

HANS REIMLINGER, JEAN-PIERRE GOLSTEIN *), JOSEF JADOT
und PAUL JUNG

Über die Darstellung symmetrischer Tetraaryläthane und deren Fähigkeit zur Dissoziation in Radikale

Aus dem Chemischen Institut der Universität Lüttich
und

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 26. Juni 1963)

symm. Tetra-pyrenyl-(3)-äthan (III), *symm.* Di-pyrenyl-(3)-diphenyl-äthan (VII), 2.3-Di-[pyrenyl-(3)]-butan (IX), 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-diphenyl-3.4-di-[pyrenyl-(3)]-hexan (X) und Hexa-pyrenyl-(3)-äthan (XI) wurden dargestellt und ihre Fähigkeit zur Dissoziation in Radikale bei Raumtemperatur mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Methode (ESR) untersucht. Mit Ausnahme von 2.3-Di-[pyrenyl-(3)]-butan sind sämtliche der untersuchten Verbindungen bei Raumtemperatur partiell, das Hexa-[pyrenyl-(3)]-äthan erwartungsgemäß quantitativ dissoziiert. Beim *symm.* Tetra- α -naphthyl-äthan (VIII) ist dagegen keine Radikaldissoziation nachweisbar. — Das von Pyren ausgehend in guter Ausbeute in zweistufiger Synthese darstellbare *symm.* Tetra-pyrenyl-(3)-äthan ist im organischen Solvens bei Raumtemperatur unlöslich. Es ist im festen Zustand zu 0.0025% in Radikale dissoziiert. — Die Abhängigkeit der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum von Mono- und Diarylderivaten des Formaldehyds vom Kondensationsgrad des Arylrestes wurde untersucht.

Bei der Diskussion der Stabilität freier organischer Radikale sind grundsätzlich zwei Effekte — die Mesomerie-Stabilisierung des Radikals und die sterische Hinderung im Dimeren — nebeneinander in Betracht zu ziehen. Die früher gültige Annahme, daß ein Äthan sechs Arylgruppen tragen muß, um an der zentralen C—C-Bindung meßbar zu dissoziieren, wurde von J. B. CONANT¹⁾ sowie von K. ZIEGLER²⁾ widerlegt. Der Ersatz von zwei Phenylgruppen durch die voluminösen tert.-Butylgruppen im Hexaphenyläthan liefert eine Verbindung, die bei 50° einer deutlichen reversiblen Dissoziation unterliegt¹⁾. Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn die Wasserstoffatome der Phenylringe in Stellung 2 und 6 durch Methylgruppen substituiert werden, wie z. B. beim Tetrakis-[2.6-dimethyl-phenyl]-äthan³⁾. Diese Literaturbeispiele zeigen die Bedeutung des sterischen Substituenteneinflusses auf die Lockerung der zentralen Bindung in Äthanderivaten, die man bei günstiger Substitution bereits mit vier Arylresten beobachtet.

*) Auszug aus der Dissertat. J.-P. GOLSTEIN, Univ. Lüttich, Sept. 1962.

1) J. B. CONANT und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **50**, 2041 [1928]; **55**, 2098 [1933].

2) K. ZIEGLER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **551**, 127, 150 [1942].

3) J. COOPS, W. TH. NAUTA und Mitarbb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 245 [1941]; **61**, 476 [1942]; **67**, 469 [1948]; **68**, 160 [1949]; W. THEILACKER und Mitarbb., Angew. Chem. **69**, 322 [1957].

Beim Tetraphenyläthan reichen sowohl der das Radikal stabilisierende mesomere Effekt als auch der sterische Effekt nicht aus, um selbst beim Schmelzpunkt (210°) eine nachweisbare Dissoziation zu bewirken. Den Nachteil des Verlustes eines Phenylringes gegenüber dem Triphenylmethylradikal scheint der Vorteil der Einstellmöglichkeit beider Phenylringe in eine Ebene nicht aufzuwiegen. Im Tetraphenyläthan besteht, wie das Kalottenmodell zeigt, keine sterische Pressung der Phenylreste, aus der eine Dissoziationstendenz abgeleitet werden könnte. Es erhebt sich nun die Frage, ob durch Substitution der vier Phenylreste im *symm.* Tetraphenyläthan durch höher kondensierte aromatische Reste, d. h. durch Erhöhung des Resonanzeffektes, ein Dissoziationseffekt erzielt wird. Untersuchungen dieser Art wurden u. W. noch nicht durchgeführt. Lediglich im Falle der Tetra- α -naphthyl-Verbindung berichtet J. SCHMIDLIN⁴⁾ über eine Violettfärbung einer Lösung von Di- α -naphthyl-methylchlorid bei der Einwirkung molekularen Silbers; eine Beobachtung, die von uns trotz zahlreicher Versuche nicht bestätigt werden konnte.

Wir haben daher eine Reihe von Äthanderivaten mit vier höher kondensierten Arylresten aufgebaut und deren Neigung zur Dissoziation in Diarylmethylradikale studiert. Es war dabei zu beachten, in diesen Derivaten sterische Effekte der zentralen Bindungslockerung möglichst auszuschließen. Die entsprechenden Kalottenmodelle zeigten, daß sie im Vergleich zu den Hexaaryläthanen von untergeordneter Bedeutung sind. Im folgenden werden die Synthesen und das chemische Verhalten verschiedener Tetra- und Hexaaryläthane beschrieben sowie die Untersuchung der Radikaldissoziation mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Methode (ESR).

SYNTHESEN SYMM. TETRA- UND HEXAARYLÄTHANE

Sämtliche Erstsstitutionen am Pyren erfolgen in Stellung 3⁵⁾. Wir wählten daher diese Derivate für unsere Untersuchungen, da die stellungsisomeren Verbindungen schwer zugänglich sind. Die Betrachtung der entsprechenden Kalottenmodelle zeigte keinen wesentlichen Unterschied der verschiedenen Stellungsisomeren in der Raumbanspruchung.

Pyren reagierte nicht mit Haloformen unter den Bedingungen von FRIEDEL-CRAFTS. Wir wählten daher als Ausgangsprodukt das leicht zugängliche Di-pyrenyl-(3)-keton⁶⁾ (I) und den Pyren-aldehyd-(3)⁷⁾ (V), der ebenfalls in das Keton I übergeführt werden konnte. Durch Alkalischmelze wurde die Carbonsäure⁵⁾ in quantitativer Ausbeute erhalten. Eine FRIEDEL-CRAFTS-Synthese des Säurechlorids⁵⁾ mit Pyren lieferte das Keton I.

