

251. Zur Kenntnis des Coronens

2. Mitteilung¹⁾

Dien-Anlagerungen in der Perylen- und Benzperylenreihe

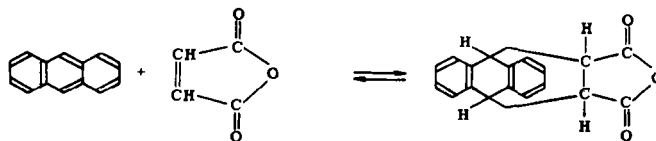
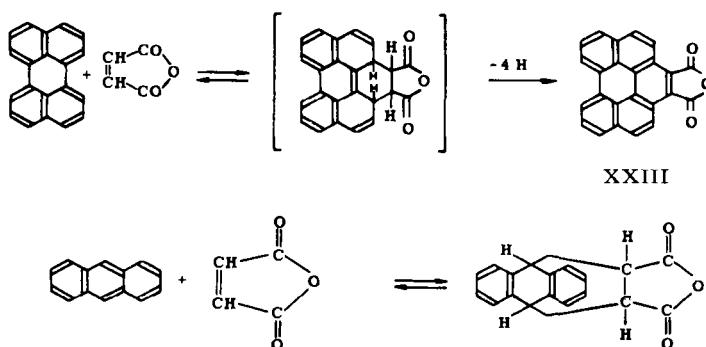
von H. Hopff und H. R. Schweizer

(28. VIII. 59)

Maleinsäureanhydrid addiert sich bekanntlich an die 9,10-Stellungen des Anthracens unter Bildung eines Adduktes, welches bei höherer Temperatur wieder in die Edukte zerfällt. Bei der Anlagerung bildet sich ein Dihydro-anthracen-Derivat mit zwei voneinander getrennten Benzolkernen, wobei ein Verlust an Resonanzenergie stattfindet (vgl. Formelbild 1). Da aber zugleich zwei neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen, ist die Gesamtreaktion schwach exotherm. Die Reaktionswärme ist ungefähr gleich: $4 E_{C-C} - 2 E_{C=C} - \Delta RE$, d. h. gleich der Energie der neu entstandenen Bindungen abzüglich derjenigen der verschwundenen und des Unterschiedes in der Resonanzenergie. DEWAR gibt dafür einen Wert von etwa 35 kcal/Mol- ΔRE an, WHELAND einen solchen von nur 15-20 kcal/Mol- ΔRE , was etwas tief gegriffen zu sein scheint^{1a)}.

Bei den aromatischen Verbindungen ist die Dien-Addition praktisch auf das Anthracen und die höheren linear anellierte Acene sowie verschiedene Benzolene und einige Derivate derselben beschränkt. Das Naphtalin bildet höchstens Spuren eines Adduktes; bei den Polymethylnaphtalinen liegt das Gleichgewicht indessen stark auf der Seite des letzteren²⁾.

Ein interessanter Fall tritt beim Perylen und einigen ähnlichen Verbindungen auf, wo ein Addukt zwar nicht gefasst werden kann, aber offensichtlich in kleinem Ausmass gebildet wird, da man bei Zugabe von Dehydrierungsmitteln das entsprechende



Formelbild 1

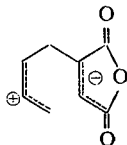
¹⁾ 1. Mitteilung: Helv. **40**, 541 (1957).

^{1a)} Vgl. M. J. S. DEWAR, *The Electronic Theory of Organic Reactions*, S. 150 (Oxford 1952); G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, S. 378 (New York 1955).

²⁾ M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON & H. L. HERZOG, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 273, 1991 (1950).

Benzoderivat fassen kann³⁾. In Gegenwart genügender Mengen eines geeigneten Dehydrierungsmittels wird das gebildete Addukt fortlaufend aus dem Gleichgewicht entfernt, und das Dehydrierungsprodukt lässt sich fast quantitativ erhalten. Bei Verbindungen, welche kein Addukt bilden, kann naturgemäss auch in Gegenwart von Dehydrierungsmitteln kein Dehydrierungsprodukt entstehen.

Der Mechanismus der Dien-Addition ist nicht bekannt. Einige Autoren nehmen an, dass die beiden entstehenden Bindungen gleichzeitig gebildet werden⁴⁾; andere halten einen zweistufigen Mechanismus für wahrscheinlicher, wobei eine Intermediärverbindung von nachfolgendem Typ angenommen wird⁵⁾:



Vor kurzem hat BROWN⁶⁾ die Dien-Addition an aliphatische und aromatische Verbindungen theoretisch betrachtet. Bei den aromatischen Verbindungen nimmt er an, dass die Aktivierungsentropie bei Reaktionen mit demselben Dienophil konstant sei, so dass die Unterschiede in der freien Energie der Aktivierung auf diejenigen der Reaktionsenthalpien zurückzuführen seien. Diese Annahmen scheinen gerechtfertigt, da alle betrachteten Verbindungen ähnliche Strukturen aufweisen. Nachdem alle anderen Faktoren sich im wesentlichen ähnlich sind, muss als grundlegende Variable der Unterschied in der Resonanzenergie zwischen der aromatischen Verbindung und dem daraus entstandenen Addukt angesehen werden. Die Aktivierungsenergie sollte deshalb proportional der sogenannten «Lokalisierungsenergie» für die beiden Atome sein, an denen die Addition stattfindet. Diese Energie ist gleich dem Unterschied in den Resonanzenergien, vermehrt um die Energie, welche zur Lokalisierung zweier Elektronen in den beanspruchten Stellungen nötig ist, und wurde von BROWN als «para-Lokalisierungsenergie» P bezeichnet, da die Dien-Addition an zwei para-ständigen Kohlenstoffatomen erfolgt:

$$P = R - R_A + 2\beta, \quad (1)$$

worin R die Resonanzenergie der ursprünglichen Molekel, R_A diejenige des Adduktes und 2β die zur Lokalisierung zweier Elektronen nötige Energie bezeichnen.

Die so berechneten para-Lokalisierungsenergien stimmen für Additionen vom Typus Anthracen (vgl. Formelbild 1) bei einer grossen Zahl von Aromaten vorzüglich mit den experimentellen Befunden überein. Die wenigen für Additionen vom Typus Perylen (Formelbild 1) an kata- und peri-anellierte Aromaten von BROWN berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Daten nicht eindeutig überein, so dass wir uns für eine Neuberechnung entschlossen. Der Grund für die Diskrepanz zwischen den beiderlei Werten dürfte darin liegen, dass für die Berechnung der Addition vom Perylentypus an kata- und peri-anellierte Aromaten nur einige wenige, nach verschiedenen Methoden erhaltene Zahlen für Resonanzenergien zur Verfügung

³⁾ E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, S. 285 (2. Aufl., Berlin 1952).

⁴⁾ R. D. BROWN, *Quart. Reviews* **6**, 63–99 (1952).

⁵⁾ M. J. S. DEWAR, *The Electronic Theory of Organic Reactions*, S. 151 (Oxford 1952).

⁶⁾ R. D. BROWN, *J. chem. Soc.* **1950**, 691, 2730; **1951**, 1622, 3129.

standen, die offenbar gegenseitig nicht allzu gut übereinstimmten, wogegen für die Berechnung der Additionen vom Anthracentypus Resonanzenergie-Werte benutzt wurden, die nach einer einheitlichen Methode berechnet worden waren und deshalb eine sehr gute gegenseitige Übereinstimmung zeigten.

Einen recht einfachen, direkten Weg zur Berechnung der Lokalisierungsenergie für einzelne Stellungen in Verbindungen, welche keine ungeradzahligen Ringe enthalten, hat DEWAR⁷⁾ beschrieben. Danach erhält man die Lokalisierungsenergie ΔE_i für ein Atom i leicht nach der Beziehung:

$$\Delta E_i = 2\beta (a_r + a_s), \quad (2)$$

worin a_r und a_s die Koeffizienten des nichtbindenden Molekularorbitals an den dem Atom i benachbarten Atomen r und s im Resonanzsystem sind, das aus der ursprünglichen Verbindung durch Entfernung des Atomes i entsteht. Die Berechnung dieser Koeffizienten, welche andernorts beschrieben wurde⁸⁾, ist einfach. Die para-Lokalisierungsenergie lässt sich dabei allerdings nur angenähert als Summe zweier einzelner Lokalisierungsenergien bestimmen. Die relative Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit denjenigen von BROWN ist indessen vorzüglich, und das Verfahren bietet den grossen Vorteil, dass es auf beliebige Aromaten anwendbar ist, ohne dass ihre Resonanzenergien und diejenigen der entstehenden Addukte berechnet werden müssen.

Für unsere Berechnung der para-Lokalisierungsenergien einiger wichtiger peri- und kata-annelierter Aromaten haben wir deshalb die Methode von DEWAR verwendet. Diese Verbindungen sind zusammen mit den Lokalisierungsenergien der jeweils in Frage kommenden Stellungen in der nachfolgenden Übersicht (Formelbild 2) enthalten. Die para-Lokalisierungsenergien sind zusammen mit einigen von BROWN berechneten Werten, den experimentellen Befunden früherer Autoren und unseren eigenen Ergebnissen in Tab. 1 zusammengestellt, wobei die Verbindungen anhand ihrer para-Lokalisierungsenergien nach sinkender Reaktionsfähigkeit angeordnet sind (S. 2320).

Die errechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentellen Befunden überein. So reagiert Bisanthen (XVII) in siedendem Nitrobenzol glatt mit einer oder zwei Molekeln Maleinsäureanhydrid, wobei Benzbisanthendicarbonsäureanhydrid oder Ovalentetracarbonsäuredianhydrid entstehen⁹⁾. Auch 1,14-Benzbisanthen (XVIII)⁹⁾, 2,3;10,11-Dibenzperylen (VI)¹⁰⁾ und 1,2-Benz-6',12-oxido-perylen (XVI)¹¹⁾ reagieren unter diesen Bedingungen noch sehr rasch, während Perylen selber eine längere Reaktionszeit benötigt und bei 1,12-Benzperylen (IX) keine Anlagerung mehr eintritt¹⁰⁾. Ebenso tritt bei Perylen im Gegensatz zu Bisanthen nur eine einseitige Anlagerung auf. Interessant ist der Fall des 1,2;11,12-Dibenzperylens (V), wo sich das nicht dehydrierte Primäraddukt fassen liess⁹⁾. Nach den errechneten Werten sollte dies auch beim Bisanthen möglich sein, doch scheinen hier keinerlei Versuche zur Isolierung des Primäradduktes gemacht worden zu sein.

