

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДАХ *

М. Цандер

ОГЛАВЛЕНИЕ

Триангулен	1258
Цетрен	1260
2,3,10,11-Дибензоперилен	1262
Конденсированные полифенилы	1263
Бензокоронены	1265
Гептаден	1267
Пирено — пирены	1269

Со времени появления первых принципиальных работ Гребе и Лимермана химия многоядерных ароматических углеводородов приобрела большой практический и теоретический интерес. В то время как основные исследования прежних лет были направлены на систематическое выявление возможных принципов строения ароматических углеводородов, в последнее время эти исследования специализировались на некоторых крайних случаях. На первом плане стояли при этом такие ароматические системы, исследование которых способствовало детальному познанию ароматического состояния.

ТРИАНГУЛЕН

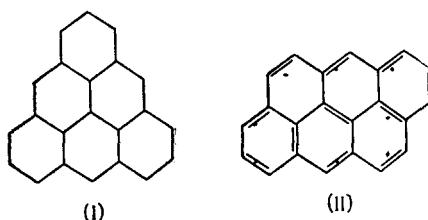
Среди валентных структурных формул ароматических систем — структуры Кекуле имеют лишь формальное значение. Хотя основное состояние бензола в обычном изображении метода валентных структур описывают сочетанием структур Кекуле и Дьюара, также можно провести полную аналогию этих формул со структурами соединений, в основе которых имеются кросс-конъюгированные связи. Здесь особенно следует обратить внимание на работу Хартмана¹.

Напротив, метод молекулярных орбит совершенно независим от формул с валентными штрихами. Предполагают, что π -электроны находятся на делокализованных молекулярных орбитах; это также распространяется на ароматические системы.

Большой интерес представляет экспериментально проверить, являются ли углеводороды, состоящие только из бензольных ядер и имеющие четное число углеродных и водородных атомов, также стабильными ароматическими системами, если их невозможно представить структурами Кекуле.

Углеводород (I), для которого Клар предложил название «триангулен», имеет брутто-формулу $C_{22}H_{12}$. В нем имеется четное число π -электронов, которые, очевидно, распределены попарно на молекулярных орbitах. От своих изомеров, например, от очень стабильного антатрена (II), триангулен существенно отличается тем, что не может быть изображен структурой Кекуле.

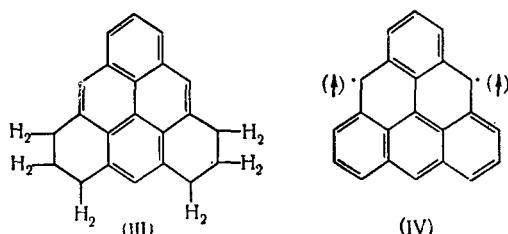
* Перевод с немецкого Л. К. Луневой из *Angew. Chemie*, 72, 513 (1960).



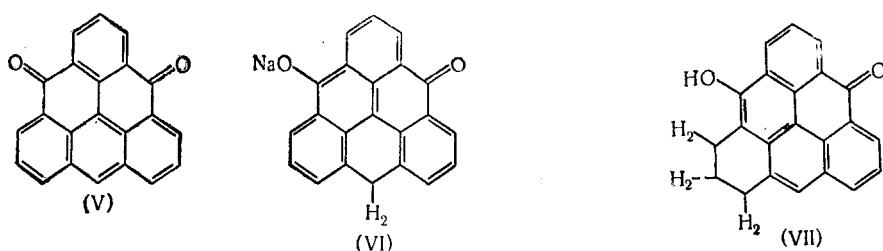
О стабильности и свойствах триангулена имелись различные предсказания. Клар², который впервые выдвинул проблему триангулена, предположил, что триангулен не является ароматическим углеводородом. На основании соображений теории молекулярных орбит к такому же выводу пришли Лонг-Хиггинс³ и Листер⁴. Напротив, Синг⁵ предположил, что триангулен должен быть нормальным ароматическим углеводородом.

Синтез гексагидротриангулена (III) удалось осуществить Клару и Стюарта^{6, 7}. Следовало ожидать, что триангулен должен был стать доступным при дегидрировании III на угольно-пallадиевом катализаторе. Этим препаративным методом можно получать такие легко разлагающиеся соединения, как пентацен и гексацен, исходя из их гидропроизводных.

