

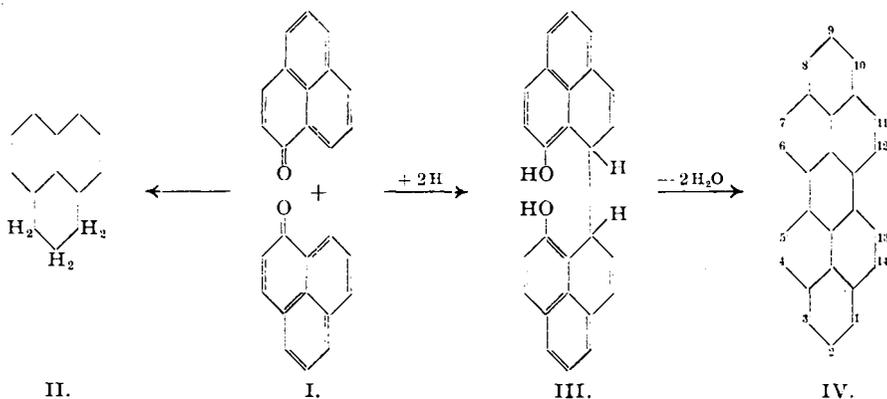
68. E. Clar: Untersuchungen über die Feinstruktur des Peropyrens und seiner Benzologen nach dem Anellierungsverfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XL. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1942.)

Um die bekannten Kohlenwasserstoffe Violanthren und Isoviolanthren vergleichend untersuchen zu können, war es nötig, den ihnen zugrunde liegenden, unbekanntem Kohlenwasserstoff IV darzustellen. Wegen seiner Zusammensetzung aus den Systemen des Perylens und Pyrens sei er als Peropyren bezeichnet. Von ihm leiten sich dann Violanthren und Isoviolanthren als Benzologe ab, die also als 1,2, 9,10- bzw. 1,2,8,9-Dibenz-peropyren¹⁾ aufzufassen sind (VI bzw. V).

Peropyren (IV) konnte bei der Zinkstaubschmelze²⁾ des *peri*-Naphthindienons (I) neben 1,8-Trimethylen-naphthalin (II) gewonnen werden. Dabei muß man wohl das Zwischenprodukt III annehmen. Die Reduktion verläuft demnach unter Verknüpfung von C-Atomen, wie sie bei ungesättigten Ketonen oft beobachtet werden kann.



Mit Peropyren, 1,2,8,9-Dibenz-peropyren und 1,2,9,10-Dibenz-peropyren kann man nun vergleichende Untersuchungen über die Feinstruktur des erstgenannten anstellen, wie sie bereits beim Pyren³⁾ und Anthanthren⁴⁾ mit Erfolg vorgenommen wurden. Dabei lehnt sich das Verfahren wegen der strukturellen Ähnlichkeit besonders an das beim Pyren geübte an. Für Peropyren kommen zunächst neben einer *o*-Form (s. u.) die besonderen Formen IVa und IVb mit reaktiven C-Atomen in 1,8- oder 1,10-Stellung in Frage. Bei doppelter Anellierung kann sich Va nur von IVa und VIa nur von IVb ableiten, Wenn also Peropyren entweder die Form IVa oder IVb hat, so kann dessen Ordnungszahl nur zu Va oder VIa in einfachem Verhältnis stehen.

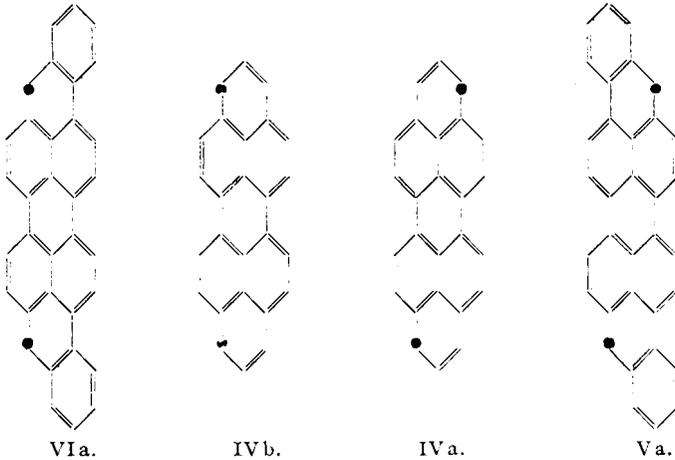
In Abbild. 2 bemerkt man, mehr im Sichtbaren liegend, eine Gruppe von Banden, die der Form IVa oder IVb zugeordnet werden muß. Sie ist

¹⁾ Bezifferung und Nomenklatur s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag J. Springer, Berlin 1941, S. 8.