⁷⁾ M. J. S. DEWAR, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3341 ff., 3357 (1952).

⁸⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS, J. chem. Physics **18**, 265, 275, 283 (1950).

⁹⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **82**, 55, 46 (1949); R. SCHOLL & K. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. **67**, 1236 (1934).

¹⁰⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

¹¹⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **73**, 351 (1940).

Nach Angaben von CLAR¹²⁾ erfolgt nun die Umsetzung mit Perylen wesentlich glatter beim Arbeiten in einer Maleinsäureanhydridschmelze mit Chloranil als Dehydrierungsmittel. Wir haben diese Angaben überprüft und gefunden, dass bereits bei Reaktionszeiten von 5–20 Minuten das 1,12-Benzperylendicarbonsäureanhydrid in Reinausbeuten bis zu 70% isoliert werden kann. Auch das 1,12-Benzperylen reagiert unter diesen Bedingungen zum Coronen-1,2-dicarbonsäureanhydrid, wobei jedoch nach fünfständiger Reaktionsdauer nur Ausbeuten von 25–30% an reinem Anhydrid erhalten wurden, während bei kürzerer Dauer die Ausbeuten stark sanken. Die Anhydride wurden anhand der Ultraviolettpektren der entsprechenden Dicarbonsäuren sowie durch Decarboxylierung zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen identifiziert, wobei Ausbeuten bis 70% erhalten wurden. Bemerkenswert ist, dass die Decarboxylierung mit Natronkalk beim Benzperylendicarbonsäureanhydrid bereits bei 350° glatt verläuft, wogegen das Coronendicarbonsäureanhydrid unter diesen Bedingungen lediglich wieder etwas Benzperylen zurückbildet und nur bei Temperaturen über 400° befriedigend decarboxyliert wird. Im Verlaufe unserer Arbeiten erschien eine Veröffentlichung ähnlichen Inhalts von CLAR & ZANDER¹³⁾; sie enthielt ferner die Feststellung, dass das 1,12;2,3;8,9-Tribenzperylen (XV) leichter reagiert als das 1,12-Benzperylen, was mit den berechneten Werten übereinstimmt.

Durch Umsetzung von 2,3;10,11-Dibenzperylen mit Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von Chloranil stellten wir sodann ein Tribenzperylendicarbonsäureanhydrid dar, dessen Decarboxylierung das entsprechende Tribenzperylen lieferte. Die Anlagerung an das 2,3;10,11-Dibenzperylen kann in drei verschiedenen Stellungen erfolgen. Die Berechnung der para-Lokalisierungsenergien zeigte, dass die 1,12-Stellung die grösste Reaktionsfähigkeit besitzt (vgl. Formelbild 3). Wir nehmen deshalb an, dass die dabei erhaltene Verbindung das bisher noch nicht beschriebene 1,12;2,3;10,11-Tribenzperylen (XII) bzw. dessen Dicarbonsäureanhydrid darstellt. Auch bei diesem Kohlenwasserstoff ist eine Anlagerung an drei Orten möglich. Die Berechnungen ergaben die höchste Reaktionsfähigkeit in den 6,7-Stellungen mit einer para-Lokalisierungsenergie von $3,52 \beta$ (vgl. Formelbild 3), welches zugleich den höchsten Wert der in Tab. 1 aufgeführten Perylene darstellt. Wie die Versuche zeigten, reagierte 1,12;2,3;10,11-Tribenzperylen auch bei 8ständiger Reaktionsdauer mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid und Chloranil bei 200° nicht mehr.

Bei Picen, Chrysen, Phenathren und Triphenylen, welche alle noch höhere Lokalisierungsenergien aufweisen, wurde ebenfalls keine Reaktion mehr beobachtet. Vom Phenanthren hatte CLAR bereits früher berichtet, dass mit Maleinsäureanhydrid keine Anlagerung stattfindet¹³⁾.

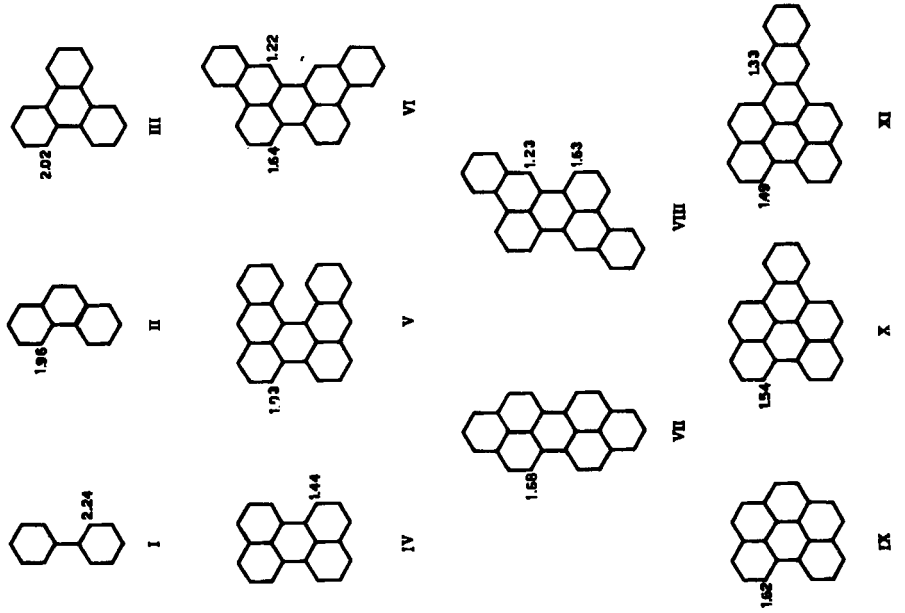
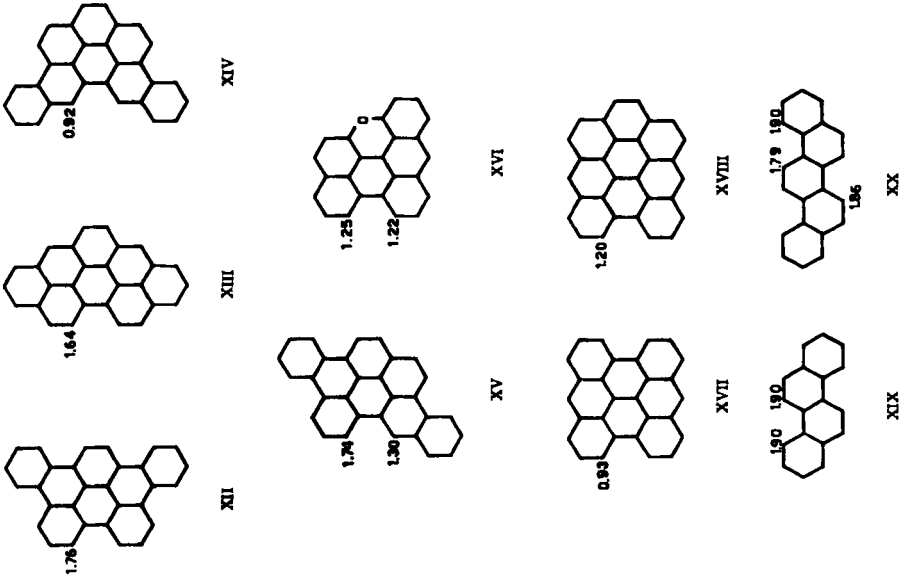
Diese Befunde stehen in Parallele zu den Verhältnissen bei den linear kondensierten Aromaten und ihren Additionen vom Anthracentypus. Pentacen bildet bekanntlich bereits in der Kälte ein Addukt¹⁴⁾ und Anthracen beim Erwärmen¹⁵⁾, wogegen Naphthalin nicht mehr reagiert²⁾. Ein direkter Vergleich der Verhältnisse

¹²⁾ E. CLAR & M. ZANDER, J. chem. Soc. **1957**, 4616.

¹³⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 853 (1932).

¹⁴⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 2194 (1931).

¹⁵⁾ E. CLAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 1682 (1930); O. DIELS & K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 (1931).



Formelbild 2

Tabelle 1
Lokalisierungsenergien und Reaktionsfähigkeit einiger peri- und kata-anellierter Kohlenwasserstoffe

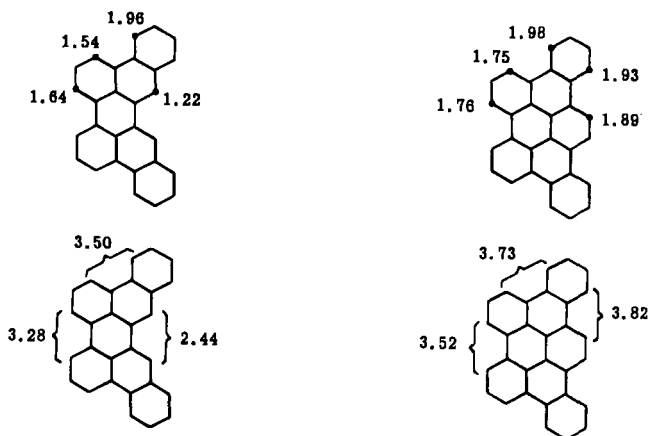
Verbindung	Ort	Nr.	Lokalisierungsenergie, β		Experiment	
1,12; 4,5; 8,9-Tribenzperylene . . .	6:7	XIV	1,84	^{a)}		
Bisanthen	1:14	XVII	1,86	—	+ ⁹⁾	
1,2; 11,12-Dibenzperylene	6:7	V	2,06	—	+ ⁹⁾	
1,14-Benzbisanthen	7:8	XVIII	2,40	—	+ ⁹⁾	
2,3; 10,11-Dibenzperylene	1:12	VI	2,44	—	+ ¹⁰⁾	+
1,2-Benz-6',12-oxidoperylen	6:7	XVI	2,47	—	+ ¹¹⁾	
2,3; 8,9-Dibenzperylene	6:7	VIII	2,86	—	+ ⁹⁾	
Perylen	1:12	IV	2,88	3,92	+ ^{10,12)}	+
Anthraceno-(1',4'; 1,12)-perylene	6:7	XI	2,98	—		
1,12; 2,3; 8,9-Tribenzperylene	6:7	XV	3,04	—	+ ¹²⁾	
Naphto-(1',4'; 1,12)-perylene	6:7	X	3,08	—		
1,12-Benzperylene	6:7	IX	3,24	—	+ ¹²⁾	+
2,3; 10,11-Dibenzperylene	6:7	VI	3,28	—		
1,12; 3,4; 9,10-Tribenzperylene	6:7	XIII	3,28	—		
3,4; 9,10-Dibenzperylene	1:12	VII	3,36	—		
1,12; 2,3; 10,11-Tribenzperylene	6:7	XII	3,52	—		—
Picen	1:14	XX	3,71	3,97		—
Picen	6:7	XX	3,72	3,80		—
Chrysen	6:7	XIX	3,80	4,57		—
Phenanthren	4:5	II	3,92	4,37	— ¹³⁾	—
Triphenylen	1:12	III	4,04	4		—
Diphenyl*)	2:2'	I	4,48	4,33		
Pentacen	6:13	—	1,60	3,18	+ ¹⁴⁾	
Anthracen	9:10	—	2,52	3,31	+ ¹⁵⁾	
Naphtalin	1:4	—	3,62	3,68	— ²⁾	

