

Derivate aus synthet. Humulo-chinon und -hydrochinon (vgl. Tab.)

*Humulo-chinon-azin*⁴⁾: Schmp. 113.5–114°.

$C_{22}H_{26}N_2O_3$ (366.5) Ber. C 72.10 H 7.15 N 7.65 Gef. C 71.92 H 7.10 N 7.24

*Humulo-chinon-semicarbazon*⁶⁾: Schmp. 187–188°.

$C_{17}H_{25}N_3O_5$ (351.4) Ber. C 58.10 H 7.17 N 11.96 Gef. C 58.20 H 7.26 N 11.81

Humulo-chinon-phenylhydrazon (bzw. 5-Benzolazo-3-isoamyl-phlorisovalerophenon): 200 mg (0.68 mMol) *synthet. III*, gelöst in 6 ccm Methanol, wurden unter Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 0.11 ccm *Phenylhydrazin* (1.6×0.68 mMol) in 2 ccm Methanol versetzt; die ausfallenden orangefarbenen Nadeln (150 mg; 58 % d. Th.) vom Schmp. 143° erwiesen sich nach allen Eigenschaften und Misch-Schmp. 143° als identisch mit *5-Benzolazo-3-isoamyl-phlorisovalerophenon*.

$C_{22}H_{28}N_2O_4$ (384.5) Ber. C 68.72 H 7.34 N 7.29 Gef. C 68.53 H 7.38 N 7.61

Die analoge Umsetzung mit aus *natürl. Humulon* (Hallertauer Hopfen) gewonnenem III ergab ein identisches Produkt vom Schmp. 142–143°.

Isohumulinsäure^{6,9)}: Schmp. 141.5–142° (nach Umkristallisieren aus Hexan und Sublimation bei 100–110°/0.2 Torr).

$C_{15}H_{22}O_4$ (266.3) Ber. C 67.64 H 8.33 Gef. C 67.91 H 8.41

Deren weiterer Abbau⁹⁾ lieferte *3-Isoamyl-cyclopentan-trion-(1.2.4)* vom Schmp. und Misch-Schmp. (mit *synthet. 9)* Material) 102°; *Azin*: Schmp. 210–211° (*Zers.*)⁹⁾.

Humulo-hydrochinon-tetrabenzoat^{4,9)}: Schmp. 172–172.5°.

$C_{44}H_{40}O_9$ (712.8) Ber. C 74.14 H 5.66 Gef. C 74.24 H 5.71

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER FRANKE

Dicoronyl und Dicoronylen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-AG., Castrop-Rauxel
(Eingegangen am 10. September 1958)

Bei der Decarboxylierung von Coronen-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (I) mit Kalilauge bei 350° wird als Nebenprodukt Dicoronyl (II) erhalten. Ein ringgeschlossenes Kondensationsprodukt des Coronens der wahrscheinlichen Struktur IIIa erhält man aus Coronen in der Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze.

Kürzlich wurde über eine einfache Synthese des Coronens berichtet¹⁾. 1.12-Benzperylen²⁾, das leicht aus kommerziell zugänglichem Perylen³⁾ dargestellt werden kann, reagiert mit Maleinsäure-anhydrid bei Anwesenheit von Chloranil als Dehydrierungsmittel zu Coronen-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (I). Die Decarboxylierung von I liefert mit guter Ausbeute Coronen.

1) E. CLAR und M. ZANDER, J. chem. Soc. [London] 1957, 4616.

2) E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 846 [1932].

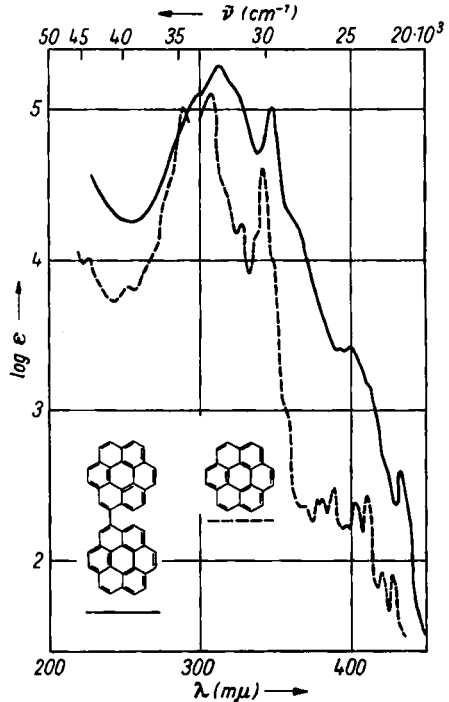
3) RÜTGERSWERKE-AG., Frankfurt am Main.

