

Experimenteller Teil.

0,6 g Äther I wurden mit einer Lösung von 50 ccm absol. Äthylalkohol und 0,3 ccm Salzsäure 10 Min. bei 25° geschüttelt, wobei der Äther I in Lösung ging. Nach Neutralisieren mit Natriumbikarbonat wurde im Vak. abgedunstet und der Äthyläther II in einer Ausbeute von 90% erhalten. Schmp. 113°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 14,42. Gef. N 14,62.

Analog wie der Phenylcarbamidomethyläther I verhalten sich, wie unsere Untersuchungen ergaben und noch genauer mitgeteilt werden soll, verschiedene andere Biscarbamidomethyläther.

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

VII., kurze Mitteilung¹: Über die Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Pyrenreihe aus Picen und Benzol mit Aluminiumchlorid.

Von

A. Zinke, R. Ott und O. Schuster.

Mikroanalysen: M. Sobotka und R. Kretz.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Juli 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Synthesen kondensierter Ringsysteme der im Titel genannten Art durch intermolekulare Dehydrierung gleichartiger Moleküle mit Aluminiumchlorid sind schon längere Zeit bekannt², wie z. B. die Bildung des Perylens³ aus Naphthalin oder die des 2,3-8,9-Dibenzperylens⁴ aus Phenanthren.

Verknüpfungen verschiedener Moleküle unter Ausbildung höherkondensierter Ringsysteme sind hingegen erst von A. Zinke und seinen Mitarbeitern beschrieben worden. So konnte gezeigt werden, daß Chrysen und Benzol bzw. Toluol durch Dehydrierung mit Aluminiumchlorid

¹ I. bis VI. Mittlg.: A. Zinke und Mitarbeiter, Mh. Chem. 81, 783 (1950); 82, 348, 359, 384, 387, 480, 946 (1951).

² Kränzlein, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 156, 158. Berlin: Verlag Chemie. 1939.

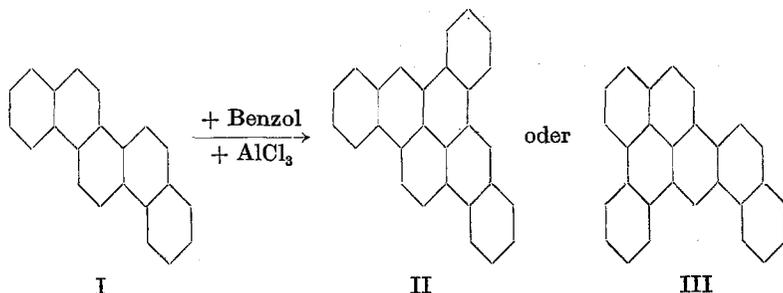
³ R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, Mh. Chem. 43, 2202 (1910).

⁴ E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 846 (1932). — A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 115 (1941); 75, 148 (1942, mit H. Gottschall); Mh. Chem. 80, 201 (1949); mit K. Holzer, Mh. Chem. 82, 645 (1951); 83, 180 (1952).

zu 1,2-4,5-Dibenzpyren⁵ bzw. seinem Methylderivat⁶ verknüpft werden. Auf gleiche Art entsteht aus Perylen und Benzol, wie neuere Versuche zeigen, auch ohne Zusatz von Brom das von *J. v. Braun* und *G. Manz* beschriebene Periflanthen⁷.

Die mit Chrysen erzielten Ergebnisse veranlaßten uns zu analogen Versuchen mit Picen (I). Ihre Durchführung wurde uns durch das Entgegenkommen der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, und der Rütgerswerke A. G. ermöglicht, die den Ausgangskohlenwasserstoff zur Verfügung stellten, wofür wir herzlichen Dank sagen.

Wie Chrysen reagiert auch Picen mit Benzol bei Einwirkung von Aluminiumchlorid in siedendem Benzol unter intermolekularer Dehydrierung und Verknüpfung zu einem Pyrenkohlenwasserstoff $C_{28}H_{16}$, für den entweder die Formel II (1,2-4,5-8,9-Tribenzpyren) oder III (1,2-Benz-4,5-(1',2')-naphth-pyren) in Frage kommt.



Der blaßgelbe, bei 331 bis 332° schmelzende Kohlenwasserstoff wird durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig in ein in rotvioletten Nadeln kristallisierendes Chinon $C_{28}H_{14}O_2$ (Schmp. 322 bis 323°) verwandelt. Es dürfte ein o-Chinon sein, denn es gibt mit Alkohol und Lauge eine wenn auch schwache Farbreaktion. Seine Küpe ist orangefarben, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, beim Verhängen an der Luft erhält man eine veilchenfarbige Ausfärbung.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Periflanthen aus Perylen und Benzol.