I wurde mit Aluminiumisopropylat quantitativ in das Carbinol II übergeführt, das auch mit guten Ausbeuten durch Reaktion von Ameisensäureester oder von Pyrenaldehyd-(3) mit Pyrenyl-(3)-lithium zugänglich ist. Di-pyrenyl-(3)-methylchlorid (IV) wurde aus II durch Einwirkung von Thionylchlorid, das Bromid mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Beide Halogenide lieferten beim Schütteln mit Quecksilber, Silber, Naturkupfer C oder Aluminium unter strengem Ausschluß von Sauerstoff bei

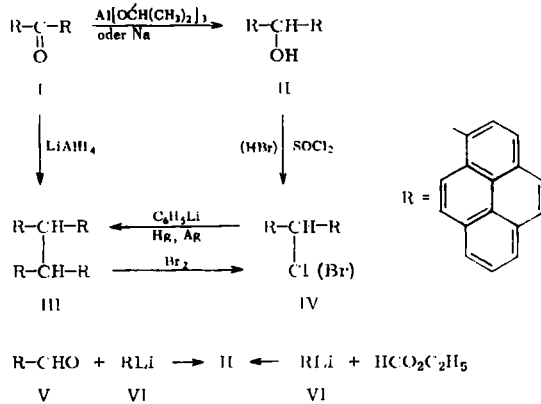
⁴⁾ J. SCHMIDLIN und P. MASSINI, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2384 [1909].

⁵⁾ H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STRECK, Liebigs Ann. Chem. 531, 1–159 [1937].

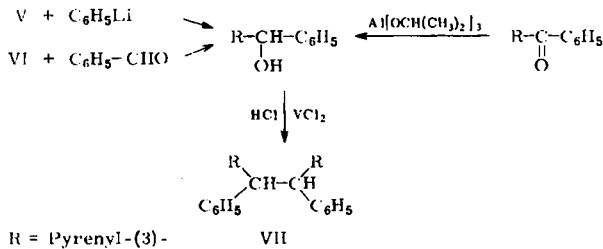
⁶⁾ A. BERG, Acta chem. scand. 3, 655 [1949].

⁷⁾ A. RIECHE, Chem. Ber. 93, 93 [1960].

Raumtemperatur einen blaßgelben Niederschlag von Tetra-pyrenyl-(3)-äthan (III); in Gegenwart von Luft wurde dagegen das entsprechende schwerlösliche, farblose Peroxyd erhalten. Das Äthanderivat III reagierte mit Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von IV.



Die einfachste Synthese von III erfolgte in 2 Stufen aus Pyren über das Keton I, welches mit Lithiumaluminiumhydrid in 80-proz. Ausbeute das gewünschte Produkt vom Zers.-P. 300° liefert. III ist in sämtlichen organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur praktisch unlöslich; 250 ccm Xylol lösen beim Siedepunkt nur einige mg von III. Eine entsprechende Reduktion eines Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid zum Äthanderivat wurde bereits im Falle des Fluorenonis beobachtet⁸⁾. Di-pyrenyl-(3)-methan vom Schmp. 235° entsteht bei der CLEMMENSEN-Reduktion des Ketons. Di-pyrenyl-(3)-chlormethan reagiert mit Phenyllithium unter Bildung von III und Biphenyl.



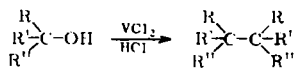
Die Darstellung des *symm.* Di-pyrenyl-(3)-diphenyl-äthans (VII) erfolgte auf analogem Wege. Die Reduktion von 3-Benzoyl-pyren, die Reaktion des Pyren-aldehyds-(3) mit Phenyllithium und des Pyrenyl-(3)-lithiums mit Benzaldehyd lieferten dasselbe Carbinol, welches in salzsaurer Lösung mit Vanadin(II)-chlorid in 70-proz. Ausbeute zum gewünschten Äthanderivat reduziert wurde⁹⁾. Bei der Reaktion des Carbinols

⁸⁾ E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, E. FISCHER, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, E. LOEWENTHAL und B. PULLMAN, Bull. Soc. chim. France [5] 18, 661 [1951]; s. a. N. G. GAYLORD, Reduction With Complex Metal Hydrides, S. 192, Interscience Publ. Inc., New York 1956.

⁹⁾ J. B. CONANT, J. Amer. chem. Soc. 47, 572, 1925; 53, 676 [1931].

mit konz. Halogenwasserstoffsäuren sowie mit Thionylchlorid zur Darstellung des sek. Halogenids konnte aus dem viskosen Reaktionsgemisch kein einheitliches Produkt isoliert werden. Bei Umsetzung von Cyclohexylmagnesiumbromid mit 3-Benzoyl-pyren erhielten wir ausschließlich das Carbinol als Reduktionsprodukt; die Reduktion ist hier sterisch bevorzugt¹⁰⁾. Die CLEMMENSEN-Reduktion des Ketons lieferte das Pyrenyl-(3)-phenyl-methan in quantitativer Ausbeute.

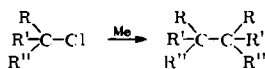
Das Tetra- α -naphthyl-äthan (VIII)⁴⁾ wurde durch Reduktion des aus α -Naphthylmagnesiumbromid und Ameisensäureester erhaltenen Carbinols in salzsaurer Lösung mit Vanadin(II)-chlorid dargestellt. Auf gleichem Wege wurde das Pyrenyl-(3)-methyl-carbinol¹¹⁾ in das 2.3-Di-[pyrenyl-(3)]-butan (IX) und das Pyrenyl-(3)-tert.-butyl-phenyl-carbinol in das 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-diphenyl-3.4-di-[pyrenyl-(3)]-hexan (X) übergeführt.



VIII-X

VIII: R, R' = α -Naphthyl-, R'' = HIX: R = H, R' = CH₃, R'' = Pyrenyl-(3)-X: R = Pyrenyl-(3)-, R' = C₆H₅, R'' = C(CH₃)₃

Die Synthese von Hexa-pyrenyl-(3)-äthan (XI) und dem *symm.* Tetra-pyrenyl-(3)-diphenyl-äthan (XII) erfolgte über die tert. Chloride durch Schütteln mit Silber oder Quecksilber im inerten Solvens unter Luftabschluß.



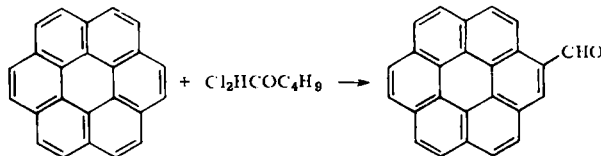
XI, XII

XI: R, R', R'' = Pyrenyl-(3)-

XII: R, R' = Pyrenyl-(3)-, R'' = Phenyl

Me = Hg; Ag; Cu; Al

Mit Hilfe der RIECHESCHEN Aldehydsynthese⁷⁾ wurde aus Coronen und Dichlormethylbutyläther der noch unbekannte, relativ schwerlösliche Coronenaldehyd in 77-proz. Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zum Pyren-aldehyd-(3) läßt er sich in einer Alkalischmelze nicht zur Säure oxydieren. Die Überführung in das Phenyl-coronenyl-carbinol und das Pyrenyl-(3)-coronenyl-carbinol mit den entsprechenden metallorganischen Verbindungen gelang gleichfalls nicht. Beim Versuch, das Benzoylcoronen¹²⁾ sowie das bisher unbekannte, von uns aus Acetanhydrid und Coronen dargestellte Acetylcoronen mit Aluminiumisopropylat zu reduzieren, wurde das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen.