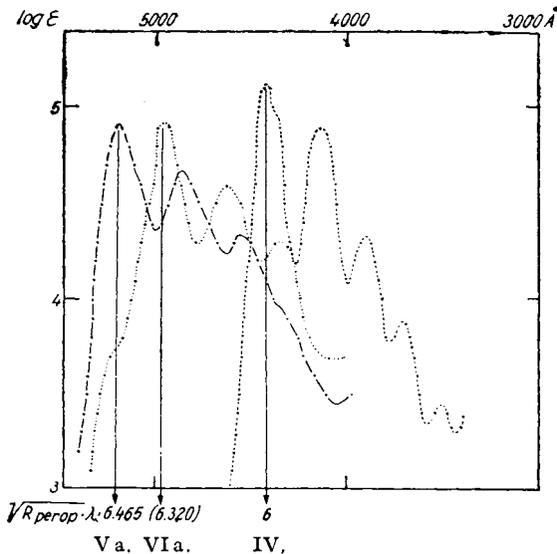
²⁾ E. Clar, B. **72**, 1645 [1939].

³⁾ E. Clar, B. **69**, 1671 [1936].

⁴⁾ E. Clar, B. **76**, 328 [1943].



in Abbild. 1 nochmals allein neben den entsprechenden Bandengruppen des 1,2,8,9- und des 1,2,9,10-Dibenz-peropyrens (Va bzw. VIa) wiedergegeben. Die Wellenlängen der ersten Bande von IVa und Va verhalten sich wie 6^2 zu 6.5^2 (gef. 6.465), während bei demselben Vergleich für VIa 6.320 gefunden wird. Aus diesem Ergebnis ist eindeutig zu entnehmen, daß Peropyren



Abbild. 1. Gegenüberstellung der *perop*-Banden von Peropyren, 1,2,8,9-Dibenz-peropyren und 1,2,9,10-Dibenz-peropyren in Benzol, die Ordnungszahlen ergebend.

die Form IVa und nicht die Form IVb haben muß, die nur in so geringer Konzentration vorhanden sein könnte, daß sie sich im Spektrum nicht mehr bemerkbar machen kann. Wenn dieser Befund nach den Ergebnissen beim Pyren, wo ebenfalls die symmetrische Form bevorzugt ist, nicht besonders

überraschen kann, so zeigt sich doch gerade darin die Leistungsfähigkeit des Anellierungsverfahrens⁵⁾.

Beim 1,2,9,10-Dibenz-peropyren tritt dann erstmals die unsymmetrische Form IVb auf. VIa muß demnach ebenfalls die Ordnungszahl 6.5 haben, nur die Konstante $R_{\text{asymm-perop}}$ hat dann einen anderen Wert. Die Anellierung in den Stellungen 4.5-, 6.7-, 11.12- und 13.14- ist bei den *perop*-Formen ähnlich wie beim Pyren nur von geringem Einfluß. So hat 4.5,11.12-Dibenz-peropyren (VIIa) (s. u.) die Ordnungszahl 6.010. Somit entfallen auf jeden hinzukommenden Ring nur 0.005 KE (Ordnungszahleneinheiten).

Zwischen den Anellierungseffekten in der Pyrenreihe und Peropyrenreihe besteht bei der sonstigen Ähnlichkeit ein wichtiger Unterschied. Während in der Pyrenreihe zwei hinzukommende Benzolkerne maximal die Ordnungszahl und eine Einheit fortschreiten lassen, beträgt der Zuwachs in der Peropyrenreihe nur eine halbe Einheit. Der Anellierungseffekt wird demnach mit zunehmender Entfernung der reaktiven C-Atome immer geringer.