Bei größeren Ansätzen hat es sich als praktisch erwiesen, die Decarboxylierung statt in der üblichen Weise mit Natronkalk durch mehrstündiges Erhitzen des Anhydrids I mit Kalilauge auf 350° im Autoklaven durchzuführen. Hierbei hat sich ein Zusatz von Raney-Nickel bewährt⁴⁾.

Das Reaktionsprodukt, das bei der Decarboxylierung mit Kalilauge erhalten wird, enthält ca. 5% höherkondensierte Kohlenwasserstoffe. Von diesen konnte der Hauptbestandteil durch Vakuumsublimation, Heißchromatographie und Kristallisation

UV-Absorptionsspektren. Dicoronyl (II) in Trichlorbenzol (—); Maxima der Banden in m μ mit log ϵ in Klammern: α = 432 (2.59), 399 (3.42); p = 348 (5.02); β = 312 (5.30) (ab 300 m μ in Dioxan)

Coronen in Trichlorbenzol *) (---); α = 428 (1.95), 410 (2.46), 402 (2.40), 398 (2.23), 389 (2.50), 382 (2.43), 378 (2.43), 370 (2.38); p = 343 (4.62), 327 (4.25); β = 308 (5.12), 290 (5.04) (ab 300 m μ in Äthanol)

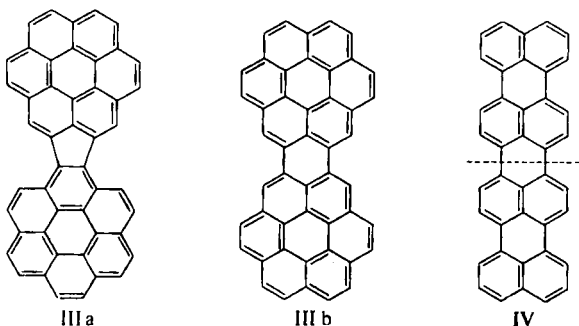
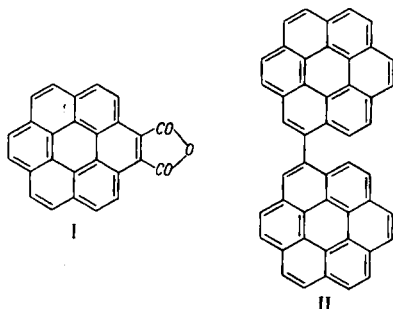


als ein in blaßgelben Blättchen kristallisierender Kohlenwasserstoff vom Schmp. 522–524° (unkorr.) isoliert werden. Die Konstitution folgt daraus, daß in der Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze neben ringgeschlossenem Material Coronen erhalten wird. Offensichtlich handelt es sich um das bisher nicht beschriebene Dicoronyl (II), womit auch das UV-Absorptionsspektrum (s. Abbild. 1) in bester Übereinstimmung steht. Das Spektrum weist große Ähnlichkeit mit dem des Coronens

⁴⁾ In gleicher Weise gelingt die Decarboxylierung von 1.12-Benzperylen-dicarbonsäure-(1'.2')-anhydrid, E. CLAR, Privatmitteil.

^{*} Zum Vergleich des früher publizierten Coronenspektrums¹⁾ in Benzol mit dem hier wiedergegebenen (Trichlorbenzol) sei folgendes bemerkt: Vergleichende Messungen in beiden Lösungsmitteln ergaben, daß in Trichlorbenzol die *para*- und β -Absorption des Coronens etwas weniger Feinstruktur aufweist. Außerdem haben die Coronenbanden in Trichlorbenzol kleinere Extinktionskoeffizienten und entsprechend größere Halbwertsbreiten als in Benzol.

auf. Offenbar liegt im Dicononyl (II) eine weitgehende Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden Coronyl-Reste vor⁵⁾.



Zwei ringgeschlossene Kondensationsprodukte des Coronens sind möglich (III a und III b). — Aus Coronen erhält man in der Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze mit überraschend guter Ausbeute einen in roten Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff, der bis 550° nicht schmilzt und sich durch extreme Schwerlöslichkeit auszeichnet⁶⁾. Er kann nur aus viel siedendem Pyren umkristallisiert werden. Der Kohlenwasserstoff reagiert offenbar nicht mit Maleinsäure-anhydrid, und seine Lösung in heißem Trichlorbenzol hat Absorptionsbanden bei: 505, 470, 437.5 m μ (*para*-Banden), 402.5, 380 und 357.5 m μ (β -Banden). Er bildet sich in allerdings sehr geringer Menge auch bei der oben beschriebenen Decarboxylierung von Coronendicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (I) mit Kalilauge. — Die bathochrome Verschiebung der 1. β -Bande des roten Kohlenwasserstoffs gegenüber der β -Bande des Coronens beträgt 94.5 m μ und ist damit viel größer als sie i. allg. bei der Bildung eines neuen Perylenskeletts beobachtet wird; z. B. liegt die Verschiebung für Perylen \rightarrow Quaterrylen⁷⁾ (IV) unter 50.0 m μ ⁸⁾. Größere bathochrome Effekte als die mit der Bildung

⁵⁾ S. z. B. E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, S. 92; E. MÜLLER: „Neuere Anschauungen der organischen Chemie“, Springer-Verlag 1957, S. 90 ff.; G. KORTÜM und G. DREESEN, Chem. Ber. **84**, 182 [1951].

