoronon (XIII)⁴⁾ gesucht haben. Es ließ sich ein farbloser schwerlöslicher Kohlenwasserstoff gewinnen, dessen Spektrum jedoch keine Spur von Hexabenzocoronon erkennen ließ, obwohl die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes aus 2.3;10.11-Dibenzperylene (II) und Phenanthren zu erwarten sein sollte.

Die Chromatographie der nicht kristallisierten Anteile ergab nunmehr kristallisierte Fraktionen, in denen 2.3;8.9-Dibenzperylene (VII) enthalten war. Dieses reagiert mit Maleinsäure-anhydrid erst in Gegenwart von Chloranil unter Bildung von VIII⁵⁾. Wir konnten bei dieser Gelegenheit feststellen, daß bei längerer Reaktionsdauer auch das Tetracarbonsäuredianhydrid IX entsteht, aus dem durch Decarboxylierung das von E. CLAR und M. ZANDER⁶⁾ beschriebene 1.2;7.8-Dibenzcoronon (X) erhalten wurde. Die Absorptionsspektren des 1.2;7.8-Dibenzcoronons (X), seines Dicarbonsäure- und Tetracarbonsäuresalzes zeigt Abbild. 1. Ihre Verwandtschaft ist ohne weiteres ersichtlich. Aus den harzigen nichtkristallisierten Bestandteilen wurden über die Pikrate zwei weitere Biphenanthryle gewonnen, eines vom Schmp. 211°, ein weiteres vom Schmp. 175°. Überraschend ist die große Ähnlichkeit der Ultraviolett-



Abbild. 3. UV-Absorptionsspektren: Phenanthrylen-phenanthren in Benzol (—); Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 408$ (4.16), 385 (4.12); $\beta = 334$ (4.75), 318 (4.72), 306 (4.67)

2.3;10.11-Dibenzperylene (II) in Benzol (---); $p = 440$ (4.54), 414 (4.51), 392 (4.22); $\beta = 302$ (4.54), 288.1 (4.41); $\beta' = 238$ (5.05) (ab 300 $m\mu$ in Alkohol) (nach CLAR und ZANDER³⁾).

2.3;8.9-Dibenzperylene (VII) in Benzol (- · - ·); $p = 433.5$ (4.75), 408 (4.70), 386 (4.36), 365.5 (4.00); $\beta = 303.5$ (4.78), 291 (4.62) (nach E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 848 [1932])

⁴⁾ E. CLAR und C. T. IRONSIDE, Proc. chem. Soc. **1958**, 150; E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, J. chem. Soc. [London] **1959**, 142.

⁵⁾ E. CLAR, Chem. Ber. **82**, 53 [1949].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 4616.

Absorptionsspektren des Biphenanthryls vom Schmp. 307° und des Biphenanthryls vom Schmp. 175° (Abbild. 2). Ihre Infrarotspektren hingegen sind vollkommen verschieden.

Das Infrarotspektrum des bei 307° schmelzenden Biphenanthryls ist mit der Konstitution I vereinbar. Es liegen γ -CH-Schwingungen vor für Solo-, Duo- und Quartettgruppierungen (im Sinne der Definition von M. P. GROENEWEGE⁷⁾). Überdies ist die Lage der γ -CH-Banden in dem hochschmelzenden Biphenanthryl und im Binaphthyl-(2.2') ähnlich. Für das bei 211° schmelzende Biphenanthryl kann man mit einiger Sicherheit von den 15 möglichen isomeren Biphenanthrylen mit Hilfe des Infrarotspektrums alle Formen bis auf 5 ausschließen. Unter den verbleibenden 5 Biphenanthrylen befindet sich das auf Grund chemischer Analogien wahrscheinliche XI oder XII.

Außer diesen Biphenanthrylen wurde noch ein gelber Kohlenwasserstoff erhalten, der dem Absorptionsspektrum nach (Abbild. 3) nicht mit den beiden Dibenzperylenen II und VII identisch ist. Die verhältnismäßig langwellige β -Bande läßt vermuten, daß er unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes aus 2 Molekülen Phenanthren entstanden ist, also dem Fluoranthentyp angehört⁸⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Pyrolyse des Phenanthrens wurde in einem 1 m langen V2A-Stahlrohr von 50 mm \varnothing vorgenommen, das mit Tonscherben gefüllt war. In einem elektrischen Ofen wurde es auf 720 bis 750° erhitzt, und es wurden 400 g *Phenanthren*/Stde. hindurchdestilliert. Im ganzen wurden 1.5 kg Phenanthren eingesetzt. Diese ergaben 1025 g Reaktionsprodukt, das sich durch Destillation bei 5 Torr wie folgt zerlegen ließ: Fraktion bis 200° ergab 912 g wiedergewonnenes Phenanthren und einen Rückstand von 105 g. Dieser wurde in Xylol heiß gelöst und lieferte beim Erkalten 6.1 g Kristallinat vom Schmp. 290–295° und nach längerem Stehenlassen weitere 0.6 g vom Schmp. 284–287°.