Noch eine andere Änderung bringt die größere Entfernung der reaktiven C-Atome mit sich. Es ist dies die stetige Abnahme der von den Elektronenübergängen unabhängigen Konstanten der verschiedenen Reihen. Aus der Ordnungszahl 6 für die *symm-perop*-Form IVa des Peropyrens und der Ordnungszahl 6.5 für die *asymm-perop*-Form VIa des 1,2,9,10-Dibenz-peropyrens berechnen sich die Konstanten zu $R_{\text{symm-perop}} = 811700 \text{ cm}^{-1}$ und $R_{\text{asymm-perop}} = 858700 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Breite der Banden und in ihrer Übereinstimmung darin mit denen der *p*- und *pyr*-Reihen läßt sich ferner entnehmen, daß der Elektronenübergang vom 2. zu einem unendlich entfernten Niveau stattfindet, daß also Photo-Ionisation eintritt. Will man die obigen Konstanten vom Elektronenübergang unabhängig machen, so muß man die Werte durch $(1/2^2 - 1/x^2)$ dividieren. Man bekommt so die Werte $R_{\text{symm-perop}} = 3247000 \text{ cm}^{-1}$ und $R_{\text{asymm-perop}} = 3434800 \text{ cm}^{-1}$. Erst so lassen sich die Konstanten der verschiedenen Reihen in Zusammenhang mit der Entfernung der reaktiven C-Atome vergleichen. Eine bereits früher⁶⁾ gegebene Zusammenstellung sei, durch die inzwischen hinzugekommenen Konstanten ergänzt, im folgenden wiedergegeben. Sie bezieht sich auf Benzol als Lösungsmittel.

		Entfernung in Sechseckseiten		Bemerkung
		Ber.	Gef.	
R_0	17129000 cm^{-1}	1.000	1.000	B. 73, 600 u. korr. für Benzol.
R_p	6851200 ..	2.000	2.475	B. 69, 1673.
R_{anthant}	5938600 ..	3.606	2.855	B. 76, 329.
$R_{\text{asymm-pyr}}$	4937100 ..	4.000	3.434	B. 69, 1673.
$R_{\text{symm-pyr}}$	4346000 ..	4.359	3.901	B. 69, 1673.
$R_{\text{asymm-perop}}$	3434800 ..	7.000	4.936	Diese Arbeit.
$R_{\text{symm-perop}}$	3247000 ..	7.211	5.222	Diese Arbeit.

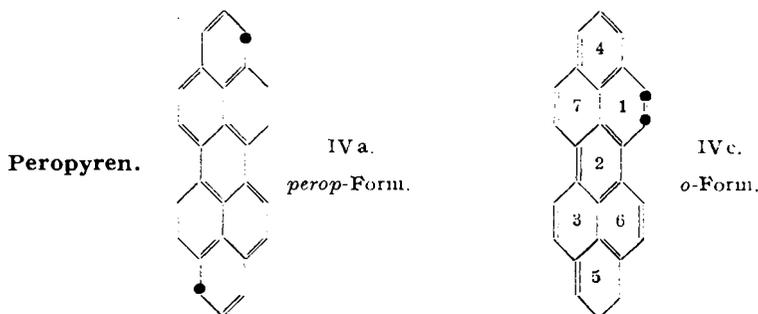
⁵⁾ Zusammenfassung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag J. Springer, Berlin 1941, S. 20.

⁶⁾ E. Clar, B. 69, 1673 [1936].

Aus dieser Zusammenstellung kann man zunächst entnehmen, daß Konstanten in richtiger Reihenfolge im Verhältnis zu den Entfernungen der reaktiven C-Atome kommen. Eine umgekehrte Proportionalität zwischen den Konstanten und diesen Entfernungen besteht nur in grober Übereinstimmung. Wie aus der Spalte der so versuchsweise berechneten Entfernungen zu ersehen ist, bleiben diese in stetiger Zunahme hinter den tatsächlichen zurück. Das bedeutet, daß die Konstanten auch bei unendlicher Entfernung der reaktiven C-Atome nicht null werden, die Elektronen dort demnach immer noch schwach gebunden sein werden. Um diese Beziehungen exakt wiederzugeben, sind sowohl mehr Versuchsmaterial als auch die Berücksichtigung der relativen Stellung der reaktiven C-Atome in ihren verschiedenen Bindungen in den Ringsystemen notwendig.

