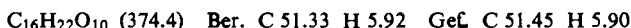


Pentaacetyl-1-desoxy-epi-inosit (*entspr. V*) aus *Pentaacetyl-5-brom-5-desoxy-allo-inosit* (*entspr. XVII*): 135 mg Pentaacetylderivat von XVII (Schmp. 147–148°) wurden mit verd. HBr hydrolysiert. Nach der Entfernung des Reagenzes i. Vak. blieb ein nicht kristallisierender Sirup (ca. 80 mg) (XVII), der in 30 ccm Wasser mit 300 mg IR-4B und 1.2 g Raney-Nickel, wie oben beschrieben, hydriert wurde. Beim Abfiltrieren der Katalysatoren und Abdampfen des Filtrats wurde ein Sirup (V) erhalten, der nach Acetylieren 63 mg Prismen (56.5% d. Th.) gab. Schmp. 88–91.5° (aus Wasser).



Pentaacetyl-3-desoxy-epi-inosit (*entspr. II*) aus *Pentaacetyl-3-brom-3-desoxy-muco-inosit* (*entspr. XIX*): 79 mg Pentaacetylderivat von XIX (Schmp. 174–178°) wurden mit verd. HBr hydrolysiert. Der erhaltene Sirup (ca. 50 mg) (XIX) wurde in 25 ccm Wasser mit 150 mg IR-4B und 1.2 g Raney-Nickel, wie oben beschrieben, hydriert. Beim Abfiltrieren, Abdampfen und Acetylieren wurden 39 mg Stäbchen (60% d. Th.) erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen sie bei 167–168°.



KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

Die Pyrolyse des Fluorens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 16. August 1960)

Die Pyrolyse des Fluorens ergab 1.2;7.8-Dibenzo-chrysen (III), einen neuen Kohlenwasserstoff der wahrscheinlichen Konstitution V und Rubicen (IV).

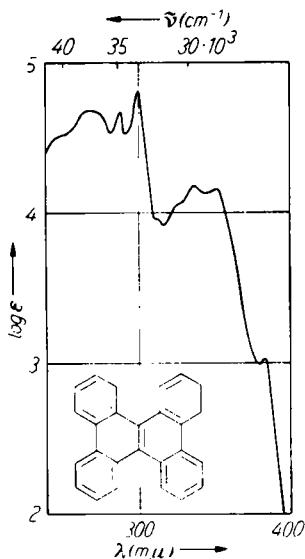
Die Pyrolyse des Fluorens wurde zuerst von K. DZIEWONSKI und J. SUSZKO¹⁾ untersucht. Sie erhielten Rubicen und noch zwei andere Kohlenwasserstoffe, deren Konstitution nicht sichergestellt werden konnte. Die Pyrolyse des Fluorens wurde von A. ECKERT²⁾ am Glühdraht wiederholt und ebenfalls Rubicen und noch ein weiterer Kohlenwasserstoff erhalten. Wir haben die Pyrolyse in einem mit Tonscherben gefüllten Rohr bei 700–750° durchgeführt und einen weiteren Einblick in ihren Verlauf erhalten.

Nach der Wiedergewinnung des nicht umgesetzten Fluorens wurde der hochsiedende Rückstand chromatographiert und zunächst ein farbloser Kohlenwasserstoff erhalten, der sowohl dem Schmp. als auch dem UV-Absorptionsspektrum (Abbild. 1) nach 1.2;7.8-Dibenzo-chrysen (III) ist. Da dieser Kohlenwasserstoff verhältnismäßig reichlich aus dem billigen Fluoren erhalten wird, dürfte dies die einfachste Methode zu seiner Darstellung sein. Bereits die oben erwähnten Autoren berichten über einen

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2544 [1925].

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **121**, 278 [1929].

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 218°, der wahrscheinlich auch Dibenzochrysen war, dessen Konstitution sie aber nicht erkannt haben.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum von 1.2;7.8-Dibenzo-chrysen (III) in Äthanol (Maxima der Banden in $\mu\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern):
 α : 382 (3.03); p : 352 (4.16), 336 (4.18), 324 (4.03);
 β : 299 (4.80), 288 (4.67), 265 (4.68)

Es sei noch bemerkt, daß das Verhältnis der α - zu den β -Banden im UV-Spektrum des Dibenzochrysens gegenüber dem normalen Wert von 1.35 auf 1.31 reduziert ist, wie man das von einem Kohlenwasserstoff mit 2 Paaren von sich überlappenden H-Atomen (in Formel III gekennzeichnet mit *) erwarten sollte³⁾.