*) Der Berechnung wurde ein Resonanzintegral von 0,5 β für die 1,1'-Bindung und von 1,0 β für alle anderen Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zugrunde gelegt.

bei den beiden Additionstypen ist indessen nicht möglich, da einerseits wesentliche sterische Unterschiede bestehen und andererseits die nach der Methode von DEWAR erhaltenen para-Lokalisierungsenergien für die beiden Additionstypen nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, worauf weiter unten noch eingetreten wird.

In Erweiterung dieser Ergebnisse befassten wir uns noch mit dem Verhalten anderer Dienophile. So liess sich Perylen mit Maleinsäure-dimethylester oder Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester in Gegenwart von Chloranil bei 200° zu dem bisher noch nicht bekannten 1,12-Benzperylene-1',2'-dicarbonsäureester (XXI) umsetzen. Auch p-Benzochinon liess sich in siedendem Nitrobenzol an Perylen anlagern, wobei das 1',4';1,12-Naphtoperylen-5',8'-chinon (XXII) in allerdings nur geringer Ausbeute isoliert wurde. Die durch entsprechende zweifache Anlagerung entstehenden Verbindungen konnten nicht beobachtet werden.

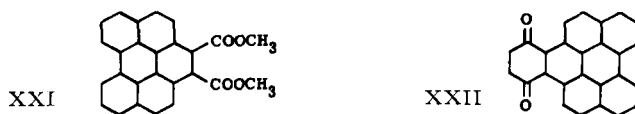
Mit 1,12-Benzperylen trat keine der beiden Anlagerungen auf, obschon die Umsetzung mit Maleinsäure-dimethylester bei 270° versucht wurde.



Formelbild 3

Lokalisierungsenergien von 2,3;10,11-Dibenzperylen und 1,12;2,3,10,11-Tribenzperylen.

Das ausserordentlich reaktionsfähige Nitroäthylen, welches auch schon zu Dien-synthesen herangezogen worden war¹⁶⁾, zerfällt interessanterweise bei den benötigten Temperaturen von über 100° und wirkt dabei als mildes Nitrierungsmittel. Aus Perylen erhielt man so anstelle einer Anlagerungsverbindung das bisher noch nicht bekannte Mononitroperylen, aus 1,12-Benzperylen ein Mononitrobenzperylen. Das



letztere dürfte als Isomergemisch vorliegen. Das Vorliegen von Nitroverbindungen von Perylen bzw. Benzperylen wurde mittels ihrer Ultravioletspektren sichergestellt.

Die Untersuchungen lassen demnach den Schluss zu, dass die von DEWAR beschriebene Näherungsmethode zur Berechnung der para-Lokalisierungsenergien bei peri- und kata-anellierten Aromaten mit Erfolg angewendet werden kann. Maleinsäureanhydrid reagiert mit diesen Verbindungen in Gegenwart von Chloranil unter Anlagerung und gleichzeitiger Dehydrierung, sofern die para-Lokalisierungsenergie einen Wert von 3,24 β oder weniger besitzt, während bei einem solchen von 3,52 β oder darüber keine Reaktion mehr eintritt. Für Maleinsäure-dimethylester und Benzochinon liegen die entsprechenden Grenzen tiefer und betragen 2,88 β bzw. 3,24 β ; es ist ferner anzunehmen, dass die letzteren beiden Dienophile in Analogie zum Maleinsäureanhydrid bei Verbindungen mit niedrigeren para-Lokalisierungsenergien entsprechend leichter reagieren.

¹⁶⁾ K. ALDER, H. F. RICHARD & E. WINDEMUTH, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 2451 (1938); A. ETIENNE, A. SPIRE & E. TOROMANOFF, Bull. Soc. chim. France **1952**, 750.

Aus den berechneten para-Lokalisierungsenergien kann ferner der Unterschied zwischen der Resonanzenergie der ursprünglichen Verbindung und derjenigen des Adduktes ermittelt werden. Da bereits die individuellen Lokalisierungsenergien ΔE_1 nur Näherungswerte darstellen, wobei Energieterme höherer Ordnung vernachlässigt werden, haben wir eine Anzahl derselben mit denjenigen verglichen, welche mit der MO-Methode erhalten werden, und eine vorzügliche lineare Korrelation gefunden. Allerdings sind die ersteren Werte durchweg niedriger als die letzteren, wogegen ihre Reihe etwa doppelt so steil ansteigt. Beim Vergleich der daraus erhaltenen para-Lokalisierungsenergien linear anellierter Aromaten mit denjenigen von BROWN zeigte sich diese Erscheinung in noch höherem Masse, wobei ebenfalls eine vorzügliche lineare Korrelation besteht. Die Beziehung zwischen den beiden Reihen ist durch die Regressionsgerade gegeben:

$$P_{\text{BROWN}} = 2,646 \beta + 0,287 \cdot P_{\text{DEWAR}} \quad (3)$$

Bei den peri- und kata-anellierten Aromaten wurde keine befriedigende Korrelation zwischen den entsprechenden beiden Reihen gefunden. Wir nehmen indessen an, dass dafür angenähert die der obigen parallele Beziehung gilt:

$$P_{\text{kata, peri}} = 3,09 \beta + 0,287 \cdot P_{\text{DEWAR}} \quad (4)$$

Diese basiert unter Benützung desselben Regressionskoeffizienten auf dem von BROWN angeführten Wert der para-Lokalisierungsenergie für Perylen, da diesem dieselbe Reihe von Resonanzenergien zugrunde liegt wie bei den linear anellierten Aromaten. Der Wert von Diphenyl, von dem dasselbe gilt, stimmt mit der Beziehung (4) gut überein.

Aus den Beziehungen (1) und (4) ergibt sich als Zusammenhang zwischen den von uns berechneten para-Lokalisierungsenergien und dem effektiven Verlust an Resonanzenergie:

$$\Delta R = R - R_A = 1,09 \beta + 0,287 \cdot P_{\text{DEWAR}} \quad (5)$$

Setzt man β mit seinem Wert von $-17,1$ kcal/Mol in (5) ein, so erhält man für ΔR die folgenden Werte: Bisanthen $-27,8$ kcal/Mol, Perylen $-32,8$ kcal/Mol, 1,12-Benzperylen $-34,6$ kcal/Mol und 1,12;2,3;10,11-Tribenzperylen $-35,9$ kcal/Mol.

Der Verlust an Resonanzenergie bestimmt weitgehend die Grösse der Reaktionsenthalpie und damit die Lage des Gleichgewichtes zwischen aromatischer Verbindung und Addukt, da man annehmen darf, dass die Summe der Bildungsenthalpien und die Reaktionsentropie sich innerhalb der vorliegenden Reihe nicht wesentlich ändern. In den untersuchten Fällen dürfte dieses Gleichgewicht allerdings eine untergeordnete Rolle spielen, da das abgebildete Addukt infolge der Dehydrierung fortlaufend daraus entfernt wird. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der einzelnen Aromaten muss vielmehr auf die Verschiedenheit ihrer Aktivierungsenergien zurückgeführt werden, welche der para-Lokalisierungsenergie proportional sind.

Experimenteller Teil

Das verwendete Perylen wurde uns entgegenkommenderweise von der BADISCHEN ANILIN-UND SODAFABRIK in Ludwigshafen a. Rhein zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um ein technisches Produkt, welches trotz einigen Verunreinigungen ohne weitere Reinigung verwendet werden konnte. Das 1,12-Benzperylen wurde teils von uns hergestellt, teils wurde ein Präparat der RÜTGERSWERKE in Castrop-Rauxel verwendet, das man durch Chromatographie an Alox

reinigte. Von derselben Firma stammten das 2,3; 10,11-Dibenzperylen und das Triphenylen. Zur Reinheitsprüfung der verwendeten und dargestellten Kohlenwasserstoffe und Ester wurde die aufsteigende Papierchromatographie an acetyliertem Papier (SCHLEICHER & SCHÜLL, Nr. 2043b acetyliert) nach WIELAND & KRACHT¹⁷⁾ benutzt, mit Benzol-Methanol-Wasser (2:6:1) als mobiler Phase. Allerdings stellten wir verhältnismässig grosse Schwankungen der Rf-Werte fest. Zur Säulenchromatographie wurde standardisiertes Aluminiumoxyd von MERCK benutzt.

