

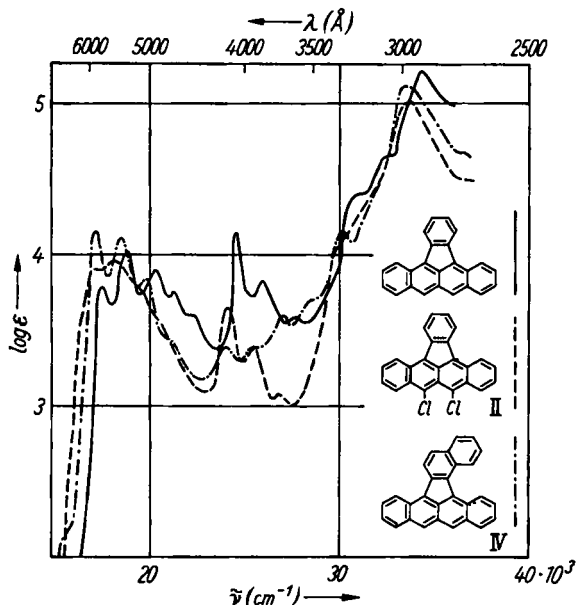
400. Karl F. Lang und Ernst-August Theiling: Höhere Benzologe des Fluoranthens

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke in Castrop-Rauxel]

(Eingegangen am 12. September 1956)

Tetrachlortetracen-dichlorid (I) liefert bei der Friedel-Craftschen Reaktion mit Benzol Dichlor-dibenzfluoranthen (II) neben Diphenylen-tetracen (III), mit Naphthalin in ähnlicher Weise Tribenzfluoranthen (IV) und einen Kohlenwasserstoff der Formel VI oder VII.

Tetrachlortetracen-dichlorid (I) kann nach E. Clar und Ch. Marschalk¹⁾ leicht durch Chlorieren des Tetracens erhalten werden. Da dem einen der zentralen Ringe der aromatische Charakter fehlt, ist das Chlor leicht beweglich und kann zur Friedel-Craftschen Reaktion verwendet werden. Erhitzt man I einige Minuten mit Benzol und Aluminiumchlorid, so erhält man das schwerlösliche blaue, bereits durch C. H. Dufraisse und R. Girard synthetisierte



Abbild. 1. Absorptionsspektren in Benzol

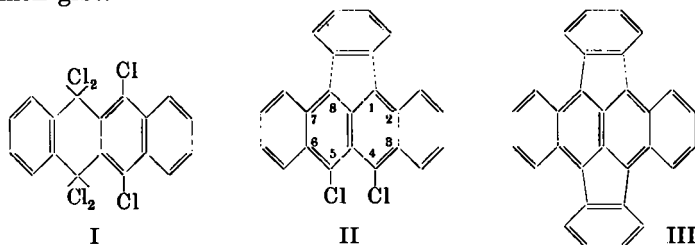
2,3;6,7-Dibenzfluoranthen (—) (Maxima der Banden in Å und cm^{-1} mit $\log \epsilon$ in Klammern): 5710, 17520 (3.78), 5330, 18760 (4.01), 4940, 20240 (3.90), 4700, 21280 (3.75); 4080, 24510 (4.14), 3850, 25970 (3.82), 3620, 27630 (3.58); 3240, 30860 (4.40), 3090, 32360 (4.64); 2920, 34240 (5.21).

4,5-Dichlor-2,3;6,7-dibenzfluoranthen (II): 5850, 17090 (3.91), 5500, 18180 (3.96); 4150, 24090 (3.65), 3925, 25470 (3.37), 3725, 26840 (3.07); 2980, 33550 (5.01).

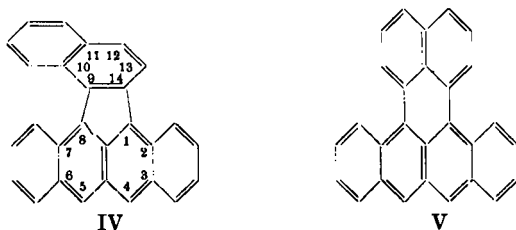
2,3;6,7;10.11-Tribenzfluoranthen (IV): 5850, 17090 (4.15), 5400, 18520 (4.11), 5050, 19800 (3.83); 4175, 23950 (3.41), 3925, 25470 (3.40), 3710, 26960 (3.59), 3325, 30070 (4.15); 2980, 33550 (5.12).

¹⁾ Bull. Soc. chim. France 1950, 441.

Di-*o*-phenylen-tetracen (III)²). Daneben werden beträchtliche Mengen des rotviolettlichen Dichlor-dibenzfluoranthens (II) erhalten. Bei dessen chromatographischer Reinigung beobachtet man außerdem im Vorlauf noch Tetracen und 5.11-Dichlor-tetracen, ferner noch eine geringe Menge des von E. Clar und D. G. Stewart³) beschriebenen Dibenzfluoranthens. Benzol und Aluminiumchlorid können demnach enthalogenierend wirken. Die Absorptionsspektren des Dichlor-dibenzfluoranthens (II) und des Dibenzfluoranthens³) (Abbild. 1) lassen ohne weiteres die Verwandtschaft der beiden Verbindungen erkennen; man kann darüber hinaus noch den von Clar und Marschalk¹) aufgefundenen und hier durch die beiden Chloratome bewirkten *peri*-Effekt feststellen, der sich in einem teilweisen Verlust der Feinstruktur der langwelligen Banden zu erkennen gibt.