10) J. MILLER, G. GREGORIOU und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3966 [1960].

11) W. E. BACHMANN und M. CARMACK, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2494 [1941].

12) A. ZINKE, Mh. Chem. **78**, 347 [1948].

IR-ABSORPTION VERSCHIEDENER ALDEHYDE UND KETONE IM CARBONYLBEREICH

Wir bestimmten von den Aldehyden, den Acetyl- und den Benzoylverbindungen des Benzols, Naphthalins, Pyrens und Coronens die C=O-Absorptionen mit Hilfe von Eichkurven auf $\pm 0.01 \mu$ ($\pm 2.5/\text{cm}$) genau. In Fällen, bei denen eine Bandenzuordnung nicht eindeutig durchzuführen war, wurde die Carbonylgruppe nach CLEMENSEN quantitativ reduziert und damit deren Bandenlage festgestellt.

Jede Konjugation einer Carbonylgruppe mit einer C=C-Doppelbindung oder einem arom. Rest bewirkt eine Bandenverschiebung nach niedrigeren Frequenzen wegen der Herabsetzung der Bindungsordnung der Carbonylgruppe. Tab. 1 zeigt den Einfluß

Tab. 1. IR-Absorption der C=O-Gruppe verschiedener arom. Aldehyde und Ketone. Genauigkeit: $\pm 0.01 \mu$ bzw. $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$

Verbindung	Absorption der C=O-Gruppe		Verbindung	Absorption der C=O-Gruppe	
	μ	cm^{-1}		μ	cm^{-1}
Benzaldehyd *)	5.88	1701	Benzophenon *)	6.05	1653
α -Naphthaldehyd *)	5.92	1689	1-Benzoyl-naphthalin	6.02	1661
Pyren-aldehyd-(3)	5.96	1678	3-Benzoyl-pyren	6.06	1650
Corononaldehyd	5.95	1681	Benzoylcoronen	6.03	1658
Acetophenon *)	5.91	1693	3-Acetyl-pyren	5.97	1675
1-Acetyl-naphthalin *)	5.95	1681	3-Benzoyl-pyren	6.06	1650
3-Acetyl-pyren	5.97	1675	3-[α -Naphthoyl]-pyren	6.03, 6.08 **)	1658
Acetylcoronen	6.00	1667	Di-pyrenyl-(3)-keton	6.10	1639

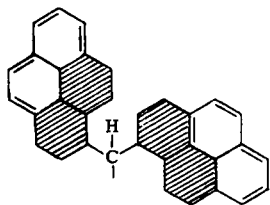
*) Die mit *) bezeichneten Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig und wurden als Film zur Messung eingesetzt. Von den übrigen festen Verbindungen wurden Preßlingspektren aufgenommen.

**) Dublett.

des Kondensationsgrades des Aromaten auf die Carbonylfrequenz der untersuchten Ketone und Aldehyde. Theoretisch wäre zu erwarten, daß die Verschiebung der Carbonylbande nach längeren Wellen mit der Zunahme des Kondensationsgrades parallel ginge. In der Reihe der Aldehyde und Acetylverbindungen scheint dies zuzutreffen, bei den Benzoylderivaten jedoch scheinen Effekte mitzuwirken, die eine Frequenzverschiebung in entgegengesetzter Richtung bewirken. Solche Effekte sind meist auf sterische Ursachen zurückzuführen, die jedoch in dieser Reihe nicht zu erkennen sind.

UNTERSUCHUNGEN DER RADIKALDISSOZIATION

Aus der Betrachtung der STUART-BRIEGLER-Modelle von III und VII geht hervor, daß keine stärkere sterische Beanspruchung der zentralen C—C-Bindung vorliegt als im Falle des Tetra- α -naphthyl-äthans. Der Vergleich von III mit Tetra- α -naphthyl-äthan ist durchaus gerechtfertigt, da die im Pyrenmolekül nicht schraffierten Benzolkerne bei sterischen Betrachtungen vernachlässigt werden können.



Eine nachweisbare Dissoziation des Tetra- α -naphthyl-äthans in Radikale findet bei Raumtemperatur im organischen Solvens nicht statt, wie wir mit Hilfe der ESR-Methode zeigen konnten. Auch das chemische Verhalten der Verbindung weist darauf hin. Bei der Reaktion des Di- α -naphthyl-methylchlorids mit Silber entsteht wohl das

Tetra- α -naphthyl-äthan, während der Reaktion wird jedoch keine Farberscheinung beobachtet¹³⁾; in einer Sauerstoffatmosphäre wird kein Peroxyd, sondern der Bis-[di- α -naphthyl-methyl]-äther und das Di- α -naphthyl-carbinol gebildet¹³⁾. Beim Kochen mit Maleinsäure in absol. Benzol erfolgt keine Reaktion. Die Umkristallisation des Tetra- α -naphthyl-äthans kann in verschiedenen organischen Solventien ohne Zersetzung unter atmosphärischen Bedingungen vorgenommen werden. Selbst gegenüber Benzochinon, Wasserstoffperoxydlösung oder einer kochenden Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung inert.

Tab. 2 zeigt deutlich den Einfluß des Kondensationsgrades des Substituenten auf das chemische Verhalten *symm.* Tetraaryläthane. Aufgrund der Unlöslichkeit des Tetra-pyrenyl-(3)-äthans im organischen Solvens bei Raumtemperatur sind Unter-

Tab. 2. Chemisches Verhalten von *symm.* Tetraaryläthanen

Verbindung	Lösungsfarbe		Verhalten der Lösungen		Mol.-Gew.
	bei Raumtemp.	in sied. Naphthalin	Luftsauerstoff	gegenüber Brom	
Tetraphenyläthan	farblos	farblos	inert	inert	normal
Tetra- α -naphthyl-äthan	farblos	farblos	inert	inert	normal
Di-pyrenyl-(3)-diphenyl-äthan	gelborange	violett	Reaktion	Reaktion	—
Tetra-pyrenyl-(3)-äthan	unlöslich	rotbraun	Peroxydbild.	Bromidbild.	—

suchungen seines chemischen Verhaltens erschwert. Im Gegensatz zu den übrigen in Tab. 2 aufgeführten Tetraaryläthanen ist es uns nicht gelungen, trotz zahlreicher Umkristallisationen in einer Stickstoffatmosphäre, die Verbindung vollkommen farblos zu erhalten. Die blaßgelbe Farbe könnte auf den Gehalt an freien Radikalen zurückgeführt werden, der im festen Zustand mit Hilfe der Elektronenresonanz nachgewiesen werden konnte.

Trotz der äußerst geringen Löslichkeit von III, ließ sich eine Suspension in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom innerhalb von zwei Stdn. quantitativ in das lösliche Bromid IV überführen. Auf die Sauerstoffempfindlichkeit von III in Lösung während der Umkristallisation wurde bereits hingewiesen; man isoliert dabei das schwerlösliche, farblose Peroxyd.