1,12-Benzperylen-1',2'-dicarbonsäureanhydrid (XXIII): 5,2 g (20 mM) Perylen wurden mit 78,0 g (800 mM) Maleinsäureanhydrid gemischt und auf 190–200° erwärmt. Innerhalb 5 Min. wurden portionenweise 9,8 g (40 mM) Chloranil unter ständigem Rühren zugesetzt. Man liess 15 Min. unter Rühren weiterreagieren, setzte ca. 100 ml Nitrobenzol zu und liess abkühlen. Das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, mit heissem Nitrobenzol, Toluol und Äthanol gewaschen und das erhaltene rohe Anhydrid (5,9 g) bei 0,05 Torr fraktioniert sublimiert. Bei 150° und 250° wurden Reste von Chloranil und Perylen entfernt, bei 340–360° sublimierte das Anhydrid. Es wurde zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert und mit Benzol ausgekocht; Ausbeute 5,0 g (14,5 mM; 70% d. Th.).

Wie in weiteren Versuchen festgestellt wurde, führte ein kleinerer Überschuss an Maleinsäureanhydrid zu geringeren Ausbeuten; ebenso wirkten sich eine Verringerung oder Erhöhung der Chloranilmenge aus.

Zur Analyse wurde das Anhydrid noch einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert, zweimal mit Benzol ausgekocht und 72 Std. bei 100°/0,02 Torr getrocknet; orangerote Nadeln, Smp. über 440° (Lit. 465°¹⁰⁾). Das IR.-Spektrum in KBr zeigte die beiden starken Absorptionsbanden der Carbonylgruppen des Anhydrids bei 5,45 und 5,67 μ , sowie zwei starke Banden bei 7,73 und 8,47 und zwei mittlere bei 7,52 und 8,20 μ , welche vom Brückensauerstoff herrühren dürften.

$C_{24}H_{10}O_3$ (346,08) Ber. C 83,23 H 2,91% Gef. C 83,12 H 2,93%

Vom Natriumsalz der Dicarbonsäure wurde ein UV.-Spektrum in 0,01-n. wäss. Natronlauge aufgenommen mit folgenden Maxima: 2290 Å (log ϵ = 4,78), 2975 (4,78), 3085 (4,90), 3335 (3,97), 3500 (4,09), 3675 (4,36), 3875 (4,42). (vgl. Fig. 1).

1,12-Benzperylen (IX): 1,40 g (4 mM) Anhydrid XXIII wurden mit 10,8 g Natronkalk verrieben, in ein einseitig geschlossenes Glasrohr abgefüllt, mit einigen Tropfen Methanol-Wasser angefeuchtet und zur Überführung in das Natriumsalz einige Std. auf 100–110° erwärmt. Anschliessend wurde die trockene Mischung bei 0,05 Torr auf 360° erhitzt, wobei das gebildete Benzperylen auf die kalten Rohpartien heraussublimierte. Es wurde in Xylol gelöst, mittels Schnellchromatogramm an 10 g Alox gereinigt und die Lösung eingeengt, wobei das Benzperylen beim Abkühlen in kleinen, grünlichgelben Plättchen auskristallisierte; Ausbeute 0,78 g (2,8 mM; 70%), Smp. 273° (korr., Lit.: 273°¹⁰⁾), Misch-Smp. mit Perylen 244°.

Eine in Xylol gelöste Probe der Substanz wurde nochmals durch 5 g Alox chromatographiert, zweimal umkristallisiert und bei 320–340°/0,05 Torr sublimiert.

$C_{22}H_{12}$ (276,10) Ber. C 95,62 H 4,38% Gef. C 95,44 H 4,40%

Im Papierchromatogramm zeigte sich ein einzelner, stark violett fluoreszierender Fleck (Rf = 0,275–0,309), der sich deutlich von dem weisslich-blau fluoreszierenden Fleck des Perylens (relatives Rf = 1,07–1,18) unterschied.

Das UV.-Spektrum in Cyclohexan («MERCK») zeigte folgende Maxima: 2210 Å (log ϵ = 4,84), 2870 (4,78), 2980 (4,91), 3295 (3,86), 3460 (4,10), 3650 (4,42), 3850 (4,52) (vgl. Fig. 1).

Bei Wiederholung der Darstellung von Benzperylen lagen die Ausbeuten in allen Fällen um 70%.

1,12-Benzperylen-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester (XXI). – a) *Durch Anlagerung von Maleinsäuredimethylester*. 0,52 (2 mM) Perylen und 0,98 g (4 mM) Chloranil wurden in 10 ml (ca. 80 mM) Maleinsäure-dimethylester 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der überschüssige Ester im Vakuum entfernt, bis der Rückstand völlig trocken war. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhielt man olivegrüne Nadeln (3,21 g), welche vorwiegend aus Fumarsäure-dimethylester bestanden. Durch fraktionierte Sublimation im Vakuum wurde das Gemisch getrennt, wobei der gesuchte Ester bei 190–240°/0,05 Torr in orangegelben Nadeln sublimierte; Ausbeute 0,266 g (0,68 mM; 34%).

¹⁷⁾ TH. WIELAND & W. KRACHT, *Angew. Chem.* **69**, 172 (1957).

Das Sublimat wurde an 20 g Alox chromatographiert: Cyclohexan-Benzol (4:1) eluierte einige mg Perylen, mit reinem Benzol erhielt man den Ester (0,223 g), welcher durch Umkristallisation aus Toluol in kleinen, grünlichgelben Plättchen erhalten wurde; Ausbeute: 0,145 g (0,37 mM; 18%), Smp. 255–256° (korr.). Zur Analyse wurde eine Probe bei 240°/0,02 Torr sublimiert.

$C_{26}H_{16}O_4$ (392,39) Ber. C 79,58 H 4,11% Gef. C 79,68 H 4,23%

Im Papierchromatogramm zeigte sich ein einzelner, blau fluoreszierender Fleck, der sich bezüglich Fluoreszenzfarbe und Rf von demjenigen des Perylens kaum unterschied, so dass anhand des Papierchromatogramms keine sichere Identifizierung des Esters möglich war.

Das UV.-Spektrum in Cyclohexan wies folgende Maxima auf: 2315 Å ($\log \epsilon = 4,94$), 3120 (4,97), 3420 (4,30), 3650 (4,52), 3850 (4,60) (vgl. Fig. 1).

b) *Durch Anlagerung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester.* 0,51 g (2 mM) Perylen wurden heiss in 1,42 g (10 mM) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 3 ml Nitrobenzol gelöst. Die Lösung wurde auf 200° erhitzt und im Verlaufe von 20 Min. unter Rühren mit 0,74 g (3 mM) Chloranil versetzt. Nach weiteren 40 Min. liess man abkühlen, entfernte überschüssiges Lösungsmittel im Vakuum und kristallisierte zweimal aus Benzol um, wobei man 0,267 g einer gelb-olivnen Substanz, Smp. 238–240°, Misch-Smp. mit Perylen 195°, erhielt. Sublimation bei 0,05 Torr lieferte bei 190–240° orangefarbene Nadeln (0,176 g = 0,45 mM; 22%) vom Smp. 242–243° (unkorr.), welche durch Misch-Smp. mit 1,12-Benzperylen-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester aus obig beschriebnem Ansatz sowie durch Mikroanalyse identifiziert wurden.

$C_{26}H_{16}O_4$ (392,39) Ber. C 79,58 H 4,11% Gef. C 79,26 H 4,22%

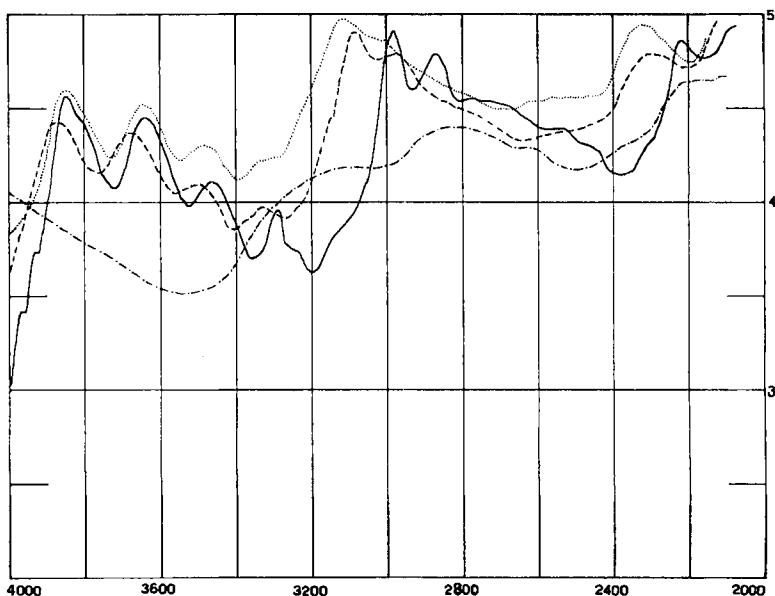


Fig. 1. UV.-Spektren des 1,12-Benzperylens und seiner Derivate

— 1,12-Benzperylen, - - - 1,12-Benzperylen-1',2'-dicarbonsäure,
 1,12-Benzperylen-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester, - · - · - Nitrobenzperylen

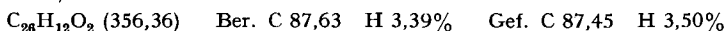
1',4';1,12-Naphtoperylen-5',8'-chinon (XXII): 1,0 g (4 mM) Perylen und 2,0 g (19 mM) sublimiertes p-Benzochinon wurden in 10 ml Nitrobenzol gelöst und 8 Std. in einem Bad mit siedendem Trichlorbenzol auf 190–210° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingedampft und mit Äthanol gewaschen. Der Rückstand (1,26 g) wurde mit Benzol ausgekocht und dreimal aus Nitrobenzol umgefällt. Die so erhaltene Substanz (0,43 g) war nicht kristallin.

Die alkoholische Waschlösung, der benzolische Auszug und die Nitrobenzol-Mutterlauge wurden zur Trockne eingengt, mit Cyclohexan und Benzol extrahiert und der Extrakt chromato-

graphiert, wobei Cyclohexan-Benzol (4:1) noch 0,23 g unverändertes Perylen eluierten, welches durch Smp. und Misch-Smp. identifiziert wurde.

Die aus Nitrobenzol umgefällte Substanz (0,43 g) wurde heiss mit Benzol extrahiert. Der Rückstand war in heissem Nitrobenzol und Dimethylformamid löslich, konnte aber nicht kristallin erhalten werden. Beim Behandeln mit heisser Natronlauge und Natriumhydrosulfit ging er in Lösung. Beim Ansäuern fiel jedoch weder eine Säure noch eine Kùpensäure aus; durch Luftoxydation konnte kein Chinon gefäìllt werden, weshalb die Lösung verworfen wurde.