Aber auch in der gegenwärtigen Form wird das Anellierungsverfahren in Leistungsfähigkeit und Genauigkeit von keinem der quantenmechanischen Näherungsverfahren erreicht. Ein großer Vorteil des Anellierungsverfahrens ist die geringe Anzahl der nur aus den Spektren und dem chemischen Verhalten abgeleiteten Formen. Bis auf seltene Ausnahmen sind zur vollständigen Berechnung der Spektren und des chemischen Verhaltens nur zwei Formen nötig. Hingegen benötigen die quantenmechanischen Näherungsverfahren so viel Strukturen, daß sie in komplizierteren Fällen praktisch nicht mehr durchführbar sind. Die dadurch erzwungenen Vereinfachungen und Vernachlässigungen sind in ihren Auswirkungen kaum zu übersehen. Wie groß hier die Unsicherheit ist, zeigt sich darin, daß einige Strukturen (z. B. Dewar-Formen „excited structures“) bei den Berechnungen von einigen Autoren außer acht gelassen werden, während ihnen von anderen eine besondere Bedeutung beigelegt wird.

Im folgenden werden die Darstellung der Kohlenwasserstoffe der Peropyrenreihe und ihre Absorptionsspektren, hier auch mit den *o*-Formen, näher beschrieben.



Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs werden 5 g *peri*-Naphthindenon (I) mit 5 g Zinkstaub, 5 g Natriumchlorid und 25 g Zinkchlorid unter Rühren verschmolzen. Man steigert die Temp. bis auf 290° innerhalb weniger Minuten. Die Schmelze wird mit verd. Salzsäure behandelt und der Rückstand nach gründlichem Waschen bei 1 mm im CO₂-Strom sublimiert. Dabei geht zuerst 1.8-Trimethylen-naphthalin (II) über. Aus verd. Eisessig oder Methanol in Übereinstimmung mit der Literatur⁷⁾ farb-

⁷⁾ Fieser u. Hershberg, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1658 [1938].

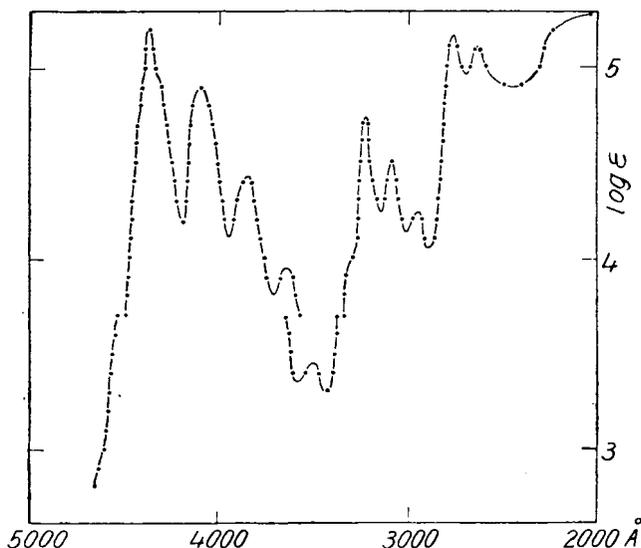
lose Blättchen, die bei 65° schmelzen und an der Luft allmählich braun werden.

Bei etwa 300° sublimiert das Peropyren in goldgelben Blättchen über. Nach der Krystallisation aus Xylol Schmp. 374—375⁹⁾; löslich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig blauer Farbe. Die Lösung in Xylol fluoresciert stark blau.

3.730 mg Sbst.: 13.020 mg CO₂, 1.570 mg H₂O.

C₂₆H₁₄ (326.37). Ber. C 95.68, H 4.32. Gef. C 95.26, H 4.71.