Das unter Violett färbung bei 207° schmelzende VII ist bedeutend löslicher als III. Beim Umkristallisieren in siedendem Benzol erhält man eine violette Lösung des Radikals, deren Farbe bei Gegenwart von Sauerstoff sofort verschwindet. Bei der Reaktion von VII mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung verschwindet die rote Farbe; aus der hellgrünen Lösung erhält man jedoch, wie bei der Reaktion von Phenylpyrenyl-(3)-carbinol mit Bromwasserstoffsäure, kein reines Produkt.

Das chemische Verhalten der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen lieferte starke Hinweise auf ihre Fähigkeit zur Radikaldissoziation. Eine endgültige Aussage, ob und in welchem Maße die Verbindungen dissoziieren, konnte jedoch erst mit Hilfe der ESR-Methode gemacht werden. Die Messungen wurden in einer Apparatur hohen Auflösungsvermögens durchgeführt (siehe Versuchsteil S. 362).

¹³⁾ P. J. WUIS und D. MULDER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 1385 [1938].

In Lösungen von *symm.* Tetraphenyl-äthan, *symm.* Tetra- α -naphthyl-äthan und von 2.3-Di-[pyrenyl-(3)]-butan konnten selbst bei größter Auflösung keine Radikale nachgewiesen werden. Bestrahlung mit UV-Licht hatte ebenfalls keine Dissoziation zur Folge.

Da III bei Raumtemperatur in sämtlichen organischen Solventien unlöslich ist, konnten wir ESR-Messungen dieser Verbindung nur im festen Zustand durchführen; diese zeigten, daß III im festen, kristallisierten Zustand bei Raumtemperatur bereits in Radikale dissoziiert ist. Die quantitative Bestimmung des Radikalgehaltes — unter Verwendung eines Mangansulfid/Zinksulfid-Mischkristalls als Standard — ergab, daß die Verbindung bei Raumtemperatur im festen Zustand zu 0.0025% in Radikale dissoziiert.

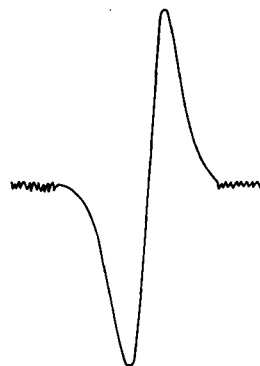
Trotz der relativ geringen Löslichkeit des *symm.* Dipyrenyl-(3)-diphenyl-äthans (VII) wurde bei Raumtemperatur eine Dissoziation in benzolischer Lösung festgestellt (Abbild. 1). Der Ersatz von nur zwei Phenylgruppen im *symm.* Tetraphenyläthan durch polykondensierte Aromatreste bewirkt also bereits bei Raumtemperatur eine nachweisbare Dissoziation des Moleküls in Radikale.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Äthanderivate resultiert ferner, daß bei diesen Verbindungen der sterische Effekt für die Dissoziation von untergeordneter Bedeutung sein muß. Würde in diesem Falle der sterische Effekt eine bedeutende Rolle spielen, so müßte das Tetra- α -naphthyl-äthan stärker in Radikale dissoziieren als das Dipyrenyl-diphenyl-äthan; das Gegenteil ist der Fall. Der sicherlich nicht sehr große Unterschied im Gewinn an Mesomerieenergie bei der Dissoziation beider Äthanderivate wird durch den größeren sterischen Effekt im Tetra- α -naphthyl-äthan *nicht* kompensiert.

Bei Bestrahlung der benzolischen Lösung von VII mit polychromatischem UV-Licht werden folgende Beobachtungen gemacht: Die braunviolette Lösungsfarbe wird mit der Zeit intensiver und die Intensität der Bande (als Funktion der Radikalkonzentration) wächst mit der Bestrahlungszeit, fällt jedoch beim Abschalten der Lichtquelle sofort ab. Dieser Konzentrationsabfall wird in Abbild. 2 gezeigt.

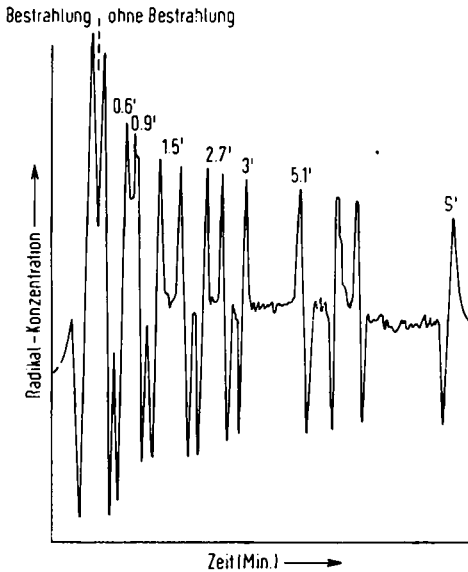
Wegen der Schwerlöslichkeit unserer Äthanderivate im organischen Solvens bei Raumtemperatur konnten wir bis jetzt deren Radikalgehalt nur im festen Zustand quantitativ bestimmen (siehe Versuchsteil). Tab. 3 zeigt das Verhältnis Dimer : Radikal für drei verschiedene Tetraaryläthane im festen Zustand bei Raumtemperatur.

Über das Verhalten organischer Radikale im festen Zustand liegen bislang keine Untersuchungen vor. Wir sehen daher vom Versuch einer Deutung der Unterschiede der Radikal-Dissoziation der in Tab. 3 angeführten Verbindungen ab*).



Abbild. 1. ESR-Spektrum einer gesättigten benzolischen Lösung von *symm.* Dipyrenyl-(3)-diphenyl-äthan bei 20°. Sensibilität: 250

*) Über die Ergebnisse von ESR-Messungen bei Temperaturen, bei denen sich die Dimeren im organischen Solvens lösen, wird später berichtet werden.



Abbild. 2
Konzentrationsabfall des
Pyrenyl(3)-phenyl-methyl-
Radikals beim Abschalten
der UV-Bestrahlung

Tab. 3. Molekülverhältnis von Dimer zu Radikal bei verschiedenen Tetraaryläthanen

Verbindung	Anzahl der Moleküle Dimer/Radikal
<i>symm.</i> Di-pyrenyl-(3)-diphenyl-äthan	$4 \cdot 10^5$
2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-diphenyl- 3.4-di-[pyrenyl-(3)]-hexan	$6.4 \cdot 10^4$
<i>symm.</i> Tetra-pyrenyl-(3)-äthan	$4 \cdot 10^4$

Zum Vergleich wurde die bei der Behandlung von Tri-pyrenyl-(3)-methylchlorid mit molekularem Silber erhaltene Lösung des Tri-pyrenyl-(3)-methyl-Radikals in der ESR-Apparatur untersucht. Das Ergebnis der Silberchloridbestimmung weist auf einen quantitativen Umsatz bei der oben beschriebenen Reaktion hin. Aus der eingesetzten Menge Tri-pyrenyl-(3)-methylchlorid und der durch ESR-Messung bestimmten Radikalkonzentration war ersichtlich, daß das Hexa-pyrenyl-(3)-äthan bei Raumtemperatur in Xylollösung quantitativ dissoziiert ist. Bestrahlung mit UV-Licht verschiedener Intensität zeigte keinen Einfluß auf das ESR-Spektrum.