Der Benzolextrakt lieferte 0,13 g kristalline Substanz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Auskochen mit Benzol erhielt man das Chinon XXII in dunkelvioletten Nadeln; Ausbeute 0,12 g (0,34 mM; 11 % bezogen auf 0,77 g verbrauchtes Perylen); Smp. über 360°; löslich in kalter Schwefelsäure mit grüner Farbe; sehr wenig löslich in heissem Aceton, Eisessig, Benzol (schwach rötlich), löslich in heissem Xylol (rot), gut löslich in heissem o-Dichlorbenzol, Nitrobenzol (violett), Dimethylsulfoxyd und Dimethylformamid (rot-violett).

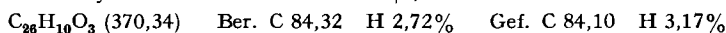


Coronen-1,2-dicarbonensäureanhydrid (XXIV): 1,12-Benzperylen wurde analog zum Perylen mit Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von Chloranil bei 190–210° umgesetzt, indessen wurde am Ende der Reaktion hierbei kein Nitrobenzol zugesetzt und lediglich heisses Toluol und Alkohol zum Auswaschen des rohen Anhydrides benutzt. Über die Versuche orientiert die nachstehende Tabelle.

Benzperylen	Maleinsäure anhydrid	Chloranil	Dauer	Ausbeute	
				roh	sublimiert
g (mM)	g (mM)	g (mM)	Min.	g	g (% d. Th.)
0,55 (2)	8,0 (82)	1,5 (6)	30	—	—
0,83 (3)	8,0 (82)	2,4 (10)	60	—	—
0,28 (1)	4,0 (41)	0,37 (1,5)	60	0,16	0,07 (19%)
1,10 (4)	16,0 (164)	2,9 (12)	60	0,39*)	0,08 (6%)
0,83 (3)	8,0 (82)	2,4 (10)	300	0,52	0,31 (28%)

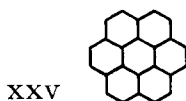
*) 0,29 g unverändertes Benzperylen konnten zurückgewonnen werden.

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Nitrobenzol fiel das Anhydrid in feinen, hellorange Nadeln an. Zur Analyse wurde eine Probe bei 340°/0,04 Torr sublimiert.



Das IR.-Spektrum in KBr zeigte die beiden Absorptionsbanden der Carbonylgruppen des Anhydrides bei 5,44 und 5,66 μ , wovon die erstere etwas schwächer, ferner eine starke Bande bei 7,81, zwei mittlere bei 8,30 und 8,46 und eine schwächere bei 7,53 μ , welche vom Brückensauerstoff des Anhydrides herrühren dürften.

UV.-Spektrum des Natriumsalzes der Dicarbonensäure in 0,01-n. wäss. Natronlauge: Maxima bei 2970 Å (log $\epsilon = 4,65$), 3075 (5,03), 3450 (4,36), 3840 (2,81) (vgl. Fig. 2).



Coronen (XXV): 50 mg (0,13 mM) Coronendicarbonensäureanhydrid wurden mit 0,30 g Natronkalk verrieben, mit Äthanol angefeuchtet und bei 100° getrocknet. Decarboxylierung bei 420–440°/0,05 Torr gab 29,5 mg (0,1 mM; 73%) Coronen. Es wurde dreimal aus Xylol umkristallisiert, bei 250° im Vakuum sublimiert und noch zweimal aus Xylol umkristallisiert; Ausbeute 7,3 mg, schwach gelbe Nadeln, Smp. 440° (unkorr.).

Das Papierchromatogramm zeigte einen einzigen, sehr schwach blau fluoreszierenden Fleck, $R_f = 0,263$.

Das UV.-Spektrum in Cyclohexan zeigt die charakteristischen Coronen-Maxima zwischen 2800 und 3600 Å: 2905 Å ($\log \epsilon = 4,96$), 2980 (5,05), 3025 (5,47), 3250 (4,38), 3355 (4,24), 3405 (4,81), 3470 (4,08), 3630 (2,55), 3810 (2,61), 3850 (2,62), 3875 (2,61) (vgl. Fig. 2).

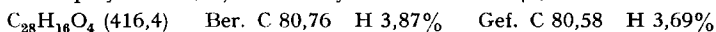
Behandlung von 0,040 g Anhydrid mit 0,40 g Natronkalk bei 330° im Vakuum lieferte nur 6,6 mg Benzperylen (Papierchromatogramm und Misch-Smp.).

Coronendicarbonsäure-dimethylester (XXVI). — a) *Versuche zur Anlagerung von Maleinsäure-dimethylester an 1, 12-Benzperylen*. 3,0 g (11 mM) 1, 12-Benzperylen wurden in 60 ml (ca. 480 mM) Maleinsäure-dimethylester auf 200° erhitzt und im Verlauf von 4 Std. insgesamt mit 6,0 g (24 mM) Chloranil portionenweise versetzt, wonach man weitere 4 Std. bei derselben Temperatur unter ständigem Rühren reagieren liess. Nach Eindampfen zur Trockne wurden Reste von Chloranil durch Sublimation bei 150° im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Cyclohexan-Benzol an Alox chromatographiert. Die ersten Fraktionen mit Cyclohexan-Benzol (3:1) als Eluiermittel lieferten 2,3 g hellgelbe Substanz (als Benzperylen identifiziert).

Mit Benzol erhielt man 0,165 g einer gelben Substanz, welche von allfälligem Chloranil durch Erhitzen im Vakuum bei 150° befreit wurde. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst, durch 10 g Alox filtriert, mit Cyclohexan verdünnt, nochmals kurz chromatographiert und bei 200–230° im Vakuum sublimiert. Das Sublimat (0,055 g) wurde nach abermaligem Sublimieren aus Toluol-Cyclohexan umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Plättchen wurden als Benzperylen identifiziert.

Ein weiterer Versuch, bei dem 1,0 g Benzperylen, 2,0 g Chloranil und 20 ml Maleinsäure-dimethylester in einem Autoklaven von ca. 50 ml Inhalt 8 Std. auf 260–270° erhitzt wurden, verlief ebenfalls negativ.

b) *Aus Coronen-1,2-dicarbonsäureanhydrid*. 25 mg Anhydrid XXIV wurden mit 1,0 g Kaliumhydroxyd und wenig Wasser erwärmt, bis das rote Anhydrid vollständig in das gelbe Salz der Dicarbonsäure übergeführt war. Man verdünnte mit wenig Wasser, setzte 1,5 g Dimethylsulfat zu und schüttelte bis zum Verschwinden des letzteren. Der gebildete Ester XXVI wurde mit Methylenchlorid aufgenommen, die nicht umgesetzte Säure nochmals mit 1,0 g Kaliumhydroxyd und 2,0 g Dimethylsulfat mehrere Std. geschüttelt und der Ester extrahiert. Die Esterlösung wurde an 10 g Alox chromatographiert, das Methylenchlorid abgedampft, der Ester in Benzol aufgenommen, an 10 g Alox chromatographiert und aus Benzol-Cyclohexan umkristallisiert. Smp. 252–253° (korr.); im Papierchromatogramm erwies sich die Substanz als einheitlich (R_f relativ zu Benzperylen = 1,04). Zur Analyse wurde bei 250°/0,01 Torr sublimiert.



Das UV.-Spektrum in Cyclohexan zeigte einen dem Coronen entsprechenden Verlauf mit Maxima bei: 2100 Å ($\log \epsilon = 4,57$), 3090 (4,68), 3210 (4,41), 3490 (4,04) (vgl. Fig. 2).

Der bereits früher dargestellte Coronenmonocarbonsäure-methylester¹⁸) zeigt in Cyclohexan folgende Maxima: 3100 Å ($\log \epsilon = 4,93$), 3190 (4,72), 3420 (4,29), 3665 (3,97), 3910 (2,65) (vgl. Fig. 2).

Versuche zur Umsetzung von Benzperylen mit p-Benzochinon: 0,5 g (1,8 mM) Benzperylen und 1,0 g (9 mM) sublimiertes p-Benzochinon wurden in 8 ml Nitrobenzol gelöst und 8 Std. auf ca. 200° erhitzt. Dann wurde zur Trockne eingedampft und das Reaktionsprodukt mit warmem Alkohol gewaschen. Der Rückstand (0,36 g) wurde bei 200°/0,05 Torr sublimiert. Das Sublimat erwies sich nach einem Kurzchromatogramm als unverändertes Benzperylen: 0,28 g, Smp. 270–271°. Der Sublimationsrückstand, im NOLL-Extraktor mit Benzol ausgezogen, lieferte lediglich Schmierer.

In einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsgemisch in einem kleinen Autoklaven 8 Std. auf 260–270° erhitzt. Bei der analogen Aufarbeitung konnte ebenfalls kein Benzcoronenchinon isoliert werden.