Das Absorptionsspektrum des Peropyrens ist in Abbild. 2 wiedergegeben. In der Richtung vom Sichtbaren ausgehend bemerkt man zuerst die *perop*-Bande bei 4435 Å, der noch drei Teilbanden (Kernschwingungsbanden)



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Peropyrens in Alkohol, unter $\log \epsilon = 3.7$ in Benzol. Lage der Banden in Alkohol in Å: 4365, 4100, 3860, 3660; 3235, 3090, 2950; 2770, 2640. Lage der Banden in Benzol in Å: 4435, 4155, 3920, 3710, 3520; 3260, 3120, 2990.

folgen. Die *perop*-Form des Peropyrens IVa ist mit Ordnungszahl 6 das Anfangsglied der *perop*-Reihe.

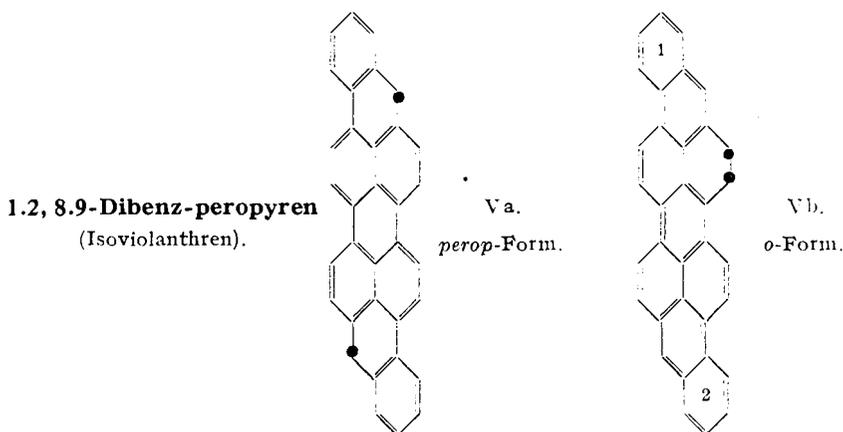
Sodann sieht man eine 3-fach aufgespaltene *o*- β -Bande (3260, 3120, 2990 Å in Benzol). Aus dem Mittel von 3120 Å errechnet sich nach $K_o = \sqrt{R_{o\beta} \times \lambda}$ (worin $R_o = 3211600 \text{ cm}^{-1}$ für Benzol als Lösungsmittel) die Ordnungszahl der *o*-Form IVc zu $K_o = 10.010$. In der bekannten Weise⁹⁾ berechnet sich direkt aus der Formel IVc: Für die Ringe 1, 2, 3 und 4 die Ordnungszahl $8 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$, Ring 5 gibt einen Zuwachs von $\frac{1}{4}$. Neu ist die Wirkung der Ringe 6 und 7. Da die Ringe 1, 2, 3, 4, 5 zusammen $9\frac{3}{4}$ KE (Ordnungszahleneinheiten) ergeben, so bleiben für die Ringe 6 und 7 noch $\frac{1}{4}$ KE bis zu der gefundenen Ordnungszahl von rund 10. Diese beiden Ringe

⁹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

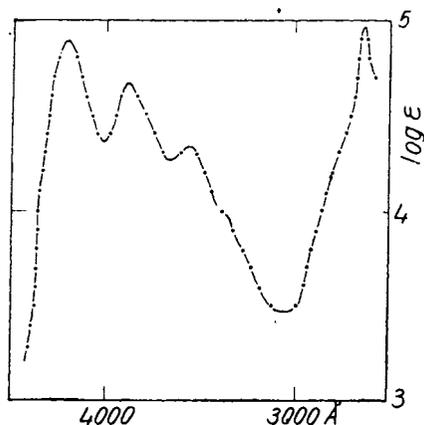
⁹⁾ E. Clar, B. **73**, 82, 599 [1940].

wirken demnach jeder mit $\frac{1}{8}$, oder was wahrscheinlicher, der Ring 7, wie beim Übergang der *o*-Form des Phenanthrens zum Pyren¹⁰⁾, mit $\frac{1}{4}$ und der Ring 6 mit 0 KE.

Die Banden bei 2770 und 2640 Å gehören einer vorläufig nicht näher gekennzeichneten, zweiten *o*-Form an und sind $\alpha\beta$ -Banden.



