

Das Acet-isopropyl-anilid wurde erhalten durch kurzes Erhitzen des Isopropyl-anilins mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid und Einstellen des Reaktionsproduktes in einen mit Natronkalk gefüllten Exsiccator. Weiße Nadeln, Schmp. 38° (aus Petroläther).

5.365 mg Sbst.: 0.381 ccm N (24°, 748 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON (177.1). Ber. N 7.91. Gef. N 8.03.

Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität und Wolfen, Wiss. Laborat. d. Farbenfabrik der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Juli 1932.

**294. E. Clar und A. Guzzi: Die Synthese des 1,9,5,10-Di-[peri-naphthylen]-anthracens (Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, 18. Mitteil.).**

[Aus d. Istituto di Chimica G. Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 24. August 1932.)

Mit den 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diylen<sup>1)</sup> wurden Kohlenwasserstoffe der Anthracen-Reihe bekannt, deren Verhalten das von Diradikalen ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sie durch Einführung von Chloratomen an den *meso*-Stellungen unempfindlicher und stabiler gemacht werden können. Wir berichten nun im folgenden über einen anderen tiefgefärbten Kohlenwasserstoff der Anthracen-Reihe, bei dem durch besondere *meso*-Substitution die beiden 3-wertigen *meso*-Kohlenstoff-Atome soweit abgesättigt sind, daß er nicht mehr die Reaktionen zeigt, wie sie von einem C-Radikal erwartet werden können. Dennoch zwingen theoretische Überlegungen ihn als ein Diradikal anzusprechen.

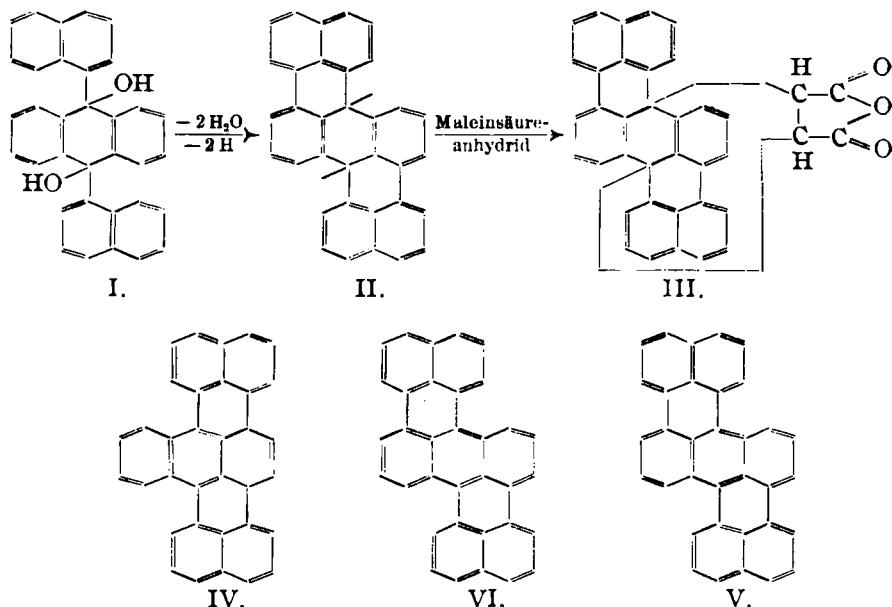
Wird 9,10-Di-[ $\alpha$ -naphthyl]-9,10-dioxy-9,10-dihydro-anthracen (I) in Gegenwart einer Spur Pyridin gemischt mit Aluminiumchlorid kurze Zeit erhitzt, so entsteht unter lebhafter Reaktion ein tief grünstichig blauer, in krystallinem Zustand kupferglänzender Kohlenwasserstoff. Nach dieser Synthese können nun 2 Kohlenwasserstoffe entstehen, nämlich II und IV. Wir geben der Formel II den Vorzug, da wir aus dem 1,4-Dimethylderivat von I keinen ähnlichen Kohlenwasserstoff haben erhalten können, wohl aber ein anderes Produkt, über dessen Natur noch nichts Endgültiges ausgesagt werden kann. Ferner müßte sich IV so wie Perylen<sup>2)</sup> mit Maleinsäure-anhydrid kondensieren lassen, es bildet sich jedoch ein endocyclisches, leicht dissoziierbares Additionsprodukt.