1, 12; 2, 3; 10, 11-Tribenzperylenedicarbonsäureanhydrid (XXVII): In die bei 190–200° geschmolzene Mischung von 0,5 g (1,4 mM) 2, 3; 10, 11-Dibenzperylen (VI) und 10 g Maleinsäureanhydrid wurden innerhalb 10 Min. 1,0 g Chloranil eingetragen. Man liess 5 Std. bei gleicher Temperatur reagieren, wusch nach dem Abkühlen mit warmem Äthanol und Benzol und subli-

¹⁸) H. HOPFF & H. R. SCHWEIZER, *Helv.* **40**, 547 (1957).

mierte den Rückstand bei 150–200° im Vakuum, wodurch Reste von Ausgangsprodukt entfernt wurden. Aus dem Rückstand erhielt man 0,30 g (47%) des roten Anhydrides XXVII, wovon 0,08 g und 0,12 g durch Sublimation bei 350°, bzw. 420°/0,01 Torr sowie 0,10 g durch Extraktion

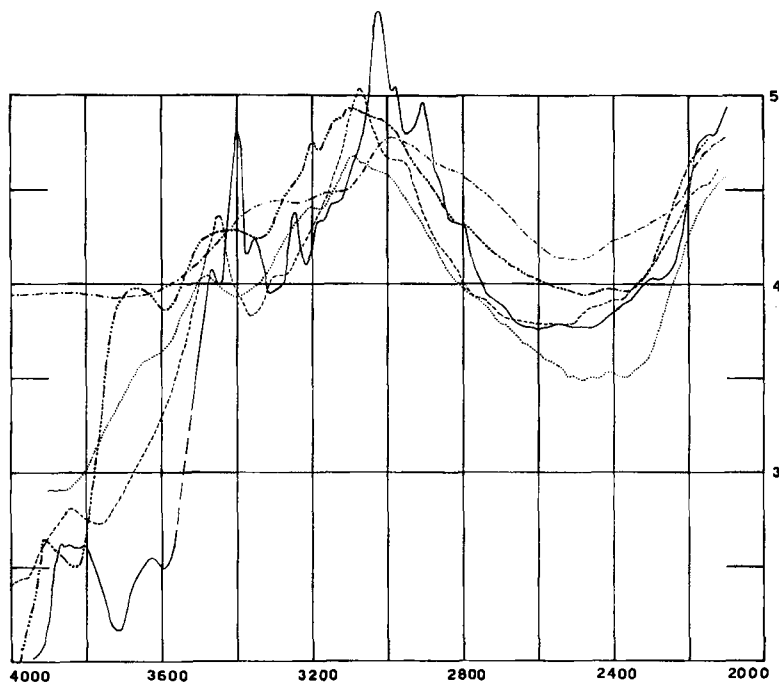
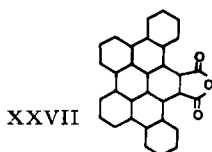


Fig. 2. UV.-Spektren des Coronens und seiner Derivate

- Coronen, - - - Coronen-1,2-dicarbonsäure
 Coronen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester
 - · - · Coronenmonocarbonsäure-methylester
 - - - - Nitrocoronen



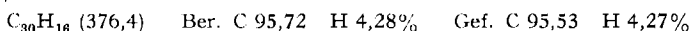
mit heissem Benzol während 20 Std. Eine Probe wurde zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, mit Benzol ausgekocht und bei 400°/0,01 Torr sublimiert; Smp. über 360°.

$C_{33}H_{14}O_3$ (458,4) Ber. C 86,09 H 3,16% Gef. C 85,93 H 3,29%

Das verwendete Dibenzperylen zeigte im Papierchromatogramm vier Flecken: einen stark grünblau ($R_f = 0,232$), einen schwächeren hellblau ($R_f = 0,176$) und einen schwach gelbgrün ($R_f = 0,457$) fluoreszierenden, sowie einen sehr schwachen braunen ($R_f = 0,495$). Das R_f von Benzperylen betrug dabei 0,433 und war somit ungewöhnlich hoch. Dem Dibenzperylen selber dürfte einer der beiden ersten Flecken zuzuschreiben sein.

1,12; 2,3; 10,11-Tribenzperylen (XII): 1,0 g (2,2 mM) Anhydrid XXVII wurden sorgfältig mit 4,0 g Natronkalk verrieben, mit Methanol angefeuchtet, bei 100° getrocknet und bei 400 – 420°/0,05 Torr sublimiert; Ausbeute 0,48 g (1,3 mM) Sublimat (57%). Nach einmaliger Umkristallisation aus Nitrobenzol Smp. unscharf 360–365° (unkorr.). Man behandelte die Substanz

deshalb in siedendem Nitrobenzol mit 10% ihres Gewichtes an Aktivkohle, kristallisierte zweimal aus Nitrobenzol um und sublimierte zweimal unter Zugabe einer geringen Menge Natronkalk bei 320°/0,05 Torr. Das blass grünlich gelbe Sublimat bestand aus feinen Nadelchen, Smp. 378° (unkorr.).



Im Papierchromatogramm erwies sich die Substanz als einheitlich mit einem violett fluoreszierenden Fleck vom Rf 0,172 (Benzperylen: Rf = 0,433).

UV.-Spektrum (bis 2500 Å in Alkohol und nachher in Benzol aufgenommen): Maxima bei 2340 Å (log ϵ = 5,13), 2950 (4,79), 3050 (4,91), 3380 (4,14), 3540 (4,40), 3730 (4,46) (vgl. Fig. 3).

Versuch der Umsetzung von Tribenzperylen mit Maleinsäureanhydrid: 0,20 g (0,5 mM) Tribenzperylen (XII) wurden in 8,0 g geschmolzenem Maleinsäureanhydrid gelöst und auf 200° erwärmt, worauf im Verlauf von 2 Std. 0,40 g Chloranil zugesetzt und die Mischung anschliessend unter gelegentlichem Rühren weitere 5 Std. auf 200° gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde der grösste Teil des überschüssigen Maleinsäureanhydrides im warmen Luftstrom entfernt und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Sublimation des Ungelösten bei 0,01 Torr lieferte bei 100–150° Spuren von Chloranil und bei 300–320° sowie bei 420–440° nur Tribenzperylen (0,160 g (80%)), identifiziert nach erneuter Sublimation durch UV.-Spektrum in Benzol und Papierchromatogramm).

Versuche einer Umsetzung von Phenanthren, Triphenylen, Chrysen und Picen mit Maleinsäureanhydrid: Die negativ verlaufenen Versuche erfolgten mit allen vier Kohlenwasserstoffen analog; als Beispiel sei diejenige mit Phenanthren beschrieben: 0,5 g Phenanthren (II) und 10,0 g Maleinsäureanhydrid wurden bei 200–210° mit 1,0 g Chloranil versetzt. Unter zeitweiligem Rühren wurde die Temperatur während 8 Std. gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Maleinsäure-

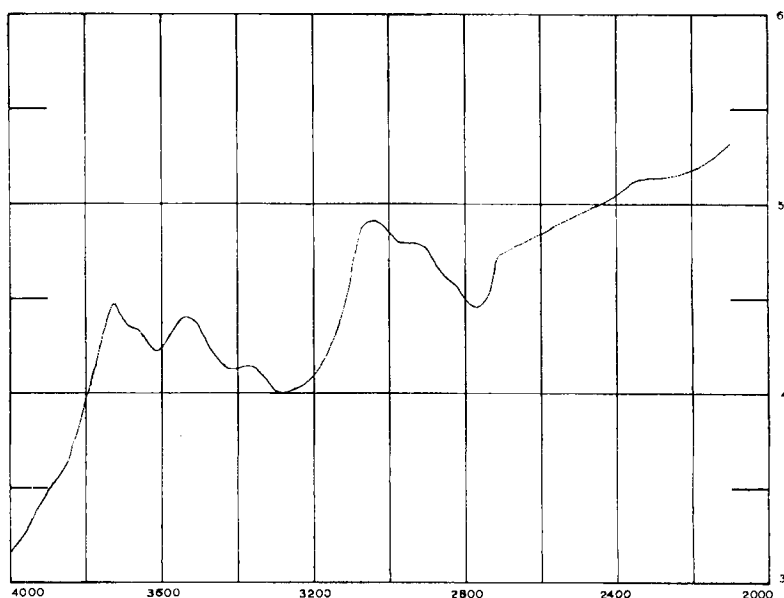


Fig. 3. UV.-Spektrum von 1,12; 2,3: 10-11-Tribenzperylen

anhydrid auf dem Wasserbad im Luftstrom vorsichtig entfernt und der Rückstand bei 0,01 Torr sublimiert, beginnend bei 200° unter langsamer Erhöhung bis auf 350°. Vom Sublimat (0,688 g) wurden 0,10 g mit 0,5 g Natronkalk verrieben und nach dem Anfeuchten mit Methanol und Trocknung bei 100° im Vakuum sublimiert mit Beginn bei 250° und steigend bis 350°. Man erhielt 0,020 g weisses, kristallines Sublimat vom Smp. 101–102°, Misch-Smp. mit dem Ausgangs-Phenanthren vom Smp. 102–103°: 101–102°.

Das Sublimat und das Phenanthren, in ungefähr gleicher Konzentration in spektroskopisch reinem Cyclohexan gelöst, ergaben identische UV.-Spektren. Es wurde deshalb geschlossen, dass das Sublimat lediglich aus Ausgangsmaterial bestand, und dass keine Anlagerung eingetreten war, da das dabei gebildete Pyren-1,2-dicarbonsäureanhydrid bei der ersten Sublimation nach den bisherigen Erfahrungen mitsublimiert und bei der Behandlung mit Natronkalk zu Pyren decarboxyliert worden wäre, welches zumindest bei der Aufnahme des UV.-Spektrums, vermutlich aber bereits bei der Vornahme des Smp. erkannt worden wäre.

Die 0,020 g zurückgewonnenes Phenanthren entsprechen einer Gesamtmenge von 0,138 g, enthalten in den 0,688 g der ersten Sublimation, was 28% an eingesetztem Phenanthren entspricht.

Wie in Blindversuchen festgestellt worden war, stören allfälliges Chloranil und Maleinsäureanhydrid bei der Decarboxylierung in keiner Weise, da diese beiden dabei keine festen oder flüssigen Sublimationsprodukte liefern.

Nitroperylene: 1,0 g (4 mM) Perylen (IV) wurden in 25 ml Nitrobenzol gelöst und mit 0,5 g (7 mM) Nitroäthylen in 2 ml Acetanhydrid versetzt. Man erwärmte 4 Std. auf 130°, wobei 2,0 g (8 mM) Chloranil portionenweise zugefügt wurden. Das Gemisch wurde sodann eingengt und der Rückstand mit heissem Methanol gewaschen. Aus der methanolischen Lösung erhielt man beim Eindampfen 1,25 g Substanz, welche laut Papierchromatogramm kein Nitroperylene enthielt.