Wird I in ähnlicher Weise mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Benzol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht, so läßt sich das Reaktionsprodukt wiederum in einen schwerlöslichen, hier blaugrünen Anteil, und einen violett-roten trennen. Der leichter lösliche Anteil gibt beim Chromatographieren einen rotviolettlichen Kohlenwasserstoff, der identisch ist mit dem von E. Clar und W. Willicks⁴) synthetisierten 2.3;6.7;10.11-Tribenzfluoranthene (IV). Das Chromatogramm liefert daneben wiederum Tetracen und Dichlortetracen. Dagegen konnte das 2.3;6.7-Dibenzperylen (V)⁴), das ebenfalls hätte entstehen



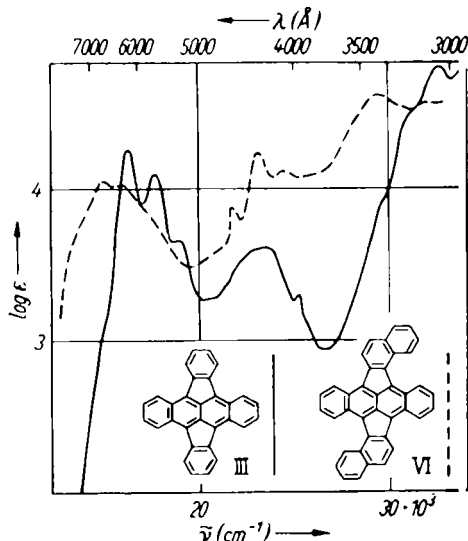
können, nicht aufgefunden werden. Dies ist bemerkenswert, da α -Naphthyl-tetracen sowohl IV als auch V liefert⁴). Offenbar reagiert das Tetrachlor-tetracen-dichlorid ähnlich wie Benzophenonchlorid mit Naphthalin, welches ebenfalls nur zur Bildung von fünfgliedrigen Ringen, hier Benzofluorenderivaten⁵) führt. Das Absorptionsspektrum des Tribenzfluoranthens (Abbild. 1) zeigt Verwandtschaft zu dem des Dibenzfluoranthens.

²) Bull. Soc. chim. France (5) 1, 1359 [1934]. ³) J. chem. Soc. [London] 1952, 4783.

⁴) Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁵) E. Clar, Ber. deutsch. chem. Ges. 63, 513 [1930].

Der schwerlösliche Anteil aus dem Reaktionsgemisch von I und Naphthalin gibt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylnaphthalin einen blaugrünen Kohlenwasserstoff. Sein Absorptionsspektrum ist neben dem des Di-*o*-phenylen-tetracens (III) in Abbild. 2 dargestellt. Während der Übergang vom

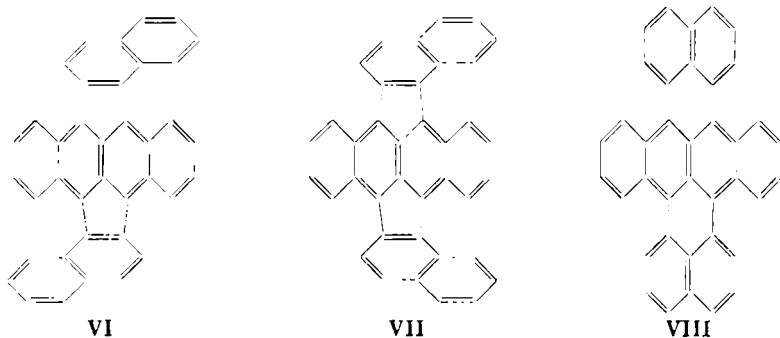


Abbild. 2. Absorptionsspektren

5.6;11.12-Di-*o*-phenylen-tetracen (III) in Benzol (Maxima der Banden in \AA und cm^{-1} mit $\log \epsilon$ in Klammern): 6100, 16390 (4.24), 5660, 17670 (4.08), 5280, 18340 (3.66); 4225, 23670 (3.61), 3975, 25150 (3.29); 3060, 32670 (4.79).

5.6;11.12-Di-[1.2-naphthylen]-tetracen (VI oder VII) in Trichlorbenzol: 6700, 14930 (4.04); 4600, 21740 (3.87), 4325, 23120 (4.21), 4100, 24390 (4.10); 3400, 29410 (4.60).