⁶⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich mit einem von L. BOENTE beschriebenen Kondensationsprodukt des Coronens identisch; L. BOENTE, Brennstoff-Chem. **36**, 213 [1955].

⁷⁾ E. CLAR, W. KELLY und R. M. LAIRD, Mh. Chem. **87**, 39 [1956].

⁸⁾ Die β -Bande des Quaterrylens liegt in Monochlorbenzol kürzerwellig als 300.0 m μ .

eines Perylenskeletts verbundenen treten bei der Kondensation zu Fluoranthenen auf; z. B. beträgt die Differenz der β -Banden zwischen Naphthalin und 10.11-Benzfluoranthen resp. 11.12-Benzfluoranthen⁹⁾ 97.0 resp. 87.0 m μ . Nach der Lage der β -Bande ist demnach für unser Produkt die Konstitution IIIa wahrscheinlicher. Mit ihr ist auch eher vereinbar, daß der Kohlenwasserstoff Maleinsäure-anhydrid nicht addiert.

Für die Messung der Absorptionsspektren danken wir Fräulein E. KETZSCHER und Fräulein U. SCHIMPF.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Coronen: 10 g *Coronen-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (I)*¹⁾ werden mit 30 g Kaliumhydroxyd und ca. 1 g Raney-Nickel in 80 ccm Wasser im Schüttelautoklav (200 ccm, Eisen) 20 Stdn. auf 350° erhitzt. Das gut mit Wasser gewaschene und getrocknete Rohprodukt liefert bei der Sublimation (330°/0.05 Torr) 5.3 g (65 % d. Th.) *Coronen*, das aus Xylol umkristallisiert werden kann. *Coronen* kristallisiert in langen, schwach gelblichen Nadeln, die bei 425 bis 428° schmelzen und sich nicht in konz. Schwefelsäure lösen.

Dicoronyl (II): Durch weiteres Erhitzen des oben anfallenden Sublimationsrückstands bis 500°/0.05 Torr werden 0.36 g rohes *Dicoronyl* erhalten. Zur Befreiung von Spuren *Coronen* kocht man zunächst gut mit Xylol aus. Von etwas III wird durch Heißchromatographie¹⁰⁾ an Al₂O₃ (Xylol) abgetrennt. Schließlich wird aus Chlorbenzol oder α -Methyl-naphthalin umkristallisiert und resublimiert. *Dicoronyl* kristallisiert in blaßgelben Blättchen, die bei 522–524°**) schmelzen und sich nicht in konz. Schwefelsäure lösen.

C₄₈H₂₂ (598.7) Ber. C 96.30 H 3.70 Gef. C 96.12 H 3.65

Dicoronyl gab in einer kurzen NaCl/AlCl₃-Schmelze *Coronen* und III.

Dicoronylen (IIIa?): In eine Schmelze von 5 g Aluminiumchlorid und 1 g Natriumchlorid werden 0.3 g *Coronen* eingetragen und das Ganze 10 Min. auf 160° gehalten. Es wird mit HCl zersetzt und der Rückstand gut mit heißem Wasser und Ammoniak gewaschen. Sublimation des Rohprodukts bei 530°/0.01 Torr liefert 0.14 g (47 % d. Th.) rote Nadeln. Zur weiteren Reinigung wird in siedendem Pyren gelöst, die Lösung mit nahezu siedendem α -Methyl-naphthalin versetzt und der auskristallisierende Kohlenwasserstoff abgesaugt, gut mit Methylnaphthalin, Xylol und Äther gewaschen und resublimiert. *Dicoronylen (IIIa?)* kristallisiert in roten Nadeln, die bis 550° nicht schmelzen und sich nicht in konz. Schwefelsäure lösen. Die heiße Lösung in Trichlorbenzol oder Methylnaphthalin zeigt eine intensive grüne Fluoreszenz.

C₄₈H₂₀ (596.6) Ber. C 96.62 H 3.38 Gef. C 96.68, 96.91 H 3.63, 3.30

Dicoronylen reagierte nicht mit Maleinsäure-anhydrid und Chloranil (Reaktionsdauer 5 Stdn.).

*) 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.

**) Bei Einführung des Schmp.-Röhrchens in den auf ca. 480° vorerhitzten Block.

9) Absorptionsspektren s. E. CLAR⁵⁾.

10) R. MEIER und J. FLETSCHINGER, Angew. Chem. 68, 373 [1956].