Das dunkelrote 1,2,8,9-Dibenz-peropyren wurde mittels der Zinkstaubschmelze aus Isoviolanthron gewonnen¹¹⁾. Sein Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen liegt bei 510°.



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des 1,2,8,9-Dibenz-peropyrens in 1-Methyl-naphthalin. Lage der Banden in Å: 5230, 4880, 4590; 3640. Lage der okular gemessenen Banden in Benzol in Å: 5150, 4800, 4570.

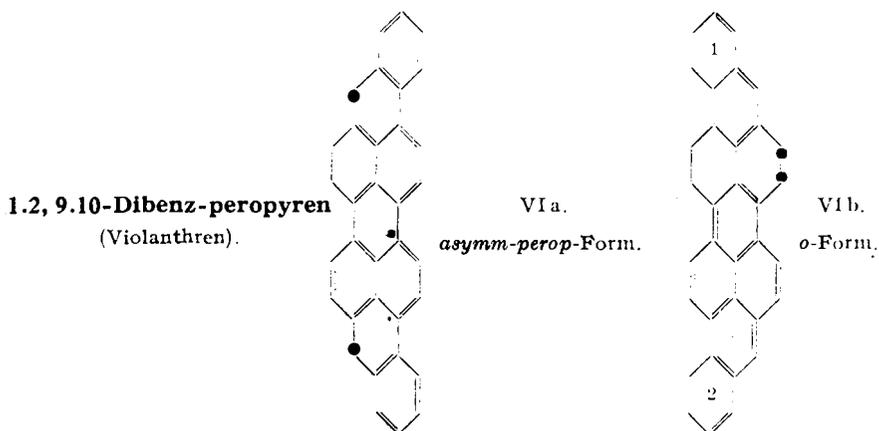
Die Absorptionskurve des 1,2,8,9-Dibenz-peropyrens kann wegen seiner sehr geringen Löslichkeit nur in 1-Methyl-naphthalin aufgenommen werden. Die Maxima im Sichtbaren konnten auch mit der äußerst verdünnten Lösung

¹⁰⁾ E. Clar, B. **73**, 603 [1940].

¹¹⁾ E. Clar, B. **72**, 1648 [1939].

in Benzol eben noch beobachtet werden. Die *perop*-Form Va drückt sich, wie oben angegeben, in der Bande bei 5150 Å aus, der drei Kernschwingungsbanden folgen. Die Ordnungszahl in der Peropyrenreihe ist 6.465 statt 6.5 nach der Berechnung.

Die *o*-Form Vb wird durch eine *o*-Bande bei 3640 Å bestimmt. Dieser Wert ist zur Umrechnung von 1-Methyl-naphthalin auf Benzol als Lösungsmittel nach sonstigen Erfahrungen um rund 1% auf 3604 Å zu vermindern. Daraus errechnet sich die Ordnungszahl in der *o*-Reihe zu $K_o = 10.758$. Nach den bisherigen Erfahrungen¹²⁾ sollte für den maximal wirkenden, in der *o*-Form linearen Ring 1 ein Zuwachs von 0.5 KE und für den angularen Ring 2 ein Zuwachs von 0.25 KE erwartet werden. Das ergibt, von der *o*-Form des Peropyrens IVc mit $K_o = 10$ beginnend, die berechnete Ordnungszahl für 1,2,8,9-Dibenz-peropyren $K_o = 10.75$. Der gefundene Wert von 10.758 steht damit in bester Übereinstimmung.



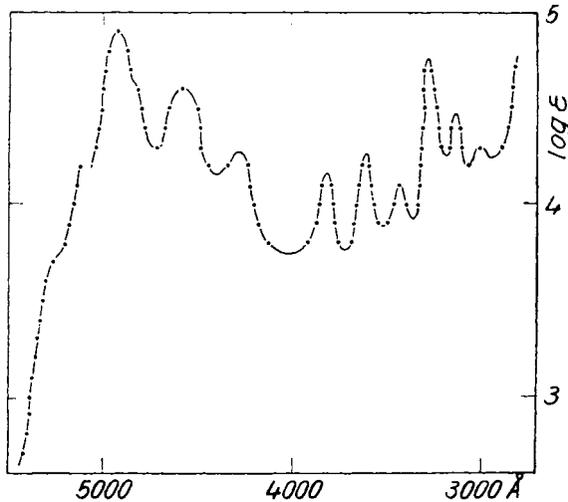
Der ebenfalls mit der Zinkstaubschmelze¹³⁾ aus Violanthron erhaltliche hellrote Kohlenwasserstoff schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 478°. Da er beträchtlich besser löslich ist als 1,2,8,9-Dibenz-peropyren, kann die Absorptionskurve zum größten Teil in Benzol aufgenommen werden.