Dem Generaldirektor von UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Herrn Dr. R. H. GILLETTE, danken wir für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit. Der eine von uns (J.-P. Golstein) dankt für ein von UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES gewährtes Stipendium.

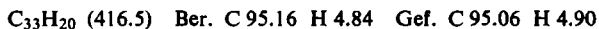
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁴⁾

Di-pyrenyl-(3)-methan: 12 g Zinkpulver wurden mit Quecksilber in das Amalgam übergeführt¹⁵⁾ und eine kochende Lösung von 2.0 g *Di-pyrenyl-(3)-keton* in 50 ccm Xylol und anschließend 50 ccm verd. Salzsäure zugegeben. Die Mischung kochte man während einer

¹⁴⁾ Die Elementaranalysen wurden von Fr. S. CRISMER an der Universität Lüttich ausgeführt.

¹⁵⁾ Org. Syntheses Vol. 15, 65.

Woche unter Rückfluß, trennte die wäßrige Phase ab und verdampfte das Xylol i. Vak. Es hinterblieb ein gelbes Pulver, das aus Toluol umkristallisiert wurde. Die Toluollösung zeigte starke Fluoreszenz. Schmp. 235°. Ausb. quantitativ.



Pyren-carbonsäure-(3): Zu einer Schmelze von 20 g Natriumhydroxyd und 20 g Kaliumhydroxyd in einem Nickeltiegel wurden 5 g *Pyren-aldehyd-(3)* unter Rühren zugegeben. Die Schmelze wurde während 1 Stde. auf 170°, dann während 10 Min. auf 250° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Tiegelinhalt zu 250 ccm Wasser gegeben, kurz aufgekocht und filtriert. Die Säure wurde aus dem Filtrat durch Zugabe von Salzsäure ausgefällt und aus Dichlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 274°⁵⁾. Ausb. quantitativ.

Di-pyrenyl-(3)-keton (I): Zu einer Lösung von 0.10 g *Pyren* in 20 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gab man 1 ccm Titan-tetrachlorid und unter Eiskühlung 0.10 g *Pyren-carbonsäure-(3)-chlorid*⁵⁾. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde während 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser und verd. Salzsäure hydrolysiert und das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit 10-proz. Natronlauge ausgekocht, heiß filtriert und mit Wasser gewaschen. Schmp. 234° (*Xylol*)⁶⁾. Ausb. 75% d. Th.

Di-pyrenyl-(3)-carbinol (II): a) 5.3 g *Pyren-aldehyd-(3)* wurden in 50 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Benzol und 1 Tl. Äther gelöst und zu einer Lösung von 23 mMol *Pyrenyl-(3)-lithium*⁶⁾ in Benzol/Äther gegeben, wobei unter gelindem Sieden eine reichliche Menge Niederschlags gebildet wurde. Tags darauf wurde mit verd. Salzsäure hydrolysiert, dreimal mit Äther extrahiert und filtriert. Die ätherische Lösung verdampfte man i. Vak., wobei ein öliger Rückstand hinterblieb. Durch Destillation i. Vak. wurde eine geringe Menge Biphenyl entfernt, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung von *Pyrenyl-(3)-lithium* aus 3-Brom-pyren und Phenyllithium entstand. Der feste Destillationsrückstand wurde aus 250 ccm Toluol umkristallisiert. Nach 3 Kristallisationen wurde ein farbloses mikrokristallines Produkt vom Zers.-P. 254° erhalten. Es löste sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausb. 9.0 g.



b) Eine Lösung von 11 mMol *Äthylformiat* (0.70 ccm) in 25 ccm absol. Äther wurde zu einer Lösung von 22 mMol *Pyrenyl-(3)-lithium*⁶⁾ in Benzol/Äther gegeben, wobei die Mischung ins Sieden geriet. Anschließend wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei Benzol und geringe Mengen von Brombenzol entfernt wurden, die aus der Darstellung des *Pyrenyllithiums* stammten. Der ölige Rückstand wurde abgekühlt, das restliche Wasser dekantiert und mit Äther überschichtet, wobei nach einiger Zeit ein farbloses Pulver erhalten wurde. Dieses wurde filtriert und mit reichlichen Mengen Äthers gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol oder *Xylol* wurde das Produkt vom Zers.-P. 254° erhalten, identisch mit dem oben beschriebenen. Ausb. 70% d. Th.

c) Zu 0.50 g *Di-pyrenyl-(3)-keton* wurden 50 ccm absol. *Xylol* und 1.0 g gepulvertes *Natrium* gegeben und während 4 Tagen unter Rühren auf 80° erwärmt. Nach einigen Stunden fiel ein roter Niederschlag aus. Nach der Hydrolyse und Umkristallisation wurde das obige Produkt in 50-proz. Ausb. erhalten. Die Ausbeute betrug bei einer Reaktionsdauer von 8 Tagen 80% d. Th.

d) 3.0 g *Di-pyrenyl-(3)-keton* in 100 ccm Toluol und 50 ccm *Xylol* wurden mit 10 g *Aluminiumisopropylat* während 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 10 g *Aluminiumisopropylat* und 150 ccm *Isopropylalkohol* (zur Trocknung während 24 Stdn. über Calciumoxyd gekocht und destilliert) zugefügt. Über einen Kühler, der auf der Temperatur des siedenden *Isopropylalkohols* gehalten wurde, und eine sich anschließende *Vigreux-Kolonne*, wurde das entstandene Aceton langsam abdestilliert. Nach 6 Stdn. wurde der

Rückstand mit Wasser und verd. Schwefelsäure vorsichtig hydrolysiert, die Toluol/Xylol-Lösung abgetrennt, neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Toluol wurde das Carbinol in quantitativer Ausb. erhalten.

Di-pyrenyl-(3)-chlormethan (IV): 1.0 g *Di-pyrenyl-(3)-carbinol* und 1.5 ccm *Thionylchlorid* wurden in 20 ccm absol. Toluol auf dem Wasserbad langsam auf 30° erwärmt. Bei dieser Temperatur setzte eine exotherme Reaktion ein und es bildete sich ein grüner Niederschlag. Nach 4stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde noch während 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. abdestilliert. Der grüne Rückstand wurde aus Xylol umkristallisiert. Zers.-P. 247°. Ausb. 1.0 g. Die Verbindung löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure.

