

88. Erich Clar: Höhere Benzologe des Benzanthrens und das 1.12,2.3-Dibenz-perylen (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLVII. Mitteil.).

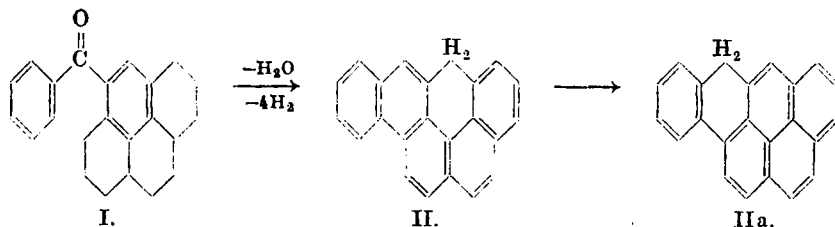
(Eingegangen am 14. Juli 1947.)

Dekahydropyren wird mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid kondensiert und das Benzoyl-Derivat unter gleichzeitiger Wasserabspaltung mit Kupfer dehydriert. Das entstandene 2.3-Benz-naphtho-(2'.7':1.8)-anthren läßt sich mit Maleinsäureanhydrid in ein Bernstein säure-Derivat überführen, das bei der Verschmelzung mit Natriumchlorid-Zinkchlorid 1.12,2.3-Dibenz-perylen liefert.

Das bekannte 2.3-Benzoylen-pyren gibt bei der Zinkstaubschmelze 2.3-Benzylen-pyren, dessen Absorptionspektrum dem des Kondensationsproduktes aus Benzophenonchlorid, Pyren und Aluminiumchlorid sehr nahe steht. Es wird ferner die Darstellung von 3-Benzylpyren und α,β -Diphenyl- α,β -dipyrenyl-(3.3')-äthan beschrieben.

Unter den kondensierten Kohlenwasserstoffen aus sechsgliedrigen Ringen nehmen die mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen insofern eine Sonderstellung ein, als sie nicht rein aromatisch sein können, sondern ein C-Atom mit 2 H-Atomen verbunden sein muß. Man kann sie daher als „Halbaromaten“ und ihre Keto-Derivate als „Halbchinone“ bezeichnen. Die letztgenannten stehen den Chinonen näher als den aromatischen Keto-Verbindungen von der Art des Fluorenon¹⁾.

Die Benzologen dieser Halbaromaten werden vom Benzanthren abgeleitet, obwohl es zweckmäßiger wäre, bei ihren Benennungen vom Anfangsglied der Reihe, dem Perinaphthinden, auszugehen, das erst neuerdings von G. Lock und G. Gergely²⁾ aus dem lange bekannten Perinaphthindenon dargestellt worden ist. Die chemische Reaktivität der Halbaromaten oder Benzanthrene kommt nicht wie bei den Aromaten, z.B. den Acenen, von einer mehr oder weniger reaktiven C-C-Bindung, sondern von der großen Beweglichkeit der H-Atome in der Methylengruppe. Obwohl sich diese im sichtbaren oder langwelligeren Ultraviolett nicht unmittelbar zu erkennen gibt, läßt sich doch mit dem Absorptionsspektrum und seiner Analyse nach dem Anellierungsverfahren ihr Sitz genau bestimmen. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil insbesondere bei den höheren Benzologen mehrere Möglichkeiten für die Stellung der CH₂-Gruppe vorhanden sind. In der vorliegenden Abhandlung werden nun die bereits in einer früheren Arbeit³⁾ begonnenen Synthesen benzologer Benzanthrene fortgesetzt.