Die 1. Bande bei 4920 Å mit den folgenden zwei Kernschwingungsbanden gehört, wie erwähnt, der *asymm-perop*-Form VIa zu, die nach den Erfahrungen bei den *symm-perop*-Formen die Ordnungszahl 6.5 haben muß.

Die *o*-Form VIb unterscheidet sich von der des Peropyrens wieder um den maximal wirkenden Ring 1 und den angularen Ring 2. Letzterer hat hier zwar eine andere Stellung als beim 1,2,8,9-Dibenz-peropyren (Vb), steht aber ebenfalls angular, so daß sich für die beiden isotopen *o*-Formen Vb und VIb, wie oben angegeben, die Ordnungszahl $K_o = 10.75$ berechnet. Wegen der geringeren Symmetrie der *o*-Form VIb ist die $o\beta$ -Bande 3-fach aufgespalten bei 3820, 3610 und 3430 Å. Aus dem Mittelwert von 3620 Å ergibt sich die Ordnungszahl für VIb zu $K_o = 10.782$ in bester Übereinstimmung mit dem berechneten Wert 10.75.

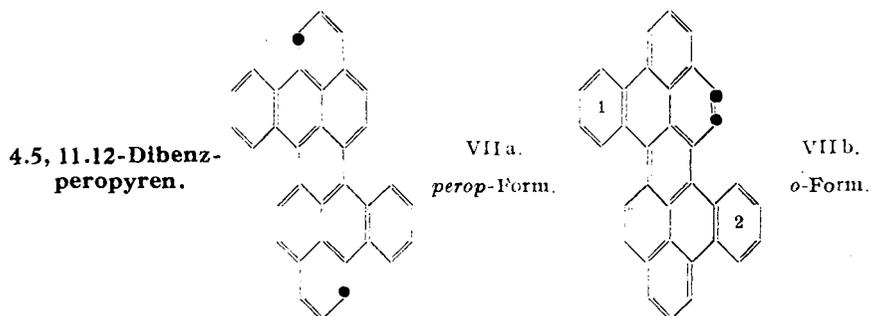
¹²⁾ E. Clar, B. **73**, 82, 600 [1940].

¹³⁾ E. Clar, B. **72**, 1648 [1939].



Abbild. 4. Absorptionskurve des 1.2,9.10-Dibenz-peropyrens in Benzol, der absteigende Ast im Sichtbaren unter $\log \epsilon = 4.2$ in 1-Methyl-naphthalin. Lage der Banden in Benzol in Å: 4920, 4580, 4280; 3820, 3610, 3430; 3275, 3040, 3000. Lage der Banden in 1-Methyl-naphthalin in Å: 4980, 4640, 4340.

Die Banden ab 3275 Å kommen wieder einer noch nicht näher gekennzeichneten *o'*-Form zweiter Ordnung zu.

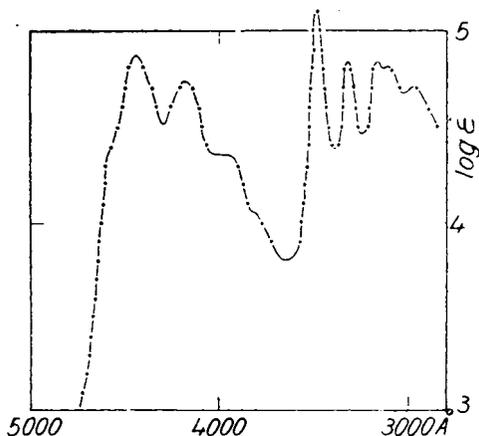


Dieser goldgelbe Kohlenwasserstoff wurde nach E. Clar¹⁴⁾ dargestellt. Er schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 331—332°.