Auffällig ist, daß das sonst aus Fluoren so leicht entstehende orangerote Difluorenylid (II) nicht einmal durch das UV-Absorptionsspektrum aufgefunden werden konnte. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß es sich bei der Pyrolyse unter Aufführung der zentralen Doppelbindung leicht zu Dibenzochrysen isomerisiert.

Die weitere Durchführung des Chromatogramms ergab sodann einen weiteren Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{14}$, dessen UV-Spektrum Abbild. 2 zeigt. Wir möchten für diesen Kohlenwasserstoff die Konstitution V zur Diskussion stellen. Ein Kohlenwasserstoff V, der durch Ringschluß aus II entstehen könnte, würde sich als Di-[o-phenylen]-phenanthren in der gleichen Weise vom Phenanthren ableiten, wie sich Rubicen (IV) vom Anthracen ableitet. Das UV-Spektrum stützt diese Annahme insofern, als die *para*-Banden (Abbild. 2) von Rubicen und dem neuen Kohlenwasserstoff genau so weit auseinanderliegen wie die von Anthracen und Phenanthren.

Die Konstitution V des neuen Kohlenwasserstoffs ist auch mit dem Infrarotspektrum vereinbar. Im Sinne des bekannten Zusammenhangs zwischen der Lage der γ -CH-Schwingungen und der Struktur von polycyclischen Aromaten^{4,5)} sollte man nach Formel V eine Bande für die Kerne mit drei benachbarten („Trio“-Grup-

³⁾ E. CLAR und D. G. STEWART, J. Amer. chem. Soc. 74, 6235 [1952].

⁴⁾ M. P. GROENEWEGE, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956) Pergamon Press Ltd., London, S. 579.

⁵⁾ M. ZANDER, Chem. Ber. 92, 2744 [1959]; K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, ebenda 93, 303 [1960]; E. CLAR, G. S. FELL und M. H. RICHMOND, Tetrahedron [London] 9, 96 [1960].

pierung) und eine für die Kerne mit vier benachbarten Wasserstoffatomen („Quartett“-Gruppierung)⁴⁾ erwarten. Man findet eine sehr intensive γ -CH-Bande bei 763/cm (13.1 μ) (Trio-Gruppierung) und eine weitere intensive Bande bei 730/cm (13.7 μ) (Quartett-Gruppierung). Einige weitere γ -CH-Banden mittlerer bis geringer Intensität konnten allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden.

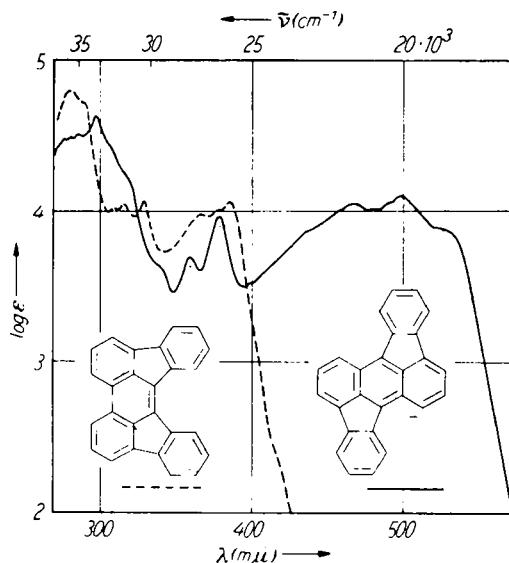
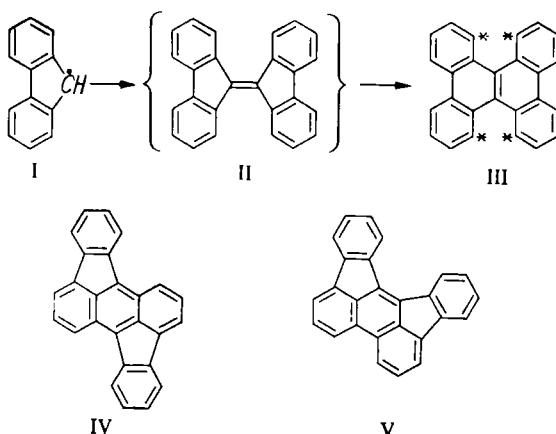


Abbildung 2. Absorptionsspektren

Rubicen (IV) in Benzol (—) (Maxima der Banden in mμ mit $\log \epsilon$ in Klammern): ~525 (3.90), 497 (4.10), 466 (4.04); 378 (3.96), 360 (3.70); 297 (4.62).