$C_{33}H_{19}Cl$ (450.9) Ber. C 87.89 H 4.25 Cl 7.86 Gef. C 87.80 H 4.30 Cl 7.70

Di-pyrenyl-(3)-brommethan (entspr. IV): 1.0 g *Di-pyrenyl-(3)-carbinol* wurden in 50 ccm warmem Eisessig gelöst und 20 ccm einer konz. Lösung von *Bromwasserstoff* in Eisessig zugegeben, wobei sich sofort ein grüner Niederschlag bildete. Nach 1/2 Stde. wurde filtriert, der Rückstand im Exsikkator über Natriumhydroxyd getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Zers.-P. 251°. Ausb. quantitativ. Die Verbindung löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure.

$C_{33}H_{19}Br$ (495.4) Ber. C 80.00 H 3.87 Br 16.13 Gef. C 80.19 H 3.95 Br 16.10

0.050 g *Di-pyrenyl-(3)-brommethan* wurden in 10 ccm Wasser einige Min. gekocht. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand aus Xylol umkristallisiert und durch Misch-Schmp.-Bestimmung als *Di-pyrenyl-(3)-carbinol* identifiziert.

symm. Tetra-pyrenyl-(3)-äthan (III): a) Zu einer Lösung von 0.10 g *Di-pyrenyl-(3)-brommethan* in 80 ccm absol. Benzol wurden 10 g *Quecksilber* gegeben und in einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur während 4 Stdn. gerührt. Anschließend wurde unter Stickstoff filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der schwachgelbe Rückstand aus Xylol unter Stickstoff umkristallisiert. Trotz wiederholter Kristallisationen wurde kein vollkommen farbloses Produkt erhalten. Zers.-P. 300°. Ausb. nahezu quantitativ.

$C_{66}H_{38}$ (794.9) Ber. C 95.39 H 4.61 Gef. C 95.50 H 4.61

Das gleiche Resultat wurde erhalten bei Verwendung von Silberpulver, Naturkupfer C oder Aluminiumpulver anstelle von Quecksilber.

b) Zu einer Lösung von 3.0 g *Di-pyrenyl-(3)-keton* in 125 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden 4 g *Lithiumaluminiumhydrid* gegeben und die Mischung unter Stickstoff während 5 Stdn. am gelinden Sieden gehalten. Tags darauf wurde mit wäbrigem Äther und anschließend mit verd. Salzsäure hydrolysiert, nachdem die Hauptmenge des Lösungsmittels durch Destillation entfernt war. Das so erhaltene Öl wurde beim Abkühlen fest. Es wurde mit Äther gewaschen, anschließend mit 100 ccm Xylol aufgeköcht und heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats kristallisierte *III* aus. Ausb. 80% d. Th. Der Misch-Schmp. war ohne Depression.

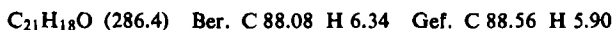
Di-pyrenyl-(3)-methylperoxyd: Die unter a) beschriebene Synthese von *III* wurde in Gegenwart von *Luftsauerstoff* durchgeführt. Beim Schütteln des *Di-pyrenyl-(3)-brommethans* mit *Quecksilber* entstand ein farbloser unlöslicher Niederschlag, der, mit Äther gewaschen, sich bei 297° zersetzte.

$C_{66}H_{38}O_2$ (826.9) Ber. C 91.50 H 4.63 Gef. C 91.56 H 4.88

Di-pyrenyl-(3)-brommethan aus III: Eine Suspension von 8.5 g *III* in Tetrachlorkohlenstoff erhitzte man zum Sieden und fügte eine Lösung von 0.8 g *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff zu.

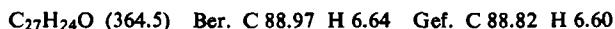
Nach einigen Min. war kein freies Brom mehr nachzuweisen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte man den grünen festen Rückstand aus Xylol um. Misch-Schmp. mit *Di-pyrenyl-(3)-brommethan* zeigte keine Depression. Ausb. 78% d. Th.

Pyrenyl-(3)-tert.-butyl-keton: 16 g *Pyren* und 33 g wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zu 100 ccm getrocknetem Nitrobenzol gegeben, die Mischung auf -5° abgekühlt und 13 g *Pivalinsäureanhydrid* zugefügt. Nach Stehenlassen bei -5° während 3 Stdn. und bei 0° während 4 Stdn. wurde mit Wasser und verd. Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase dekantiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein braunschwarzes viskoses Öl, das im Ölpumpenvak. (1 Torr) destilliert wurde. Dabei erhielt man eine farblose viskose Flüssigkeit, die beim Überschichten mit Äther nach einigen Stunden in eine farblose feste Substanz überging. Schmp. $90-91^{\circ}$ (aus Äthanol). Ausb. 50% d. Th. Das Keton löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure.



Schmp. des *2,4-Dinitrophenylhydrazons* 251° .

Pyrenyl-(3)-tert.-butyl-phenyl-carbinol: Zu einer Lösung von 1.0 g *Pyrenyl-(3)-tert.-butyl-keton* in 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol wurde aus einer Vorratsbürette die berechnete Menge einer äther. Lösung von *Phenyllithium* zugetropft. Die Reaktion war exotherm und verlangte gute Kühlung und langsames Zutropfen. Die granatrote Lösung ließ man über Nacht bei Raumtemperatur stehen, hydrolysierte dann mit Wasser und verd. Essigsäure und entfernte das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation. Der getrocknete Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die Ätherlösung eingedampft. Der ölige Rückstand wurde aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 154° . Ausb. 1.5 g. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.



2.2.5.5-Tetramethyl-3,4-diphenyl-3,4-di-[pyrenyl-(3)]-hexan (X): Sämtliche Versuche, aus dem *Pyrenyl-(3)-tert.-butyl-phenyl-carbinol* das entsprechende Halogenmethyl-Derivat darzustellen, verliefen negativ. Bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff, Thionylchlorid oder Bromwasserstoff wurden grüne Öle erhalten, aus denen keine reine kristalline Substanz isoliert werden konnte. Wir überführten daher das Carbinol direkt in das Hexanderivat auf folgendem Wege:

1.0 g *Pyrenyl-(3)-tert.-butyl-phenyl-carbinol* wurde in 100 ccm Aceton gelöst und einige ccm konz. Salzsäure zugefügt, wobei sich die Lösung hellgrün färbte. Bei Zugabe von 4 ccm einer wäßrigen *n Vanadin(II)-chlorid*-Lösung entstand eine dunkelgrüne Farbe. Die Operation wurde unter Reinstickstoff und unter Kühlung bei 0° durchgeführt. Nach ungefähr 20 Min. bildete sich ein gelbbrauner kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser, das im Stickstoffstrom ausgekocht und destilliert wurde, gewaschen wurde. Zers.-P. 195° . Ausb. quantitativ.

Pyrenyl-(3)-phenyl-keton: 15 g *Pyren* löste man in 200 ccm Schwefelkohlenstoff, fügte 11 ccm *Benzoylchlorid* und 10 ccm Titan-tetrachlorid hinzu und erwärmte das Gemisch unter Rühren während 4 Stdn. zum Sieden. Nach der Hydrolyse und Entfernung des Lösungsmittels durch Wasserdampfdestillation wurde ein gelber fester Rückstand erhalten, der mit Natriumhydroxyd aufgekocht, filtriert und anschließend mit Eisessig extrahiert wurde. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in der Lit. beschrieben¹⁶⁾. Ausb. 17 g vom Schmp. 125° .