Die Wirkung der beiden zur *perop*-Form VII a angularen Ringe ist, ähnlich wie dies bei den Pyrenformen beobachtet werden konnte³⁾, nur sehr gering. Aus der Bande bei 4450 Å (ihr folgen zwei Kernschwingungsbanden) berechnet sich die Ordnungszahl $K_{\text{symm-perop}} = 6.010$. Auf jeden Ring entfallen damit nur 0.005 KF.

¹⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 621861 [1933] (Übertragen an die I. G. Farbenindustrie A.-G., C. 1936 II, 3601). Der Synthese nach ist auch die Bildung von 4,5,6,7-Dibenz-peropyren nicht ausgeschlossen. Die Ordnungszahlen dürften aber bei beiden Kohlenwasserstoffen kaum verschieden sein.

Auch in der *o*-Form VIIb ist der Einfluß der beiden Ringe 1 und 2 gering. Aus dem Mittel der aufgespaltenen $\sigma\beta$ -Banden bei 3480 und 3320 Å ergibt



Abbild. 5. Absorptionsspektrum des 4.5.11.12-Dibenz-peropyrens in Benzol. Lage der Banden in Å: 4450, 4180, 3980; 3480, 3320; 3165, 3110, 2960.

sich die Ordnungszahl $K_o = 10.450$. Nimmt man für beide Ringe den gleichen Einfluß an, so entfällt auf jeden Ring ein Zuwachs gegenüber Peropyren von rund $\frac{1}{4}$ KE, wie er sonst bei anderen angularen Anellierungen gefunden wird¹⁵⁾. Die weiteren Banden bei 3165, 3110 und 2960 Å sollen auch hier, da sie offenbar *o'*-Formen zweiter Ordnung zugehören, vorläufig nicht näher beschrieben werden.

69. Viktor Bruckner und Gábor von Fodor: Über eine neue Synthese des α -[3.4-Dioxy-phenyl]- β -amino-propanols.

[Aus d. Organ. u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Szeged, Ungarn.]
(Eingegangen am 23. November 1942.)

Vor einigen Jahren konnte der eine von uns¹⁾ zeigen, daß sich propenylhaltige Phenoläther (I; Ar = 3.4-Methylenedioxy-phenyl-, 3.4-Dimethoxy-phenyl-, 4-Methoxy-phenyl- u. a.) durch acetylierende Zersetzung ihrer ψ -Nitrosite (II) leicht und in guter Ausbeute in α -arylierte β -Nitro-propanol-acetate (III) überführen lassen, deren elektrolitische Reduktion in salzsaurem Medium von den Versuchsbedingungen abhängig entweder Hydroxylamino- (IV) oder Aminoderivate (VI) liefert. Werden diese Verbindungen aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt — bei ihrer Isolierung war dies stets der Fall —, so erfolgt sofort eine durch Mineralsäureeinwirkung wieder rückgängig werdende $O \rightarrow N$ -Acetyl-Wanderung (IV \rightarrow V; VI \rightarrow VII), die zur Entstehung der recht beständigen, gut kristallisierenden *N*-Acetyl-Derivate (V, VII) führt. Während die Aminoderivate (VII) zur Synthese von spasmolytisch wirksamen Isochinolinbasen herangezogen werden konnten²⁾, gelang es, aus den Hydroxylaminderivaten (V) eine Reihe von *N*-arylierten bzw. aralkylierten Ephedrinabkömmlingen darzustellen³⁾.

¹⁵⁾ E. Clar, B. **73**, 600 [1940].

¹⁾ V. Bruckner, A. **518**, 225 [1935]; V. Bruckner u. A. Krámlí, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 287 [1935], **148**, 117 [1937].

²⁾ V. Bruckner u. A. Krámlí, Journ. prakt. Chem. [2] **145**, 291 [1936]; V. Bruckner u. G. v. Fodor, B. **71**, 541 [1938].

³⁾ V. Bruckner u. A. Krámlí, Arch. Pharmaz. **1935**, 372.