Kohlenwasserstoff V in Benzol (---): 385 (4.06), 377 (4.00), 365 (3.98); 328 (4.06), 316 (4.04); 288 (4.72), 280 (4.80)



Im weiteren Verlauf des Chromatogramms konnten reichliche Mengen von Rubicen (IV) erhalten werden, wie dies bereits die erwähnten Autoren festgestellt hatten.

Außerdem haben wir bisweilen, aber nicht immer, noch einen in blaßgelben Nadeln kristallisierenden hochschmelzenden Kohlenwasserstoff erhalten.

Überblickt man den Gesamtverlauf der Pyrolyse des Fluorens, so kommt man zu der Annahme, daß die Primärreaktion die Bildung des Fluorenylradikals (I) ist. Die isomeren Kohlenwasserstoffe lassen sich davon leicht ableiten. Das gilt sowohl für Dibenzochrysen (III) als auch für Rubicen (IV) und den Kohlenwasserstoff V. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der von uns⁶⁾ gegebenen Deutung über den Verlauf der Pyrolyse von α - und β -Methyl-naphthalin. Auch hier ließ sich die Bildung der kondensierten Kohlenwasserstoffe aus der primären Entstehung des I- bzw. 2-Methylnaphthyl-Radikals erklären.

Die Absorptionsspektren wurden in dankenswerter Weise von Fräulein U. SCHIMPF und Frau E. BROSIG, die IR-Spektren von Herrn TH. PREISING gemessen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Die Pyrolyse wurde in einem V2A-Stahl-Rohr von 1 m Länge und 40 mm Durchmesser, das mit Tonscherben gefüllt war, durchgeführt. Die Temperatur wurde in einem elektrischen Ofen auf 700—750° gehalten. Es wurden insgesamt 4250 g Fluoren durchgesetzt und daraus 3355 g Pyrolysat erhalten. Von diesem wurde durch Destillation das Fluoren abgetrennt. Der Rückstand von 645 g war ein schwarzbraunes Harz, das in trockenem Xylo gelöst und an einer Aluminiumoxyd-Kolonne chromatographiert wurde.

1,2;7,8-Dibenzo-chrysen (III): Die ersten Eluate ergaben nach dem Eindampfen 128 g farblose Nadeln vom Schmp. 211—216°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Xylo war der Schmp. 214—215° (Lit.⁷⁾: 215°). Der farblose Kohlenwasserstoff löst sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure und gibt in der Wärme eine farblose Lösung.

Kohlenwasserstoff V: Die folgenden Eluate lieferten 48 g verfilzte Nadeln vom Schmp. 280 bis 295°. Weitere Kristallisationen erbrachten den konstanten Schmp. 288—289°. Der Kohlenwasserstoff ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich und gibt bei der Wärme eine schwach-gelbliche Lösung.

$C_{25}H_{14}$ (326.4) Ber. C 95.68 H 4.32 Gef. C 95.35, 95.64 H 4.47, 4.53

Rubicen (IV): Die weiteren Eluate ergaben 26 g rote Nadeln vom Schmp. 270—300°. Nach weiterem Umlösen aus Xylo stieg der Schmp. auf 304—305° (Lit.⁸⁾: 306°). Das Rubicen ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich und liefert beim Erwärmen eine rötlichbraune Lösung.

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 437—445°: Nur in einem Falle wurde nach dem Rubicen eine weitere Fraktion erhalten, die beim Konzentrieren eine geringe Menge blaßgelber verfilzter Nadeln lieferte. Dieser Kohlenwasserstoff war ebenfalls in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich und gab beim Erwärmen eine grüne Lösung.

*) Die Elementaranalysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut, Mülheim (Ruhr) ausgeführt. — Alle Schmpp. sind unkorrig. und in evak. Kapp. genommen.

⁶⁾ K. F. LANG und H. BUFFLEB, Chem. Ber. 91, 2866 [1958].

⁷⁾ E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag Heidelberg 1952, S. 172.

⁸⁾ I. c.⁷⁾. S. 418.