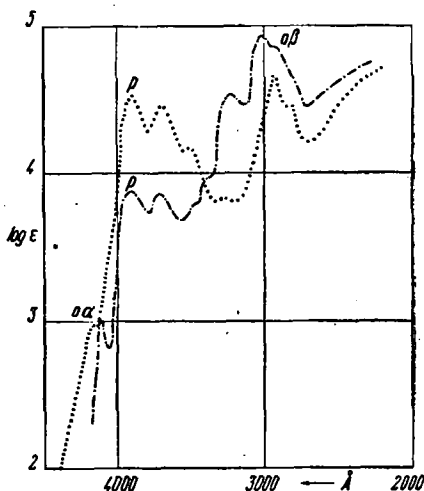
¹⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 287.

²⁾ B. 77, 461 [1944]. ³⁾ E. Clar, B. 76, 609 [1943].

Ähnlich wie mit Phthalsäureanhydrid⁴⁾ kondensiert sich Dekahydropyren⁵⁾ in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzoylchlorid. Mit dem entstandenen 1-Benzoyl-dekahydropyren (I) wurden nach der früheren Arbeitsweise³⁾ weitere Synthesen ausgeführt.

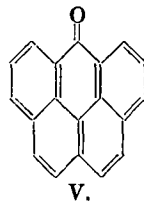
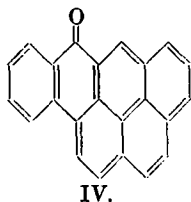
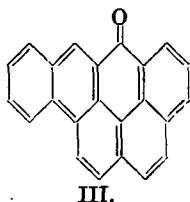
So ergibt das 1-Benzoyl-dekahydropyren (I) beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 400° unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff in guter Ausbeute das bisher unbekannte 2.3-Benz-naphtho-(2'.7' : 1.8)-anthren (II), einen in blaßgelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff. Über den Sitz der reaktiven Methylengruppe im Molekül erlaubt erst das Absorptionsspektrum nähere Aussagen. Dieses ist in der Abbild. 1 wiedergegeben und gehört dem Typus nach in die Gruppe des Chrysens und Picens. Damit wird die noch mögliche Formulierung nach IIa, die ein Pyren-Derivat darstellt, weniger wahrscheinlich.

Die *p*-Banden (3900 Å) sind im Vergleich zu Chrysen weit nach Rot verschoben, ähnlich wie beim Übergang vom Naphthalin zum Benzanthren³⁾. Hingegen ist das bei der *αα*-Bande (4110 Å) nur im geringen Maße der Fall; daher werden die *αα*-Banden durch die intensiveren *p*-Banden bis auf die eine überlagert. Die *αβ*-Bande bei 3005 Å ist im Typus nicht verändert. Wegen der eigenartigen Bindungsverhältnisse in den Benzanthrenen sei von einer Zuordnung der Bandengruppen zu besonderen Formen vorläufig Abstand genommen, da der Sitz der Methylengruppe auch ohnedies bestimmt werden kann.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des 2.3-Benz-naphtho-(2'.7' : 1.8)-anthrens in Alkohol — — —; Lage der Banden in Å: 4110; 3900, 3690, 3510, 3400; 3240; 3005. Absorptionsspektrum des Dinatrium-Salzes der 2.3-Benz-naphtho-(2'.7' : 1.8)-anthrenyl-(10)-bernsteinsäure in Wasser.....; Lage der Banden in Å: 4120, 3900, 3685, 3500, 3270; 2930, 2810.

Wird das 2.3-Benz-naphtho-(2'.7' : 1.8)-anthren in siedendem Eisessig mit Selenioxyd oxydiert, so erhält man ein orangefarbenes Benzanthron-Derivat,

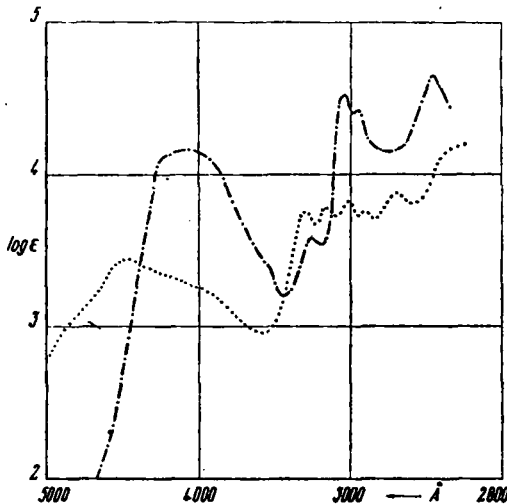


dem nach dem festgestellten Sitz der Methylengruppe in II die Formel III zukommen sollte. Der wenig scharfe Schmelzpunkt und die geringe Neigung

⁴⁾ E. Clar, unveröffentlicht.