Biphenanthryl-(2.2') (I): Das Kristallinat ergab nach der Sublimation i. Vak. bis 400° 5.25 g Kristalle, die zwecks Entfernung einer Gelbfärbung mit Maleinsäure-anhydrid aufgekocht und nach Zusatz von warmem Xylol abgesaugt wurden. Es wurden 4.4 g I vom Schmp. 304–306° erhalten, wovon nach nochmaligem Umlösen aus Xylol 3.7 g vom Schmp. 305 bis 307° blieben. Deren Sublimation ergab farblose Kristalle vom Schmp. 306–307.5°, die mit dem Produkt von MEYER und HOFMANN¹⁾ identisch sind. Sie lösen sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure und geben beim Erhitzen eine farblose Lösung. Das Absorptionsspektrum zeigt Abbild. 2. Der Kohlenwasserstoff hat intensive IR-Banden (KBr-Technik) bei 11.32, 12.28, 13.48 μ (883, 814, 742/cm).

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.94 H 5.12

Der Sublimationsrückstand der Darstellung von I sublimierte i. Vak. bei 500° teilweise. Das Sublimat ergab nach dem Umlösen aus siedendem Pyren und Methylnaphthalin einen farblosen Kohlenwasserstoff mit einer Absorptionsbande bei 338 $m\mu$, der aber keine Spur von Hexabenzocoronon (XIII) enthält.

1.12;2.3;10.11-Tribenzperylen-dicarbonsäure-(1'.2')-anhydrid (V): Die Xylolmutterlauge von der Darstellung des rohen Biphenanthryls wurde mit 30 g *Maleinsäure-anhydrid* versetzt

⁷⁾ Colloquium Spectroscopicum Internationale VI, Amsterdam 1956, Pergamon Press Ltd. London, 579 ff.

⁸⁾ Siehe hierzu z. B.: M. ZANDER und W. FRANKE, Chem. Ber. 91, 2794 [1958].

und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen 1.8 g *Anhydrid III* aus. Diese behandelte man mit überschüss. siedendem Maleinsäure-anhydrid und Chloranil, wobei nach dem Versetzen mit warmem Xylol 1.3 g *Anhydrid V* ausfielen. Durch Sublimation wurden rote Kristalle vom Schmp. 406–411° erhalten, die mit dem Produkt von E. CLAR und M. ZANDER³⁾ identisch waren. Sie lösen sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure und geben beim Erwärmen eine braune Lösung. Aus Nitrobenzol erhält man orangefarbene Nadeln.

Wird die Mutterlauge von der Darstellung des Anhydrids III mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, so erhält man zwischen der Trennschicht von Xylol und wäßr. Lösung 0.38 g des Dicarbonsäuresalzes IV. Dieses läßt sich nach dem Ansäuern, wie oben angegeben, ebenfalls in Tribenzperylen-dicarbonsäure-anhydrid V überführen.

1.12;2.3;10.11-Tribenzperylen (VI): V wurde mit überschüss. Natronkalk verrieben und in einem Sublimationsrohr zuerst bei 300° bis zur Trockne erhitzt und dann bei 350–400°/1 Torr decarboxyliert. Das *Tribenzperylen VI* sublimierte in schwachgelben Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 381–381.5° schmelzen und mit dem Produkt von CLAR und ZANDER³⁾ identisch sind.

$C_{30}H_{16}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.41 H 4.40

Die Mutterlauge von der Darstellung des Dicarbonsäuresalzes IV wurde getrocknet und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Eine Trennung in reine Substanzen ließ sich nicht erreichen, immerhin wurde eine weitere Menge Kristalle gewonnen. Diese enthielten nach dem Absorptionsspektrum 20% 2.3;8.9-Dibenzperylen (VII). Zu seiner Entfernung wurden 1.5 g der Kristalle mit überschüss. Maleinsäure-anhydrid und Chloranil 5 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten und Versetzen mit Xylol kristallisierten 0.65 g eines rotviolettten Produktes, das i. Vak. durch fraktionierte Sublimation bei 350–450° in rote Kristalle vom Schmp. 409 bis 415° und in braune Kristalle vom Schmp. 445–458° zerlegt wurde.

Die roten Kristalle erwiesen sich nach der Analyse und dem UV-Spektrum als das *1.12;2.3;8.9-Tribenzperylen-dicarbonsäure-(1'.2')-anhydrid (VIII)* von CLAR⁵⁾.

$C_{32}H_{14}O_3$ (446.4) Ber. C 86.09 H 3.16 O 10.75 Gef. C 86.20 H 3.30 O 10.40

Die braunen Kristalle lieferten nach dem Umkristallisieren aus viel siedendem Nitrobenzol Kristalle, die bei 480° noch nicht geschmolzen waren. Der Analyse nach sind sie *1.2;7.8-Dibenzcoronen-tétracarbonsäure-(3.4;9.10)-anhydrid (IX)*. Sie sind in konz. Schwefelsäure löslich.