Pyrenyl-(3)-phenyl-carbinol: a) 5.0 g *Pyrenyl-(3)-phenyl-keton* wurden in 100 ccm Toluol gelöst, 10 g *Aluminiumisopropylat* zugefügt und das Gemisch während 3 Stdn. unter Rückfluß

¹⁶⁾ R. SCHOLL, K. MEYER und J. DONAT, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2180 [1937].

erhitzt. Anschließend wurden 80 ccm Isopropylalkohol und 10 g Aluminiumisopropylat zugegeben und auf gleiche Weise, wie beim Di-pyrenyl-(3)-carbinol beschrieben, das Aceton langsam während 6 Stdn. abdestilliert. Nach der Hydrolyse und dem Dekantieren verblieb ein Öl, das mit 30 ccm Petroläther (60–80°) extrahiert wurde. Der Rückstand wurde mit 100 ccm Methanol aufgeköcht und die Lösung heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Carbinol kristallin aus. Schmp. 126°. Ausb. 4.5 g.

$C_{23}H_{16}O$ (308.4) Ber. C 89.58 H 5.23 Gef. C 89.12 H 5.27

b) Eine Lösung von 5.0 g *Pyren-aldehyd-(3)* in 50 ccm absol. Benzol und 50 ccm absol. Äther wurde auf –70° abgekühlt und die doppelte stöchiometrische Menge einer Lösung von *Phenyllithium* in Äther zugegeben. Während 4 Stdn. wurde bei –70° gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach der Hydrolyse wurde das Lösungsmittel und geringe Mengen Brombenzols durch Wasserdampfdestillation entfernt, wobei eine zähe Masse hinterblieb. Diese wurde mit wenig Benzol aufgeköcht. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte ein farbloses Produkt aus vom Schmp. 126°. Ausb. 59% d. Th.

Die Darstellung und Aufarbeitung des Rohproduktes aus *Pyrenyl-(3)-lithium* und *Benzaldehyd* erfolgte analog wie bei b) beschrieben. Ausb. 48% d. Th. Beide Reaktionen lieferten das gewünschte Produkt nur, wenn sie bei –70° durchgeführt wurden. Bei höheren Temperaturen wurden ölige Produkte erhalten, aus denen keine Reinsubstanz isoliert werden konnte.

Pyrenyl-(3)-phenyl-methan: Die Reduktion des *Pyrenyl-(3)-phenyl-ketons* erfolgte analog wie bei der Darstellung des Di-pyrenyl-(3)-methans beschrieben. Das Rohprodukt wurde aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert. Schmp. 152°. Ausb. quantitativ.

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

symm. Di-pyrenyl-(3)-diphenyl-äthan (VII): Da wie im Falle des *Pyrenyl-(3)-tert.-butylphenyl-carbinols* bei der Reaktion von Halogenwasserstoffsäure mit dem *Pyrenyl-(3)-phenyl-carbinol* kein reines Produkt isoliert werden konnte, erfolgte die Darstellung des Äthanderivates mit *Vanadin(II)-chlorid* wie oben beschrieben. Das Rohprodukt wurde unter Stickstoff aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 207°. Ausb. quantitativ. Das farblose Produkt löste sich mit roter Farbe, die mit zunehmender Temperatur intensiver wurde.

$C_{46}H_{30}$ (582.7) Ber. C 94.81 H 5.19 Gef. C 94.81 H 5.20

Tri-pyrenyl-(3)-methylchlorid: 2.0 g *Di-pyrenyl-(3)-keton* wurden in 50 ccm siedendem Xylol gelöst. Man kühlte rasch auf Raumtemperatur ab und fügte rasch 50 ccm Äther zu. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 5 mMol *Pyrenyl-(3)-lithium*⁶⁾ in Benzol/Äther gegeben, wobei sich die Lösung rot färbte und nach einer Min. ein gelber Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde während 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Sämtliche Operationen wurden unter Reinstickstoff durchgeführt. Nach der Hydrolyse mit Wasser und verd. Salzsäure wurde Äther zugegeben, die wäßrige Phase abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen. Aus der Lösung kristallisierte nach dem Abdampfen der halben Äthermenge das *Carbinol*, das sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löste. Ausb. 10% d. Th.

Zur Überführung des Carbinols in das Methylchlorid wurde dieses in möglichst wenig Benzol gelöst und zur Lösung einige ccm *Acetylchlorid* gegeben, wobei sich die Lösung sofort intensiv grün färbte. Beim Stehenlassen während 3 Tagen fielen schwarzgrüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurden; Schmp. 185°. Ausb. 38% d. Th.

$C_{49}H_{27}Cl$ (651.2) Ber. C 90.38 H 4.18 Cl 5.44 Gef. C 90.51 H 4.20 Cl 5.30

Hexa-pyrenyl-(3)-äthan (XI): In einem Schlenk-Rohr, mit einem zweiten über eine Glasfilterfritte verbunden, wurden 48.3 mg *Tri-pyrenyl-(3)-methylchlorid* in 10 ccm absol. Xylol

gelöst und 90.7 mg *Silberpulver* zugegeben. Die Operationen wurden unter Reinstickstoff und im Dunkeln durchgeführt. Nachdem das Reaktionsgefäß während einer Nacht geschüttelt wurde, erhielt man eine violette Lösung, die in das zweite Schlenk-Rohr filtriert wurde. Mit dem Filtrierrückstand wurde eine quantitative Silberbestimmung durchgeführt, die einen quantitativen Umsatz bestätigte. Beim Abkühlen der Lösung auf die Temperatur der flüssigen Luft verschwand die Farbe nicht. Die Lösung wurde direkt eingesetzt zur Elektronenspinresonanz-Messung (s. Tab. 3).

Reduktion von Pyrenyl-(3)-phenyl-keton mit Cyclohexylmagnesiumbromid: Zu einer Lösung von *Cyclohexylmagnesiumbromid*, dargestellt aus 2.0 ccm Cyclohexylbromid, Magnesium und 10 ccm Äther, wurde eine Lösung von 4.0 g *Pyrenyl-(3)-phenyl-keton* in 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol zugegeben. Während der Zugabe erwärmte sich die Lösung und färbte sich violett. Nach einigen Minuten fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Erwärmen auf 60° während 2 Stdn. wurde über Nacht stehengelassen und anschließend mit Essigsäure hydrolysiert, wobei sich der Niederschlag löste. Die organische Phase wurde abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein zähes Öl, welches beim Überschichten mit Äther fest wurde und auf dem oben beschriebenen Weg gereinigt wurde. Ausb. 45% d. Th.; Misch-Schmp. mit *Pyrenyl-(3)-phenyl-carbinol* ohne Depression.

symm. Tetra-pyrenyl-(3)-äthan (III) aus Di-pyrenyl-(3)-methylchlorid und Phenyllithium: Zu einer Suspension von 1 g *Di-pyrenyl-(3)-methylchlorid* in 20 ccm absol. Benzol, 20 ccm absol. Xylol und 40 ccm absol. Äther wurde die stöchiometrische Menge einer äther. *Phenyllithium*-Lösung bei Raumtemperatur und unter Durchleiten von Reinstickstoff zugegeben. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch und färbte sich grün. Nach 30 Min. verschwand die Farbe, und es entstand ein farbloser Niederschlag. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde hydrolysiert und der farblose Niederschlag abfiltriert. Nach der oben beschriebenen Reinigung wurde das Produkt durch Misch-Schmp.-Bestimmung als *III* identifiziert. Ausb. 65% d. Th. Aus der äther. Lösung wurden einige mg Biphenyl isoliert und durch Misch-Schmp. identifiziert.