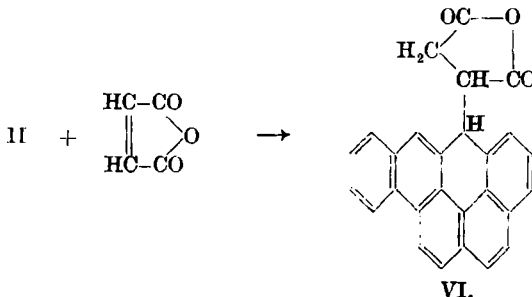
⁵⁾ Die Hydrierung des Pyrens wurde durch freundliche Vermittlung von Hrn. Dir. Henrich in dankenswerter Weise von den Deutschen Hydrierwerken in Rodleben ausgeführt.

zur Ausbildung schöner Krystalle läßt aber die Vermutung aufkommen, daß dem Oxydationsprodukt auch etwas von IV beigemischt sein könnte. Das zur Beurteilung herangezogene Absorptionsspektrum in der Abbild. 2 schließt diese Möglichkeit nicht aus, denn es ist im Vergleich zu dem Naphtho-(2'.7': 1.8)-anthron(V)⁶⁾ besonders im mittleren Ultraviolett bandenreicher, wenn auch eine oberflächliche Ähnlichkeit besteht, die allerdings sonst in ähnlichen Fällen bei Benzologen des Benzanthrens viel größer ist³⁾.



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des 2,3-Benz-naphtho-(2'.7': 1.8)-anthrons in Alkohol---; Lage der Banden in Å: 4460, 3300, 3170, 3020, 2990, 2770. Absorptionsspektrum des Naphtho-(2'.7': 1.8)-anthrons in Alkohol.....; Lage der Banden in Å: 4060; 3270; 3050, 2950, 2470.

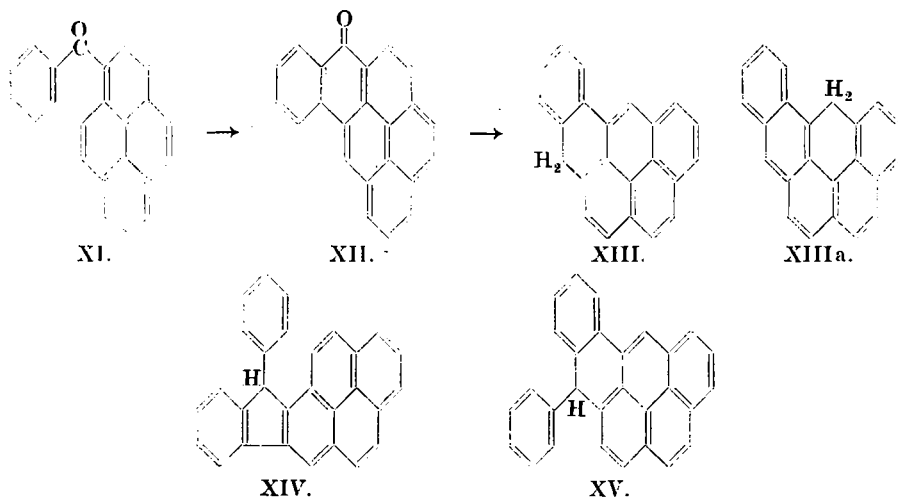
2,3-Benz-naphtho-(2'.7': 1.8)-anthren(II) zeigt auch noch andere Eigenschaften eines Benzanthren-Derivats. So läßt es sich wie Benzanthren mit