Der mit Methanol gewaschene Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen, wobei ein geringer Anteil ungelöst blieb. Die Lösung zeigte im Papierchromatogramm einen neuen, deutlich orange fluoreszierenden Fleck. Aus der Methylenchloridlösung erhielt man beim Eindampfen 1,53 g einer braun roten Substanz, welche mit Benzol-Cyclohexan (1:4) an 250 g Alox chromatographiert wurden. Die erste Fraktion (2000 ml) lieferte 0,580 g einer gelben Substanz, Smp. 260–263° (Perylen). Die zweite Fraktion (2000 ml) ergab eine rotbraune Substanz, Smp. 204–210°, welche bei 190–200°/0,05 Torr sublimiert wurde; 0,022 g Sublimat, Smp. 211°. Aus der dritten Fraktion (2000 ml) erhielt man 0,090 g rotbraune Substanz vom Smp. 204°, welche bei 200°/0,05 Torr sublimiert wurde; 0,059 g vom Smp. 208°. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol-Cyclohexan und abermaliger Sublimation Smp. 210° (unkorr.). Anhand eines Misch-Smp. und eines Papierchromatogrammes wurde festgestellt, dass die erhaltene Substanz mit derjenigen der Fraktion 2 identisch war.

$C_{20}H_{11}O_2N$ (297,3) Ber. C 80,79 H 3,73 N 4,71% Gef. C 80,82 H 3,75 N 4,70%
 $C_{22}H_{11}O_2N$ (321,3) Ber. „ 82,24 „ 3,43 „ 4,36%

Im Papierchromatogramm erwies sich die Substanz als einheitlich und zeigte eine starke orange Fluoreszenz; ihr Rf war gleich dem von 1,12-Benzperylene.

Das UV.-Spektrum in Alkohol wies folgende Maxima auf: 2125 Å (log ϵ = 4,61), 2450 (4,31), 3505 (3,57), 4660 (4,24) (vgl. Fig. 4).

Aus den übrigen Fraktionen (2000 ml Benzol-Cyclohexan, 3000 ml Benzol) des Chromatogramms erhielt man nur noch 0,030 g Schmierer.

Dieselbe Reaktion wurde bei 170° mit und ohne Chloranil durchgeführt, wobei neben Ausgangsmaterial ebenfalls nur Mononitroperylene erhalten wurde. Dasselbe Ergebnis ergab eine Reaktion bei 200°, wobei man deutlich nitrose Gase feststellen konnte, welche offensichtlich infolge Zersetzung des Nitroäthylens entstanden.

Dinitroperylene: Zu Vergleichszwecken wurde das bereits beschriebene Dinitroperylene¹⁹⁾ dargestellt: 0,5 g Perylen wurden mit 15 ml Tetrachlorkohlenstoff und 10 ml Salpetersäure (d = 1,2; 33% HNO₃) zwei Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Man filtrierte die Suspension, wusch den Rückstand mit etwas Wasser, behandelte ihn mit 50 ml 1-n. Na₂CO₃, filtrierte abermals und wusch sorgfältig mit Wasser. Nach dem Trocknen wurde das Rohprodukt (0,583 g) aus etwa 500 ml Benzol umkristallisiert, wobei 0,145 g ungelöst blieben. Die umkristallisierte Substanz (0,197 g) zersetzte sich ab 330° ohne zu schmelzen. Sie wurde weitere zwei Male aus Benzol umkristallisiert und bei 250°/0,01 Torr sublimiert; Ausbeute 0,060 g, Smp. über 360° (unkorr.). Die Literatur gibt keinen Smp an.

$C_{20}H_{10}O_4N_2$ (342,3) Ber. C 70,17 H 2,94 N 8,18% Gef. C 70,25 H 3,21 N 8,16%

¹⁹⁾ A. ZINKE, K. FUNKE & N. LORBER, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 577 (1927).

Im Papierchromatogramm zeigten sich zwei Flecken, von denen der eine stärker, der andere nur schwach orange fluoreszierte, wobei die Rf-Werte relativ zu Benzperylen 1,11 und 1,02 betragen. Es ist möglich, dass es sich beim letzteren Fleck um Spuren von Mononitroperylen handelt. In der Literatur wird nur das 3,10-Dinitroperylen, hergestellt auf die beschriebene Art, nicht aber das 3,9-Isomere aufgeführt. Es ist deshalb auch wohl möglich, dass es sich beim zweiten Fleck um das letztere Isomere handelt.

Das UV.-Spektrum der Substanz in Alkohol zeigt Maxima bei 2610 Å ($\log \epsilon = 4,25$) und 4810 Å (4,24) und ist demjenigen des Mononitroperylens sehr ähnlich, womit die Struktur des letzteren sichergestellt sein dürfte (vgl. Fig. 4).

Mononitrobenzperylen: 1,0 g (3,6 mM) Benzperylen (IX), in 30 ml Nitrobenzol gelöst, wurden mit 1,3 g (18 mM) Nitroäthylen in 4 ml Acetanhydrid versetzt. Das Gemisch wurde 3 Std. auf 130° und ebenso lang auf 160–170° erwärmt. Man engte auf dem Wasserbad zur Trockne ein, löste das Rohprodukt (1,446 g) in Benzol-Cyclohexan (1:9) und chromatographierte an 250 g Alox. Die erste Fraktion (2500 ml) lieferte nur wenig schmierige Substanz. Fraktion 2 (4000 ml Benzol-Cyclohexan 1:6) gab 0,742 g Ausgangsmaterial (Misch-Smp.). Die Fraktionen 3 (4000 ml) und 4 (9000 ml) gaben nur wenig schmieriges Produkt; aus der Fraktion 5 (9000 ml; 0,132 g) wurden durch Sublimation bei 200° im Vakuum einige mg rotbraune Substanz vom Smp. 168–170° erhalten (nicht untersucht).

Fraktion 6 (16 000 ml) lieferte 0,272 g schmieriges Produkt, aus welchem nach Behandlung mit Cyclohexan und Sublimation 0,017 g vom Smp. 253–260° isoliert wurden; dieselbe Substanz wurde ferner aus 0,133 g Produkt der Fraktion 7 (5000 ml Benzol-Cyclohexan 1:4) durch Sublimation erhalten. Die Sublimate wurden vereinigt, zweimal aus Benzol-Cyclohexan umkristallisiert und bei 220°/0,05 Torr sublimiert: 7 mg vom Smp. 282° (unkorr.) mit Sintern ab 249°; Misch-Smp. mit dem nachstehend beschriebenen Nitrobenzperylen aus Fraktion 8 und 9 ohne Depression.

Aus den Fraktionen 8 (6000 ml Benzol-Cyclohexan 1:2) und 9 (ca. 20 l) erhielt man 0,470 g leicht schmierige Substanz, die nach Sublimation bei 200° im Vakuum bei 275–277° (unkorr.) schmolz. Das Sublimat wurde zweimal aus Benzol-Cyclohexan umkristallisiert: 0,026 g rotbraune Nadeln, Smp. 285° (unkorr.) mit Sintern ab 250°. Zur Analyse wurde bei 220° im Vakuum sublimiert.

$C_{22}H_{11}O_2N$ (321,3) Ber. C 82,23% H 3,45 N 4,36% Gef. C 82,31 H 3,51 N 4,40%

Der unscharfe Smp. deutet auf ein Isomerengemisch hin; im Papierchromatogramm zeigte sich nur ein einzelner, gelbgrün fluoreszierender Fleck, dessen Rf relativ zu Benzperylen 0,978 betrug.

Das UV.-Spektrum in Alkohol zeigte die folgenden, für ein Benzperylenderivat charakteristischen Maxima: 2175 Å ($\log \epsilon = 4,66$), 2620 (4,29), 2820 (4,39), 3110 (4,19), 4220 (4,11) (vgl. Fig. 1 und 4).

Nitrocoronen: Das bereits beschriebene Nitrocoronen wurde nach den Literaturangaben²⁰ durch Nitrierung von Coronen erhalten. Die Darstellung erfolgte analog wie beim Dinitroperylen; zur Reinigung wurde mit Aktivkohle in Benzol behandelt, an Alox chromatographiert, aus Benzol umkristallisiert und bei 280–320°/0,01 Torr sublimiert. Braun gelbe Nadeln vom Smp. 367° (unkorr.), Sintern ab 363° mit teilweiser Sublimation; Lit. 365°²⁰).

$C_{24}H_{11}O_2N$ (345,34) Ber. C 83,47 H 3,21 N 4,06% Gef. C 83,30 H 3,27 N 4,32%

Das Mononitrocoronen zeigt keine Fluoreszenz; es konnte deshalb im Papierchromatogramm kein Vergleich mit dem Coronen und den anderen dargestellten Nitroverbindungen vorgenommen werden.

Das UV.-Spektrum in Alkohol weist folgende Maxima auf: 2990 Å ($\log \epsilon = 4,77$), 3150 (4,49), 3300 (4,44) (vgl. Fig. 2 und 4).

Vergleich der nach DEWAR und nach BROWN berechneten para-Lokalisierungsenergien (in β). Die von DEWAR⁷ erhaltenen bzw. nach seinem Verfahren berechneten para-Lokalisierungsenergien (P_D) wurden statistisch mit denjenigen verglichen, welche BROWN²¹) berechnet hatte (P_B).

²⁰) A. ZINKE, F. HANUS & O. FERRARI, *Mh. Chem.* **78**, 343 (1948).

²¹) R. D. BROWN, *J. chem. Soc.* **1950**, 691, 2730.