Corononaldehyd: Zu einer Lösung von 100 mg *Coronen* in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gab man 0.6 ccm Titan-tetrachlorid und 0.10 g *Dichlormethylbutyläther* bei 0°. Die Lösung wurde während 1/2 Stde. bei 0° und während 1 Stde. bei Raumtemperatur gehalten. Aus der blauen Lösung kristallisierte eine blaue Substanz. Nach der Hydrolyse mit konz. Salzsäure wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit Äther gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. >360°. Ausb. 78.9 mg.



Benzoylcoronen: 0.20 g *Coronen* löste man in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, gab 2 ccm Titan-tetrachlorid und anschließend 0.15 ccm *Benzoylchlorid* zu. Nachdem 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurde, erschien die Farbe der Lösung granatrot. Nach der Hydrolyse mit konz. Salzsäure erhielt man ein Öl, das in Benzol gelöst wurde. Bei vorsichtiger Zugabe eines Äthanol/Wasser-Gemisches fiel das *Benzoylcoronen* aus. Aus Aceton/Äthanol Schmp. 224 bis 225°¹²⁾. Ausb. 52% d. Th.

Acetylcoronen: Zu einer Lösung von 0.10 g *Coronen* in 20 ccm Nitrobenzol gab man 0.5 ccm *Acetanhydrid* und 2 g wasserfreies Aluminiumchlorid. Die Lösung wurde während 4 Stdn. bei -5° und während einer Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde hydrolysiert, die organische Phase neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Wasserdampfstrom entfernt. Der Rückstand wurde nach einiger Zeit fest und nach dem Trocknen aus Benzol

umkristallisiert. Ausb. 40% d. Th., Schmp. 206–207°. In konz. Schwefelsäure war die Lösungsfarbe rot.

$C_{26}H_{14}O$ (342.4) Ber. C 91.20 H 4.12 Gef. C 91.19 H 4.20

symm. Tetra- α -naphthyl-äthan (VIII): Zu einer Lösung von *Di- α -naphthyl-methylchlorid* in Benzol wurde *Quecksilber* gegeben und die Lösung während 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abtrennen von Quecksilber und vom Lösungsmittel durch Destillation blieb eine feste Substanz zurück, die, aus Xylol umkristallisiert, bei 277° (Zers.) schmolz. Ausbeute quantitativ.

Die Verbindung erwies sich identisch mit der von J. SCHMIDLIN⁴⁾ bei der Reaktion von Silberpulver mit *Di- α -naphthyl-methylchlorid* bei Raumtemperatur erhaltenen Substanz.

$C_{42}H_{30}$ (534.7) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.15 H 5.60

2,3-Di-[pyrenyl-(3)]-butan (IX): Die Darstellung erfolgte analog, wie beim *symm. Dipyrenyl-(3)-diphenyl-äthan* beschrieben, aus dem *Pyrenyl-(3)-methyl-carbinol*¹¹⁾ und *Vanadin-(II)-chlorid*. Schmp. 245° (unter Stickstoff). Ausb. 80% d. Th.

$C_{36}H_{26}$ (458.6) Ber. C 94.28 H 5.72 Gef. C 94.25 H 5.71

Pyrenyl-(3)- α -naphthyl-methan: Die Reduktion von *3-[α -Naphthoyl]-pyren*¹⁶⁾ erfolgte analog wie beim *Pyrenyl-(3)-phenyl-methan* beschrieben. Das Rohprodukt wurde in Tetra-chlorkohlenstoff gelöst und auf einer Aluminiumoxydsäule chromatographiert. Beim Eluieren mit Petroläther wurde die dritte Fraktion eingedampft und der Rückstand aus Essigsäure umkristallisiert. Schmp. 111°. Ausb. 69% d. Th.

$C_{27}H_{18}$ (342.4) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.82 H 5.40 Mol.-Gew. 385 (nach RAST)

Durchführung der ESR-Messungen: Die paramagnetischen Resonanz-Messungen wurden mit einer 3-cm-Mikrowellen-Apparatur ausgeführt. Dieselbe besteht aus einem Spektrometer mit Überlagerungs-Empfänger nach der Schaltung von J. M. HIRSHON und G. K. FRAENKEL¹⁷⁾, zu welcher noch eine 500-kHz-Hochfrequenz-Modulation hinzugefügt wurde.

Ein rechteckiger TE 102 Meßhohlraum wurde verwendet. Die Hochfrequenz-Modulations-spulen sind „extra-platt“ gewickelt und in einer zu den elektrischen Feldlinien senkrechten Ebene in der Mitte des Hohlraumes eingebaut. Die Öffnung erlaubt die Einführung eines Quarz-Gefäßes von 5 mm Durchmesser. Eine der beiden Endplatten ist durch eine Reihe von Spalten ersetzt, welche parallel zu den Stromlinien liegen und 0.3 mm dick und 5 mm breit sind. Dadurch ist es möglich, die Substanz zu beleuchten, ohne erhebliche Verluste des Hohlraumes zu verursachen.

Die Lichtquelle besteht aus einer Xenon-Lampe (Osram) und wurde nicht gefiltert.

Die Ermittlung der Anzahl der Radikale wurde durch Vergleich mit einem kalibrierten Präparat von Mn^{2+} in ZnS vorgenommen. Die damit erreichte Genauigkeit liegt bei 5 bis 10%.

Durchführung der IR-Messungen *): Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines „Perkin-Elmer-Double-beamspectrometer“ (Modell 21) vermessen. Es wurden zur genauen Ermittlung der Bandenmaxima jeweils vor und nach den Messungen Eichkurven registriert (Polystyrol, H_2O und CO_2 -Banden der Luft). Soweit die Proben im festen Zustand vorlagen, wurden sie nach der üblichen Methode der KBr-Preßlinge (3 mg/1 g KBr) verwendet.

*) Für die Ausführung dieser Messungen danken wir Herrn E. JACKSON, für wertvolle Diskussionen Herrn Dr. H. TSCHAMLER.

17) Rev. sci. Instruments 36, 34 [1955].