Bei dem Versuch, die Verteilung der Doppelbindungen in dem Kohlenwasserstoff zu bestimmen, ist zunächst zu beachten, daß dabei die Perylen-Komplexe keine symmetrischen Naphthalin-Reste enthalten, weshalb z. B. die Formulierung V abzulehnen ist, da die Möglichkeit eines trichinoiden Benzolkernes nach den Untersuchungen des einen von uns<sup>2)</sup> in der Perylen-Reihe ausgeschlossen ist. Desgleichen darf das Ringsystem keinen 2,3-naphthochinoiden Komplex enthalten<sup>3)</sup>, wie beispielsweise in VI. Somit bleibt

<sup>1)</sup> E. Clar u. Fr. John, B. 62, 3021 [1929], 63, 2967 [1930], 64, 981 [1931]; E. Clar, B. 64, 1676, 2194 [1931], 65, 503 [1932]. <sup>2)</sup> E. Clar, B. 65, 846 [1932].

<sup>3)</sup> L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5219 [1930]; E. Clar, B. 65, 503 [1932].

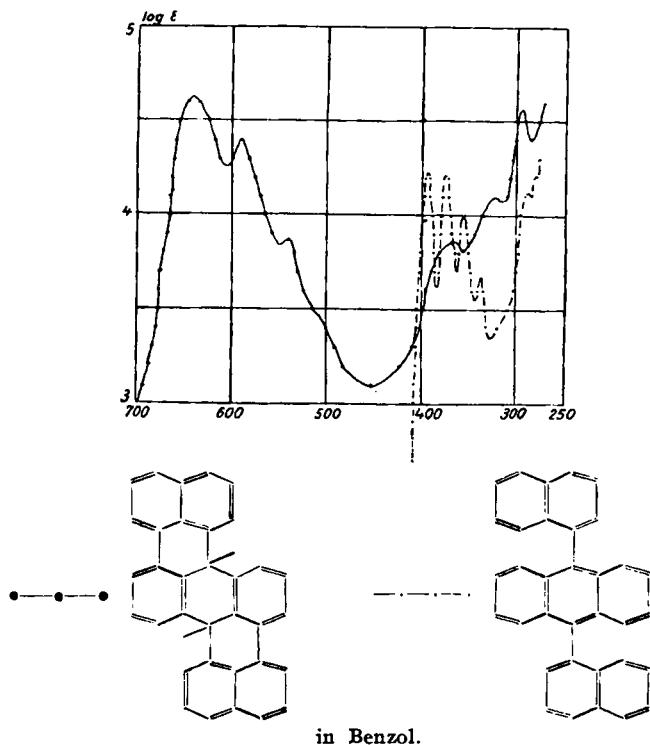
nur noch die Formulierung II übrig, die außer durch das chemische Verhalten noch durch den optischen Befund gestützt wird.



Der Kohlenwasserstoff II reagiert leicht mit 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid unter Verlust seiner Färbung. Dadurch ist bewiesen, daß der Sitz der freien Valenzen in den *meso*-Stellungen ist. (Da wir zunächst davon absehen möchten, dem Ringsystem II eine eigene Bezifferung zuzuerteilen, geben wir den Stellungen, an denen die beiden freien Valenzen auftreten, die Bezeichnung *meso*, wie beim Anthracen.) Das entstehende *endo*-cyclische Additionsprodukt III zeigt eine so starke Neigung zum Zerfall in seine Komponenten, daß es aus Lösungsmitteln, die über 100° sieden (in anderen ist es so gut wie unlöslich) nicht umkristallisiert werden kann. Daher mußte das Rohprodukt zur Analyse genommen werden. Brom wirkt auf die grünblaue Lösung des Kohlenwasserstoffes II in Benzol augenblicklich unter Bildung eines schwach gelbgrünen gefärbten Niederschlages ein. Wird diese Suspension zum Sieden erhitzt, so bildet sich der blaue Kohlenwasserstoff wieder zurück, desgleichen, wenn man den Niederschlag abfiltriert und versucht, ihn zu trocknen. Er konnte daher nicht analysiert werden. Jod vermag die benzolische Lösung des Kohlenwasserstoffes nicht mehr zu entfärben. Es tritt nur eine Farbänderung ein. Das Einwirkungsprodukt mit Chlor scheint etwas stabiler zu sein. Sauerstoff oxydiert die Lösung des Kohlenwasserstoffes weder im Dunkeln, noch bei starker Belichtung, was jedoch nicht ausschließt, daß ein äußerst dissozielles Peroxyd entstehen kann. Alle diese Reaktionen zeigen, daß die freien Valenzen außerordentlich schwach sind. Eine derartige Reaktions-Trägheit erscheint für den ersten Augenblick überraschend, da ja selbst Tri- $\alpha$ -naphthyl-methyl augenblicklich von Luft-Sauerstoff oxydiert wird. Anders steht es jedoch mit Radikalen, die hochkondensierte Komplexe enthalten. So wirkt z. B. Luft-Sauerstoff

auf Dinaphthyl-naphthyl-methyl nicht mehr ein<sup>4)</sup>). Ferner reagiert *meso*-Diphenyl-anthracen, das sich zweifellos mehr im Zustande der Diyl-Form befindet als Anthracen, und dessen Eigenschaft, in die diradikalische Form übergehen zu können, bewiesen werden konnte<sup>5)</sup>, nur außerordentlich langsam mit Maleinsäure-anhydrid<sup>6)</sup>). Die kompakte Anordnung der Benzolkerne wirkt demnach beschützend auf die 3-wertigen C-Atome.