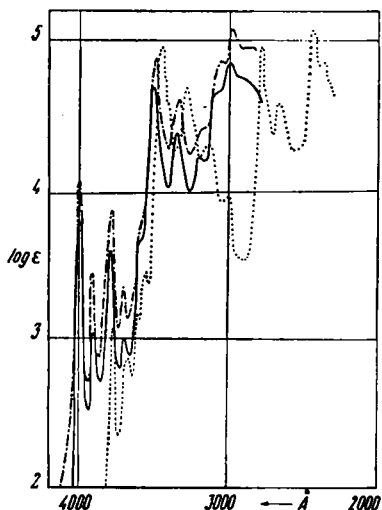
Maleinsäureanhydrid kondensieren³⁾. Die Reaktion, die merklich leichter erfolgt als beim Benzanthren³⁾ findet auch hier unter Wasserstoffverschiebung

⁶⁾ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Strceck, A. 581, 155 [1937]; R. Scholl u. K. Meyer, B. 69, 156 [1936].

Dieses wird nach H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck⁹⁾ in der Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze zum 2.3-Benzoylen-pyren (XII) kondensiert, welches durch die Zinkstaubschmelze leicht in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt werden kann.



Nach dem in der Abbild. 4 wiedergegebenen Absorptionsspektrum kann dieser Kohlenwasserstoff nur die Formel XIII eines Pyren-Derivates haben.



Abbild. 4. Absorptionsspektrum des 2.3-Benzyl-pyrens (XIII) in Benzol ·····; Lage der Banden in Å: 3990, 3905, 3780, 3700; 3490, 3330, 3170, 3060, 2960. Absorptionsspektrum des 3-Benzyl-pyrens in Alkohol ·····; Lage der Banden in Å: 3760, 3660, 3600, 3550; 3430, 3270, 3130, 3005, 2765, 2655; 2440, 2350. Absorptionsspektrum des 2-Phenyl-3.4-benz-naphtho-(2'7':1.8)-anthrens in Benzol - - - -; Lage der Banden in Å: 3990, 3910, 2780, 3700; 3500, 3340, 3200; 3080, 2980.

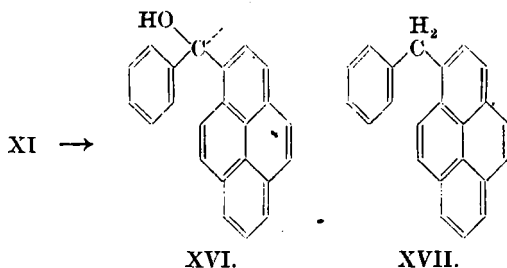
⁹⁾ A. 531, 111 [1937].

Die Konstitution eines Anthracen-Derivates nach der Formel XIIIa ist ausgeschlossen, da die Absorption vollständig der eines einfachen Pyren-Derivates, etwa der des nachstehend beschriebenen 3-Benzyl-pyrens, entspricht. Die beiden Absorptionskurven unterscheiden sich noch weniger als die des 1-Benzyl-naphthalins und des Benzanthrens¹⁰⁾ voneinander.

Die Abbild. 4 enthält noch die Absorptionskurve eines Kohlenwasserstoffs, der in einer früheren Mitteilung¹¹⁾ durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Pyren in Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen wurde und dem dort auf Grund einer analog verlaufenden Reaktion mit Naphthalin¹²⁾ an Stelle von Pyren die Konstitution des Fluoren-Derivates XIV zugeschrieben wurde. Da sich aber seine Absorptionskurve mit der des 2.3-Benzyl-pyrens (XIII) fast deckt, besteht kein Zweifel, daß ihm die isomere Formel XV eines 2-Phenyl-Derivates von XIII zukommt.