$C_{36}H_{12}O_6$ (540.5) Ber. C 80.00 H 2.74 O 17.76 Gef. C 80.01 H 2.73 O 17.84

1.2;7.8-Dibenzcoronen (X): Das *Tetracarbonsäuredianhydrid IX* konnte in der oben beim Tribenzperylen beschriebenen Weise decarboxyliert werden und lieferte nach dem Umkristallisieren aus Methyl-naphthalin reines *Dibenzcoronen*, das in konz. Schwefelsäure in der Kälte unlöslich ist und beim Erwärmen eine violette Lösung bildet. Sein Absorptionsspektrum zeigt Abbild. 1. Es ist identisch mit dem des von E. CLAR und M. ZANDER⁶⁾ beschriebenen Kohlenwasserstoffs.

Die Mutterlauge von dem obigen Chromatogramm ergab mit überschüss. Pikrinsäure ein orangefarbenes Pikrat vom Schmp. 216–217.5°, aus dem durch Zerlegen mit Ammoniak und Kristallisation aus Xylol ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 248–253° erhalten wurde. Wiederholte Kristallisation ergab schließlich gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 260–261°. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos, beim Erwärmen grüngelb werdend.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.28 H 4.80

Dieser Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich ein Phenanthrylen-phenanthren (Absorptionsspektrum s. Abbild. 3).

Isomere Biphenanthryle: Die Mutterlauge von der Herstellung des Kohlenwasserstoffs X ergab durch eine Anzahl fraktionierter Kristallisationen zwei farblose Kohlenwasserstoffe, einen vom Schmp. 175–175.5°, der sich nicht in konz. Schwefelsäure löst. Sein Absorptionsspektrum zeigt Abbild. 2. Der Kohlenwasserstoff hat intensive IR-Banden (KBr-Technik) bei 11.20, 11.36, 11.64, 11.80, 12.14, 12.48, 13.45 μ (893, 880, 859, 847, 824, 801, 743/cm).

C₂₈H₁₈ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 95.14 H 5.11

Ein weiteres Biphenanthryl bildete farblose Nadeln vom Schmp. 210–211.5° und löste sich ebenfalls nicht in konz. Schwefelsäure. Sein Absorptionsspektrum zeigt ebenfalls Abbild. 2. Der Kohlenwasserstoff hat intensive IR-Banden (KBr-Technik) bei 11.51, 12.08, 13.41 μ (869, 828, 746/cm).

C₂₈H₁₈ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.56 H 5.19

Die UV-Spektren wurden von Frl. U. SCHIMPF, die IR-Spektren von Herrn TH. PREISING im optischen Laboratorium der RÜTGERSWERKE-AG. ausgeführt.

RUDOLF MITTELDORF^{*)} und WOLFGANG RIEDL^{**)}

Zur Kenntnis des 2-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. August 1959)

2-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin und C-Acyl-Derivate werden durch Säuren leicht zu den entsprechenden 5.7-Dihydroxy-2.2-dimethyl-chromanen (p_H 2–3) cyclisiert. Die Darstellung des Grundkörpers gelingt durch alkalische Hydrolyse von 3-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon und Ansäuern auf p_H 4.5.

E. SPÄTH und Mitarbb.¹⁾ haben als erste darauf hingewiesen, daß das bei Naturstoffen häufig vorliegende 2.2-Dimethyl-chroman-Ringsystem durch Cyclisierung der entsprechenden *o*-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phenole entstehen dürfte. Durch Erhitzen mit Eisessig/Schwefelsäure geht z. B. Peucenin (I)^{2,3)} in ein Gemisch der Chromane II und III über. Wesentlich empfindlicher ist das zugrunde liegende 2-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa). Versuche²⁾, IVa durch alkalische Hydrolyse von I zu erhalten, führten stets neben Essigsäure nur zu 5.7-Dihydroxy-2.2-dimethyl-chroman (Va).

Wir fanden nun, daß sich der Chroman-Ringschluß durch vorsichtiges Ansäuern (p_H 4.5) der alkalischen Lösung vermeiden läßt. Als Ausgangsmaterial diente das durch Kern-Prenylierung leicht zugängliche 3-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon

^{*)} Aus der Diplomarb. (Techn. Hochschule München 1955) und Dissertat. R. MITTELDORF (Techn. Hochschule München 1957).

^{**)} Neue Adresse: Chemisches Institut Weihenstephan der Technischen Hochschule München, Weihenstephan bei Freising (Obb.).

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (A), 110 [1937]; **75**, 1623 [1942].

²⁾ E. SPÄTH und K. EITER, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1851 [1941].

³⁾ H. SCHMID, A. BOLLETER und K. EITER, Helv. chim. Acta **34**, 186 [1951].