In der beigegebenen Figur ist die Extinktionskurve des 1,9,5,10-Di-[peri-naphthyl]-anthracens neben der des *meso*-Di-[ $\alpha$ -naphthyl]-anthracens



dargestellt. Man sieht, daß sich die Absorptionen der beiden Kohlenwasserstoffe nicht prinzipiell unterscheiden. Die Banden von 410–330  $\mu\mu$ , die beim Dinaphthyl-anthracen durch den 9,10-Diyl-Zustand hervorgerufen werden, sind beim 1,9,5,10-Di-[peri-naphthyl]-anthracen sehr weit nach rot zu verschoben und gewinnen stark an Intensität. Weniger ist dies der Fall bei jenen (von 320–270  $\mu\mu$ ), die beim Dinaphthyl-anthracen von den Naphthylresten herführen. Sie kehren bei II wieder von 440–270  $\mu\mu$ . Nun sind aber die aromatischen Komplexe, die bei II außer den freien Valenzen

<sup>4)</sup> J. Schmidlin u. P. Massini, B. **42**, 2404 [1909]. Beziiglich anderer C-Radikale, die nicht oder nur schwer mit Sauerstoff reagieren, siehe A. Löwenbein, B. **58**, 601 [1925], A. Löwenbein u. H. Schmidt, B. **60**, 1851 [1927], A. Löwenbein u. L. Schuster, A. **481**, 106 [1930], St. Goldschmidt u. F. Nagel, B. **63**, 1212 [1930].

<sup>5)</sup> Ingold u. Marshall, Journ. chem. Soc. London **1926**, 3080.

<sup>6)</sup> E. Clar, B. **64**, 2194 [1931].

in den *meso*-Stellungen für die Absorption noch in Frage kommen, keine Naphthalinreste, sondern Benzanthrenreste. Es konnte jedoch schon früher<sup>7)</sup> festgestellt werden, daß sich die Absorption des Benzanthrens von der einfacher Naphthalin-Derivate nicht sehr unterscheidet. Die weiter im Ultraviolett liegenden Benzol-Banden lassen sich bei beiden Kohlenwasserstoffen wegen der Unlöslichkeit in Lösungsmitteln, die in diesen Gebieten nicht absorbieren, leider nicht feststellen.

Dieser optische Befund zeigt deutlich, daß beim Übergang des Dinaphthyl-anthracens in das Ringsystem II die schon vorhandenen schwingungsfähigen Elektronen des ersteren nur stark aufgelockert werden und sich deshalb die Absorption weit nach rot verschiebt und ferner, wie man aus dem Intensitäts-Zuwachs der ersten Banden schließen muß, daß der sich im diradikalischen Zustand befindende Teil des Kohlenwasserstoffs sehr stark zunimmt.

Das 1.9.5.10-Di-[*peri*-naphthylen]-anthracen stellt ein Bindeglied zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen und dem Graphit dar. Man kann sich vorstellen, daß beim Aufbau einer Graphit-Netzebene große aromatische Komplexe abwechselnd durch solche Kohlenstoffatome gebunden sind, deren 4. freie Valenz so schwach ist, wie die des beschriebenen Kohlenwasserstoffs. Sie können daher nur einen losen Zusammenhang der Netzebenen vermitteln. Der Graphit wäre demnach als Polyyradikal anzusprechen, was mit seiner tiefen Färbung bestens im Einklang steht.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.9.5.10-Di-[*peri*-naphthylen]-anthracen.

Das für die Kondensation benötigte 9.10-Di-[ $\alpha$ -naphthyl]-9.10-di-oxy-9.10-dihydro-anthracen (I) wurde nach Guyot und Staehling<sup>8)</sup> hergestellt und aus Pyridin umkristallisiert. Für die Kondensation ist die Anwesenheit kleiner Mengen Pyridin unerlässlich, da andernfalls auch nicht eine Spur des tief grünlichblauen Kohlenwasserstoffs entsteht, sondern in sehr guter Ausbeute Anthrachinon und Naphthalin.