Dibenzfluoranthen zum Tribenzfluoranthen (IV) (Abbild. 1) keinen Verlust der Feinstruktur in der langwelligen Absorption mit sich bringt, ist der Über-



gang von III zu seinem Dibenzderivat VI oder VII mit dem Verlust der Feinstruktur verbunden. Da hierfür kein Grund zu erkennen ist, muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß der schwerlösliche, blaugrüne Kohlen-

wasserstoff aus einer Mischung von VI und VII bestehen könnte. Ein Ringschluß zum Dibenzterrylen VIII kann ausgeschlossen werden, da dieser von E. Clar und W. Willicks⁶⁾ dargestellte Kohlenwasserstoff mit dem hier erhaltenen nicht identisch ist. Außerdem wäre ein Ringschluß zu sechsgliedrigen Ringen nach der alleinigen Bildung von IV sehr unwahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche

Kondensation mit Benzol: Die Suspension von 20 g Tetrachlortetracendichlorid (I) in 500 ccm Benzol wird mit 20 g Aluminiumchlorid 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Man zerlegt mit Eis und Salzsäure, trennt die Benzolschicht ab und entfernt das Benzol durch Wasserdampfdestillation. Der Rückstand wird zuerst mit heißem Wasser und dann mit verd. Ammoniak gewaschen und nach Trocknen wiederholt mit siedendem Xylol ausgezogen, bis nur noch 3 g eines schwarzen, unlöslichen Rückstands verbleiben. Die vereinigten Xylolextrakte werden auf etwa 500 ccm eingengt. Beim Erkalten kristallisiert daraus Di-*o*-phenylen-tetracen. Die Mutterlauge wird an aktivem Aluminiumoxyd chromatographiert und das Chromatogramm mit Benzol entwickelt. Dabei kommt zuerst etwas Tetracen (1. Absorptionsbande 4740 Å), dann etwas 5.11-Dichlor-tetracen (1. Bande bei 4960 Å), dann kommt meistens eine sehr geringe Menge des 2.3;6.7-Dibenzfluoranthens, erkenntlich an der 1. Bande bei 4750 Å; schließlich erscheint das Dichlordibenzfluoranthens, dessen rotviolette Lösung beim Eindampfen tiefviolette Nadeln gibt. Diese werden nochmals aus Xylol umkristallisiert und i. Hochvak. im CO₂-Strom sublimiert.

4.5-Dichlor-2.3;6.7-dibenzfluoranthens (II) schmilzt im evakuierten Röhren bei 282–283° und löst sich in Benzol violettrot mit roter Fluoreszenz. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettblaue Lösung.

C₂₄H₁₂Cl₂ (371.3) Ber. C 77.64 H 3.26 Cl 19.10 Gef. C 77.38 H 3.12 Cl 18.14

Das obige Chromatogramm liefert als letzte eine blaue Zone, die nach dem Eluieren blaue Nadeln vom Schmp. 445° (unkorr., evak. Kap.) liefert. Dieser Kohlenwasserstoff wird ebenfalls aus der erkalteten Xylollösung vor dem obigen Chromatogramm als schwerlöslichster Bestandteil gewonnen. Er ist in allen seinen Eigenschaften einschließlich des Absorptionsspektrums identisch mit dem 5.6;11.12-Di-*o*-phenylen-tetracen (III) von Dufraisse und Girard²⁾.

Kondensation mit Naphthalin: In eine siedende Lösung von 20 g Naphthalin und 10 g I in 100 ccm Benzol trägt man 10 g Aluminiumchlorid ein und erhitzt noch 2 Min. unter Rückfluß. Man zerlegt mit Eis und Salzsäure, vertreibt Benzol wie Naphthalin mit Wasserdampf und zieht den Rückstand wiederholt mit Xylol aus, wobei ein grüner Stoff ungelöst bleibt, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus α -Methylnaphthalin und nach der Sublimation bei 10⁻⁵ Torr und 400° im CO₂-Strom dann grünschwarze Nadeln liefert, die sich in siedendem Methylnaphthalin mit blaugrüner Farbe lösen und bei 402° (unkorr., evak. Kap.) schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich das 5.6;11.12-Di-[1.2-naphthylen]-tetracen (VI oder VII) sehr langsam mitschmutzig-grüner Farbe.

C₃₈H₂₀ (476.5) Ber. C 95.77 H 4.23 Gef. C 95.48 H 4.07

Die xylolischen Auszüge werden durch Dampfdestillation vom Xylol befreit und der Rückstand i. Hochvak. im CO₂-Strom sublimiert. Dabei geht zuerst Tetracen, dann 5.11-Dichlor-tetracen und schließlich das 2.3;6.7;10.11-Tribenzfluoranthens (IV) in tiefrotvioletten Nadeln über. Es wird noch aus Xylol umkristallisiert und schmilzt dann bei 288–289° (unkorr., evak. Kap.). Der Misch-Schmelzpunkt mit dem von Clar und Willicks erhaltenen Kohlenwasserstoff liegt bei 297–300°. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind auch in ihrem Absorptionsspektrum identisch.

C₂₈H₁₆ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.23 H 4.78

Die Absorptionmessungen wurden in dankenswerter Weise von Herrn Dr. M. Zander und Fräulein U. Schimpf ausgeführt.

⁶⁾ Chem. Ber. 88, 1205 [1955].