Das 2.3-Benzyl-pyren (XIII) gibt mit Pikrinsäure in Benzol ein rotes Pikrat. Beim Kochen mit Maleinsäureanhydrid in Xylol reagiert es zum Unterschied von seinem Isomeren auch nach einigen Stunden nur wenig. Die kleine Menge des Adduktes konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Das oben erwähnte 3-Benzyl-pyren (XVII) konnte durch Reduktion von 3-Benzoyl-pyren (XI) mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen werden. Dabei ist die Bildung einer tiefroten Zwischenstufe zu beobachten, in der man wohl ein dissoziiertes Pinakol, das Radikal XVI, vermuten darf. Durch seine weitere Reduktion bildet sich neben einem schwerlöslichen Kohlenwasserstoff, der Analyse nach dem α,β -Diphenyl- α,β -dipyrenyl-(3.3')-äthan, dem reduzierten Dimolekularen von XVI, das 3-Benzyl-pyren (XVII).



Beschreibung der Versuche.

1-Benzoyl-dekahydropyren (I): 102 g Dekahydropyren und 70 g Benzoylchlorid in 300 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Kühlung mit 70 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die unter rascher Chlorwasserstoff-Entwicklung gebildete orangefarbene Doppelverbindung wird noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt und dann mit verd. Salzsäure zerlegt. Man treibt den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf ab und kocht den Rückstand mit verd. Natronlauge aus. Das Keton, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wird, um es aschefrei zu erhalten, in Xylol gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und eingedampft. Das als blaßgelbes Harz erstarrende Keton wird in dieser Form für die folgende Kondensation verwendet.

2.3-Benz-naphtho-(2'.7':1.8)-anthren (II): Das vorstehend beschriebene Benzoyl-dekahydropyren wird mit 10 g Kupferpulver unter Luftabschluß 3 Stdn. auf 400–410° erhitzt. Dabei findet die Abspaltung von Wasser und Wasserstoff statt, während 41 g öliges Destillat und Wasser sich in der Vorlage sammeln. Nach der angegebenen

¹⁰⁾ E. Clar u. Fr. Furnari, B. 65, 1421 [1932].

¹¹⁾ E. Clar, B. 69, 1680 [1936].

¹²⁾ E. Clar, B. 63, 512 [1930].

Zeit läßt man etwas erkalten und erhält durch Destillation des Rückstands bei 1 Torr 78 g krystallin erstarrendes orangefarbenes Destillat. Es wird zunächst durch Verreiben mit Äther und dann durch Krystallisation aus Xylol gereinigt. Feine, lange, blaßgelbe Nadeln, die im evak. Röhren bei 181–182° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangebraun mit stark grüner Fluoreszenz lösen. Die Lösungen in Xylol oder Benzol zeigen eine kräftig blaue Fluoreszenz.

$C_{23}H_{14}$ (290.3) Ber. C 95.14 H 4.86 Gef. C 94.63 H 5.22.

Der Kohlenwasserstoff gibt in siedendem Benzol mit überschüss. Pikrinsäure ein in graubraunen, dünnen Nadeln krystallisierendes Pikrat, das im evak. Röhren bei 182° (unkorr.) unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt.

$C_{22}H_{17}O_7N_3$ (519.5) Ber. N 8.09 Gef. N 7.08.

Dem zu niedrigen Stickstoff-Wert nach wird es anscheinend schon beim Auswaschen mit Benzol teilweise zersetzt.

2.3-Benz-naphtho-(2'.7':1.8)-anthrenyl-(10)-bernsteinsäureanhydrid(VI): 5 g 2.3-Benz-naphtho-(2'.7':1.8)-anthren (II) und 5 g Maleinsäureanhydrid werden in 50 ccm Xylol 5 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten setzt man verd. Natronlauge zu und treibt das Xylol mit Wasserdampf ab. 1 g nicht umgesetzter Kohlenwasserstoff wird von der alkal. Lösung abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt man das Bernsteinsäure-Derivat heiß mit Salzsäure. Es wird nach dem Trocknen (6 g) wiederholt aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und bildet als Anhydrid kleine blaßgelbe Krystalle, die im evak. Röhren bei 235–238° (unkorr.) unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann braun lösen.