Durch lineare Regression der paarweise zusammengestellten Werte (s. Tab. 2, Nr. 1–13, und Fig. 5) bestimmte man die Gleichung der Regressionsgeraden:

$$P_B = 2,646 \beta + 0,287 \cdot P_D.$$

Der Korrelationskoeffizient r wurde zu 0,992 ermittelt. Für die Verteilung von $t^{22)}$ wurde gefunden: $t_b = 8,499$ und $t_r = 36,79$, während für $n = 11$ und $P = 0,001$ ein t -Wert von 4,437

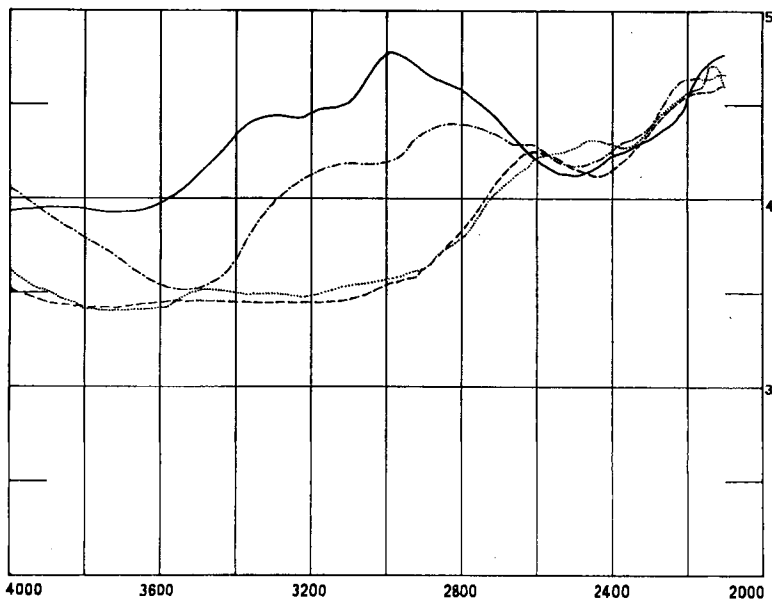


Fig. 4. UV-Spektren der Nitroderivate

— Nitrocoronen, - - - - Nitrobenzperylen, Nitroperylen, - - - - Dinitroperylen

tabelliert ist. Sowohl der Regressions- als auch der Korrelationskoeffizient sind demnach wesentlich von Null verschieden, da ihre t -Werte weit ausserhalb der Sicherheitsgrenze liegen.

Unter Nr. 14–20 enthält die Tabelle 2 die *para*-Lokalisierungsenergien P_D und P_B einiger peri- und *kata*-anellierter Aromaten, bei denen die Angriffspunkte der Addition wie beim Perylen in zwei verschiedenen Benzolringen des Gesamtsystems liegen.

Regressionsgerade (s. auch Fig. 5):

$$P_B = 3,112 \beta + 0,270 \cdot P_D.$$

Korrelationskoeffizient $r = 0,454$. Verteilung von t : $t_b = 1,139$ und $t_r = 0,629$, während für $n = 5$ und $P = 0,05$ ein t -Wert von 2,571 tabelliert ist. Sowohl der Regressions- als auch der Korrelationskoeffizient sind damit nur zufällig von Null verschieden und es besteht keine eindeutige Abhängigkeit zwischen den beiden Reihen von Werten. Eine Überprüfung der P_B -Werte der Nrn. 14–20 der Tab. 2 ergab, dass zu ihrer Berechnung nach verschiedenen Verfahren erhaltene Resonanzenergien benützt wurden. Wir nehmen deshalb an, dass die schlechte Übereinstimmung zwischen den Werten P_D und P_B darauf zurückzuführen ist, dass bei letzteren bereits bei den verwendeten Resonanzenergien Abweichungen auftraten.

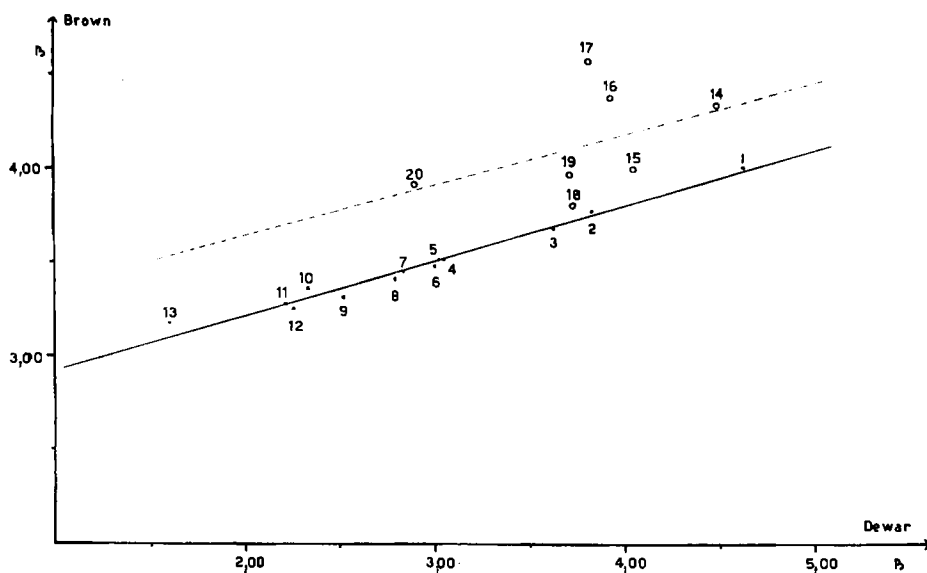
Es ist bei der Betrachtung der verschiedenen *para*-Lokalisierungsenergien zu berücksichtigen, dass die nach der Methode von DEWAR erhaltenen Werte für 1,4-Additionen an Verbindungen vom Typus Anthracen nicht direkt mit den Werten für 1,12-Additionen an Verbindungen vom Typus Perylen verglichen werden können. Im ersteren Fall liegen die beiden Angriffsorte im selben Benzolring, im letzteren Fall dagegen nicht; das Näherungsverfahren berücksichtigt die-

²²⁾ Vgl. A. LINDER, Statistische Methoden (2. Aufl., Basel 1951).

Tabelle 2. Lokalisierungsenergien nach DEWAR und nach BROWN

Nr.		Ort	P _D	P _B
1	Benzol	1:4	4,62	4,00
2	Phenanthren	1:4	3,82	3,77
3	Naphtalin	1:4	3,62	3,68
4	1,2,5,6-Dibenzanthracen	5:10	3,04	3,51
5	1,2,7,8-Dibenzanthracen	5:10	3,02	3,51
6	1,2,3,4-Dibenzanthracen	5:10	3,00	3,48
7	Pentaphen	5:14	2,83	3,45
8	1,2-Benzanthracen	5:10	2,79	3,41
9	Anthracen	9:10	2,52	3,31
10	1,2-Benznaphtacen	5:12	2,33	3,36
11	1,2-Benznaphtacen	6:11	2,21	3,28
12	Naphtacen	5:12	2,25	3,25
13	Pentacen	6:13	1,60	3,18
14	Diphenyl*)	2:2'	4,48	4,33
15	Triphenylen	1:12	4,04	4
16	Phenanthren	4:5	3,92	4,37
17	Chrysen	6:7	3,80	4,57
18	Picen	6:7	3,72	3,80
19	Picen	1:14	3,71	3,97
20	Perylen	1:12	2,89	3,92

*) Der Berechnung wurde ein Resonanzintegral von $0,5 \beta$ für die 1,1'-Bindung und von $1,0 \beta$ für alle andern Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zugrunde gelegt.

Fig. 5. *para*-Lokalisierungsenergien nach BROWN und nach DEWAR

sen Unterschied nicht. Im Gegensatz dazu liefert das Verfahren von BROWN Werte, welche prinzipiell miteinander vergleichbar sind, da die Differenz ΔR der Resonanzenergien von aromatischem System und Addukt den genannten Unterschied bereits enthält. Dies kommt in der Fig. 5 deutlich zum Ausdruck; die P_D -Werte für 1,12-Additionen vom Typus Perylen liegen gegenüber denjenigen für 1,4-Additionen vom Anthracentypus zu tief, wie der Vergleich mit den P_B -Werten ergibt.

Es fällt ferner auf, dass die P_D -Werte wesentlich steiler als die P_B -Werte ansteigen. Dies lässt sich bereits bei den einfachen Lokalisierungsenergien ΔE_1 beobachten, indem die nach DEWAR berechneten Werte einen rund doppelt so hohen Anstieg zeigen wie diejenigen, welche man nach der Methode der «molecular orbitals» erhält²³). Dies dürfte damit zusammenhängen, dass die höheren Glieder der von DEWAR verwendeten Störungsrechnung vernachlässigt werden. Im übrigen ist aber auch hier die relative Übereinstimmung eine vorzügliche und angesichts der viel grösseren Einfachheit des Verfahrens gegenüber der MO-Methode besonders bemerkenswert.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn U. WYSS ausgeführt. Herrn PD Dr. E. HEILBRONNER danken wir für anregende Diskussionen. Die IR.-Spektren wurden freundlicherweise im Institut von Herrn Prof. Dr. R. MECKE, Freiburg i. Br., aufgenommen.

Der TENNESSEE EASTMAN COMPANY, DIVISION OF EASTMAN KODAK COMPANY in Kingsport (Tenn., USA) sind wir für die grosszügige Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The addition of maleic anhydride to perylene and other kata- and peri-condensed aromatic compounds in the presence of a dehydrogenating agent is studied. The para-localisation energies P_D for the positions involved are calculated for a number of compounds with an approximate method outlined by DEWAR and are compared with the experimental data as well as with the values P_B obtained by BROWN. The divergencies are shortly discussed.

Maleic anhydride adds to compounds of the perylene type in the positions 1,12, if the para-localisation energy P_D is $3,24 \beta$ or less. The reaction proceeds faster with compounds of lower para-localisation energies. No reaction takes place at P_D -values of $3,52 \beta$ or more; thus the kata-condensed aromatic hydrocarbons phenanthrene, chrysene, triphenylene and picene do not react any more, nor does 1,12;2,3;10,11-tribenzperylene. The latter has been synthesized by addition of maleic anhydride to 2,3;10,11-dibenzperylene followed by decarboxylation. Likewise coronene was obtained from 1,12-benzperylene.

Maleic ester, acetylene dicarboxylic ester and benzoquinone add to perylene, $P_D = 2,88 \beta$, but not to 1,12-benzoperylene, $P_D = 3,24 \beta$. 1,12-Benzoperylene-1',2'-dicarboxylic dimethylester and 1',4';1,12-naphthoperylene-5',8'-quinone have been obtained in this way. It is concluded that compounds with P_D -values lower than $2,88 \beta$ will react more easily.

Nitroethylene does not add to perylene or 1,12-benzperylene; it is decomposed and acts as a mild nitrating agent under the conditions of the reaction, i.e. temperatures above 100° and presence of a small amount of acetic anhydride as polymerisation inhibitor: mononitroperylene and mononitrobenzperylene have been obtained instead of addition products.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule

²³) Zum Vergleich wurden Lokalisierungsenergien herangezogen aus: C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules, fascicule II (Mathematical Institute, Oxford, & Centre de Chimie Théorique, Paris).