0,5 g feingepulvertes Perylen in 10 ccm Benzol wurden mit 0,8 g Aluminiumchlorid versetzt und das Gemisch nach halbstündigem Rühren bei Zimmertemp. 1 Std. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Auf-

⁵ *A. Zinke, W. Zimmer* und *R. Ott*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 387 (1951). — *W. Berndt* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **82**, 480 (1951).

⁶ *A. Zinke, R. Ott* und *L. Pack*, Mh. Chem. **82**, 359 (1951).

⁷ *J. v. Braun* und *G. Manz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1603 (1937). — *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 52 (1948). — *A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

arbeitung erfolgte wie früher⁷ angegeben. Die erhaltenen, leuchtend kupferroten Plättchen erwiesen sich durch Schmp. (516° unkor.)⁸, Mischschmp. und ihre Eigenschaften identisch mit Periflanthen.

Pyren-Kohlenwasserstoff II oder III.

2 g feingepulvertes Picen wurden in 40 ccm Benzol suspendiert und im Laufe von 4 Stdn. bei einer Badtemp. von 70° 4 g gepulvertes Aluminiumchlorid unter ständigem Rühren zugesetzt, die tiefblaue Reaktionsmasse mit Eiswasser zersetzt, das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und der gelbe Rückstand mehrmals mit verd. Salzsäure ausgekocht. Zur Reinigung sublimiert man das getrocknete Reaktionsprodukt fraktioniert im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO₂-Strom, wobei bis etwa 230° unverändertes Picen, zwischen 230 und 320° der neue Kohlenwasserstoff (0,8 g) und schließlich über 320° gelbrote Nebenprodukte übergehen.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol erhält man den neuen Pyren-Kohlenwasserstoff in blaßgelben Nadeln mit dem Schmp. 331 bis 332°. Im UV-Licht der Analysenquarzlampe fluoreszieren sie erbsengrün. In konz. Schwefelsäure ist der Kohlenwasserstoff grün mit roter Fluoreszenz wenig löslich, beim Erwärmen löst er sich rot ohne Fluoreszenz. Benzol, Toluol, Xylol lösen in der Kälte wenig, in der Wärme gut, Eisessig, Alkohol und Aceton auch in der Siedehitze wenig. Die Lösungen in organischen Mitteln sind schwach gelb.

Das Molekulargewicht wurde nach *Fromm* und *Friedrich*⁹ in Naphthalin bestimmt.

C₂₈H₁₆. Ber. C 95,42, H 4,58, MG. 352,4. Gef. C 95,48, H 4,72, MG. 366, 388.

Oxydation des Pyren-Kohlenwasserstoffes II oder III.

Eine Suspension von 0,15 g Kohlenwasserstoff in 5 ccm Eisessig hält man nach Zusatz einer Lösung von 0,6 g Natriumbichromat in 5 ccm Eisessig 1/2 Std. im Sieden. Die Lösung färbt sich kirschrot. Das mit Eisessig, verd. Schwefelsäure und heißem Wasser gewaschene, kristallisierte Oxydationsprodukt wurde zunächst durch Umküpen gereinigt, dann seine Lösung in Nitrobenzol durch eine Aluminiumoxydsäule geschickt, mit Nitrobenzol nachgewaschen und das Filtrat heiß mit Eisessig versetzt. Man erhält so das Chinon in feinen, langen, rotvioletten Nadeln, die nach mehrmaligem abwechselndem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Xylol bei 322 bis 323° schmelzen.

Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte olivgrün, beim Erwärmen grün. Die Küpe ist orangefarben, beim Schütteln mit Luft scheidet sich das Chinon in rotvioletten Flocken aus. In Nitrobenzol ist es kalt ziemlich, heiß leicht, in Xylol kalt wenig, heiß gut, in den tiefersiedenden organischen Lösungsmitteln kaum mit kirschroter Farbe löslich. Die rote Lösung in siedendem Alkohol zeigt auf Zusatz eines Tropfens verd. Natronlauge Verblässung und schwach bläuliche Verfärbung.

C₂₈H₁₄O₂ (382,4). Ber. C 87,94, H 3,70. Gef. C 88,17, H 4,01.

⁸ A. Zinke und R. Ott, Mh. Chem. 82, 723 (1951), Fußnote 8.

⁹ Z. angew. Chem. 39, 824 (1926).