$C_{27}H_{16}O_3$ (388.4) Ber. C 83.49 H 4.15 Gef. C 83.39, 83.24 H 4.69, 4.66.

2.3-Benz-naphtho-(2'.7':1.8)-anthron-(10) (III): 4 g 2.3-Benz-naphtho-(2'.7':1.8)-anthren (II) werden in 150 ccm Eisessig suspendiert und mit 4 g Seleniger Säure versetzt. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stde., filtriert und fällt heiß mit wenig Wasser. Die orangefarbenen Krystalle werden im Kohlendioxid-Strom bei 1 Torr sublimiert, wobei sich noch eine Spur leichter flüchtiges Selen abtrennen läßt. Das Sublimat wird noch wiederholt aus Xylol umkrystallisiert und bildet dann kleine orangefarbene Krystalle, die nach Sintern bei 249° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure olivgrün ohne Fluoreszenz lösen. Die Lösung in Xylol zeigt eine stark grüne Fluoreszenz.

$C_{23}H_{12}O$ (304.3) Ber. C 90.77 H 3.98 Gef. C 89.84, 89.73 H 4.64, 4.41.

1.12.2.3-Dibenz-perylen (VIII): 4 g des Bernsteinsäure-Derivates VII, 5 g Natriumchlorid und 25 g Zinkchlorid werden zusammen geschmolzen und unter Rühren auf 320° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verd. Salzsäure, wäscht, filtriert und sublimiert im Vakuum. Zum Erreichen des höchsten Schmelzpunkts und bis zum Verschwinden der dem Kohlenwasserstoff nicht zukommenden langwelligen Banden (s. o.) sind etwa 8–10 Krystallisationen aus Xylol erforderlich. Blaßgelbe Blättchen oder zu Büscheln vereinigte flache Nadeln, die im evak. Röhren bei 288° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann gelbgrün lösen. Die Lösungen in Xylol zeigen eine stark blaue Fluoreszenz.

$C_{26}H_{14}$ (326.4) Ber. C 95.67 H 4.33 Gef. C 95.49 H 4.60.

2.3-Benzyl-pyren (XIII): 35 g 2.3-Benzoylen-pyren (XII), hergestellt nach Vollmann, Becker, Corell u. Streeck⁹⁾, 35 g Natriumchlorid, 50 g Zinkstaub und 150 g Zinkchlorid werden unter Rühren verschmolzen und innerhalb einiger Minuten auf 320° erhitzt. Die erkaltete Schmelze löst man mit dem überschüss. Zinkstaub in Salzsäure auf und destilliert den gewaschenen Rückstand i. Vak. im Säckelkolben. Das Destillat wird aus Xylol umkrystallisiert und bildet dann fast farblose Nadeln, die im evak. Röhren bei 230–231° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure grünblau lösen. Die Lösungen in organ. Lösungsmitteln zeigen eine blaue Fluoreszenz.

$C_{23}H_{14}$ (290.3) Ber. C 95.14 H 4.86 Gef. C 94.51 H 5.23.

Wird der Kohlenwasserstoff in siedendem Xylol mit überschüss. Maleinsäureanhydrid behandelt, so wird auch nach mehreren Stunden nur ein kleiner Teil umgesetzt. Das erhaltene alkalilösliche Produkt konnte wegen seiner geringen Menge nicht zur Krystallisation gebracht werden.

3-Benzyl-pyren (XVII) und α,β -Diphenyl- α,β -dipyrenyl-(3.3')-äthan: 60 g Benzoylpyren (XI) in 750 g Eisessig werden zum Sieden erhitzt und anteilweise mit 60 g Zinkstaub versetzt. Es tritt eine rote Zwischenstufe auf, die später einer blaßgelben Färbung weicht. Gegen Ende der Reduktion wird noch etwas verd. Salzsäure zugesetzt. Nachdem der größte Teil des Zinkstaubs gelöst ist, wird filtriert und mit wenig Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Reduktionsprodukt krystallisiert man mehrmals aus Xylol.