1 Tl. 9.10-Di-[ $\alpha$ -naphthyl]-9.10-dioxy-9.10-dihydro-anthracen wird mit 4 Tln. Aluminiumchlorid im Mörser innig verrieben und dann in ein auf 90° vorgeheiztes Ölbad gebracht. Die Reaktion beginnt sofort unter Dunkelfärbung, Aufschäumen der Masse und Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird noch 10 Min. auf 100 bis 110° erhitzt. Die Schmelze wird mit Salzsäure zersetzt und mehrmals mit Salzsäure ausgekocht, dann getrocknet und gepulvert. Sie wird im Vakuum von 1 mm im CO<sub>2</sub>-Strom bei 300° sublimiert. Es sublimiert zuerst etwas Anthracen, dann ein orangeroter Körper, den wir bisher noch nicht rein erhalten konnten, und schließlich der tief grünblaue Kohlenwasserstoff, der sich dann, aus wenig Xylol umkristallisiert, leicht rein erhalten läßt. Diese Methode geht wohl ziemlich schnell, doch ist die Sublimation mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Man kann auch so verfahren, daß man das gepulverte Rohprodukt mit Benzol bis zur Farblosigkeit extrahiert und die beim Einengen erhaltenen Krystalle mehrfach aus Xylol umlässt.

<sup>7)</sup> E. Clar u. Fr. Furnari, B. 65, 1420 [1932].

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 33, 1115 [1905].

1,9,5,10-Di-[peri-naphthylen]-anthracen bildet, aus Xylool umgelöst, stark kupferglänzende Blättchen oder Stäbchen, die beim Zerreiben ein schwarzes Pulver geben. Die Lösungen sind tief grünblau, in dicker Schicht rot. Sie zeigen in verdünnter Lösung eine stark grüne, in konz. eine braunrote Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper tief blaugrün mit roter Fluorescenz und wird beim Versetzen mit Wasser anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Die Krystalle scheinen sich über  $300^{\circ}$  unter Sintern zu zersetzen und schmelzen im geschlossenen Schmelzpunktsrohr bei  $580^{\circ}$ <sup>9)</sup>) unter Entwicklung eines violetten Dampfes. Über das Verhalten gegen Halogene, Sauerstoff und Licht siehe theoretischen Teil.

4.875 mg Sbst.: 17.025 mg CO<sub>2</sub>, 1.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>18</sub> (426.14). Ber. C 95.74, H 4.26. Gef. C 95.25, H 4.52.

#### 1,9,5,10 - Di - [peri-naphthylen] - endo - 9,10 - [ $\alpha$ , $\beta$ -bernsteinsäure-anhydrid]-anthracen (III).

Die grünblaue Lösung des Kohlenwasserstoffes in Xylool wird mit der berechneten Menge oder einem Überschuß von Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die Lösung entfärbt sich schnell, während fast farblose Krystalle ausfallen<sup>10), 11)</sup>. Der schwach graustichige Niederschlag wird abfiltriert, zunächst mit Xylool, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Der Körper zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei  $310^{\circ}$  zu einer blauen Schmelze und löst sich nach längerem Stehen in konz. Schwefelsäure grün. In niedrigsiedenden Lösungsmitteln ist er unlöslich, in siedendem Xylool und Essigsäure-anhydrid sehr wenig löslich, zersetzt sich aber dabei wie die grünblaue Färbung der Lösung anzeigt. Diese Zersetzung verläuft äußerst schnell in siedendem Nitro-benzol. Beim Abkühlen entfärbt sich diese Lösung, besonders in Gegenwart von einer Spur überschüssigen Maleinsäure-anhydrids, vollkommen. Auch beim langsamen Erhitzen für sich tritt schon unter  $200^{\circ}$  eine Blaufärbung auf. Wegen dieser Zersetzungslöslichkeit konnte der Körper zur Analyse nicht umkristallisiert werden.

23.18 mg Sbst.: 73.48 mg CO<sub>2</sub>, 7.66 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (524.16). Ber. C 87.00, H 3.85. Gef. C 86.46, H 3.70.

<sup>9)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

<sup>10)</sup> Hierzu ist zu bemerken, daß die Entfärbung mit verschiedenen Lieferungen von Maleinsäure-anhydrid verschieden schnell verläuft. Dieselbe Beobachtung hat schon Th. Wagner-Jauregg (A. 491, 1 [1931]) in einem anderen Falle machen können.

<sup>11)</sup> Die Schwerlöslichkeit des Körpers verhindert eine weitere Kondensation mit Maleinsäure-anhydrid, die an den beiden Benzanthrenresten noch stattfinden könnte, wie sie beim Benzanthen selbst (E. Clar u. Fr. Furnari, B. 65, 1420 [1932]) beobachtet werden konnte.