Kleine Krystalle, die im evak. Röhrchen bei 281–282° (unkorr.) schmelzen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich blau.

$C_{46}H_{30}$ (582.7) Ber. C 94.80 H 5.19 Gef. C 94.72 H 5.42.

Aus der Mutterlauge wird der leichter lösliche Teil mit Wasser vollständig ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Man destilliert ihn bei etwa 310–330°/1 Torr im Säbelkolben. Das Destillat wird mit Äther verrührt und das dabei zur Krystallisation gebrachte Reduktionsprodukt aus Alkohol umgelöst. Man erhält blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 92°, die sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann grünblau lösen.

$C_{23}H_{16}$ (292.4) Ber. C 94.48 H 5.52 Gef. C 94.40 H 5.58.

89. Richard Wegler und Albert Ballauf: Über die Reaktion der Nitrilgruppe mit Formaldehyd*).

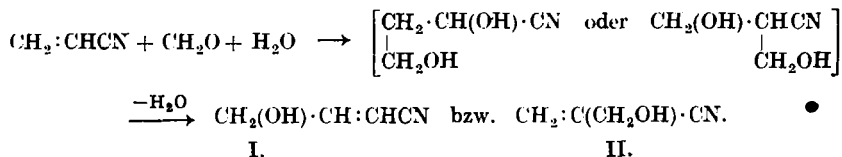
[Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.]

(Eingegangen am 14. April 1948.)

Nitrile lassen sich mit wasserfreiem Formaldehyd unter dem Einfluß stark saurer Kondensationsmittel in oft quantitativer Ausbeute in Perhydrotriazin-Derivate umwandeln. Die dem Nitril entsprechenden Carbonsäureamide sind mit allerdings wesentlich niedrigerer Ausbeute der gleichen Umsetzung fähig.

Bei systematischen Versuchen, die Prinssche Reaktion der Anlagerung von Formaldehyd an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auch auf Acrylnitril auszudehnen, wurde eine in spießförmigen Krystallen anfallende Verbindung C_4H_5ON isoliert. Es gelang, durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen diese Verbindung in einer Ausbeute von 65–85%, je nach der Größe des Reaktionsansatzes, zu gewinnen. Die besten Ausbeuten wurden mit konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid, also unter weitestgehendem Ausschluß von Wasser, erhalten. Die aus Wasser umkrystallisierte Verbindung zeigte aber stets unscharfe Schmelzpunkte und schon ab etwa 100° deutliche Zersetzungerscheinungen.

Wir nahmen zuerst eine Addition des Formaldehyds an die Doppelbindung in üblicher Weise an und erklärten uns die Bildung der Verbindung C_4H_5ON durch nachträgliche Wasserabspaltung.



Eine Verbindung der Formel I und besonders der Formel II könnte sich beim Erhitzen polymerisieren und so einen unscharfen Schmelzpunkt bedin-

*) Anm. b. d. Korrektur am 6. 11. 48: In der Zeit zwischen Einsendung und Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Mitteilung von M. A. Gradsten und M. W. Pollock (Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3079 [1948]), die mit unserer Veröffentlichung weitestgehend identisch ist. Die Autoren geben an, daß ihnen die unserer Arbeit zugrundeliegende Dtsch. Reichs-Pat.-Anm. J. 71855 (1942) erst auf Grund eines Berichtes (Report F. TS-3466-RE, S. 636, Air Material Command Juni 1947) nach Fertigstellung ihrer Arbeit zur Kenntnis gelangt sei; die in der amerikanischen Arbeit veröffentlichten Beispiele sind schon in unserer Patentanmeldung beschrieben.