Однако попытки дегидрирования гексагидротриангулена (III) не привели к получению летучего углеводорода, большая часть вещества разлагалась на катализаторе. Этот результат противоречил всем полученным ранее данным опытов по дегидрированию. Это противоречие можно объяснить, если предположить, что дегидрирование приводит к образованию неустойчивого бирадикала («Doppelradikal») (например, IV), который в момент образования полимеризуется на катализаторе. Но это значит, что триангулен, очевидно, не существует в виде стабильного ароматического углеводорода

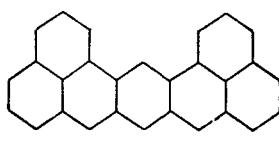


Изучение триангулен-хинона (V) подтверждает этот вывод. С раствором щелочных солей тиосерной кислоты этот хинон образует тиосульфокислоту. Если исходить из формулы триангулена (I), то триангуленхинон должен был образовать нормальную динатриевую соль, характерную для ароматических хинонов. Однако анализ продукта восстановления, полученного в кристаллической форме, в частности опре-

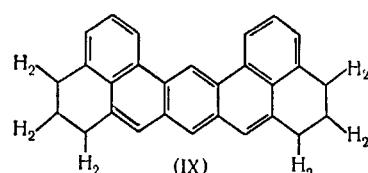


деление натрия показало, что молекула содержит только один атом натрия; очевидно, что соединение должно быть представлено формулой (VI). В этом случае при восстановлении совершенно необычным образом избегается образование системы (I), которая не может быть выражена структурой Кекуле. Восстановление VI водородом в момент выделения приводит к образованию VII, с более высоким содержанием водорода.

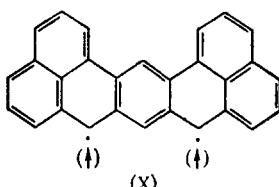
Другой системой с четным числом π -электронов, которая не может быть представлена структурой Кекуле, является 1,14,11,12-дibenзопентакен (VIII). Синтез его гексагидропроизводного (IX) удалось осуществить довольно сложным путем⁸. Дегидрирование (IX) было проведено так же как и для гексагидротриангулена. При этом также произошла полная полимеризация на катализаторе, что снова можно объяснить только образованием бирадикала (X). Известный хинон (XI) также не образует продукта сочетания



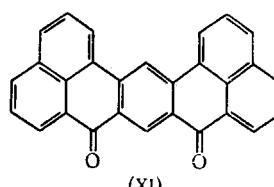
(VIII)



(IX)



(X)

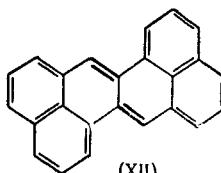


(XI)

Экспериментальные данные приводят к заключению, что структура Кекуле имеет не только формальное значение. Системы (I) и (VIII) можно представить, исходя из классической структурной теории, в виде бирадикалов. Действительно, все экспериментальные данные также подтверждают существование этих систем исключительно в виде коротковивущих бирадикалов. Очевидно, что многоядерные углеводороды, которые не могут быть представлены структурами Кекуле, не являются стабильными ароматическими системами⁸.

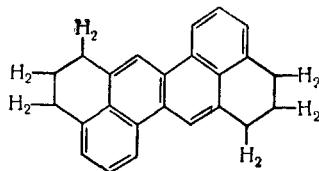
ЦЕТРЕН

В отличие от 1,14,11,12-дibenзопентакена (VIII) 1,12,6,7-дibenзотетрацен (цетрен) (XII) с иначе расположеннымными ядрами может быть выражен формулой с чередующимися двойными связями. Можно только предположить, что два внешних нафталиновых ядра имеют структуру Кекуле, в то время как связи в двух средних кольцах занимают постоянное положение. Если не принимать во внимание радикальные структуры и структуры с несколькими формальными связями, то центральные двойные связи, которые выделены в формуле (XII), являются чисто олефиновыми. Можно ожидать, что подобная система ближе к свойствам динафтилбутадиена, чем конденсированные ароматические углеводороды



(XII)

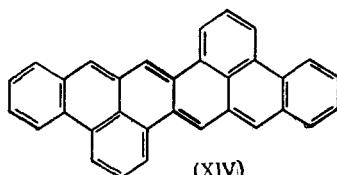
Клару, Лангу, и Шульцу-Кизову^{9, 10} удалось синтезировать цетрен. Из хризена в несколько стадий был получен гексагидроцетрен (XIII), который при дегидрировании на угольно-палладиевом катализаторе превращался в цетрен (XII). Кроме того цетрен получают конденсацией двух молекул аценафтилена в присутствии хлористого алюминия, а также при пиролизе аценафтилена^{9, 10}, этот способ получения аналогичен получению хризена из индена.



(XIII)

Цетрен представляет собой темно-красные игольчатые кристаллы. Реакционная способность и спектр поглощения цетрена приблизительно соответствуют линейному бензомологу перилена. УФ-спектр поглощения показывает характерный для конденсированных ароматических углеводородов переход электронов с типичными осциллирующими структурами и соотношением интенсивностей. Он лежит в области более длинных волн (~на 190 мкм) по сравнению со спектром 1,4-ди-а-нафтилбутадиена, в котором имеется такая же система конъюгированных связей как в цетрене.

Из бензомологов центрена известен 4,5,11,12-дibenзоцетрен (XIV)¹¹. Его УФ-спектр поглощения, характерный для чисто ароматических соединений, в противоположность спектру цетрена, сдвинут в область более длинных волн. Батохромный эффект соответствует аналогичным состояниям в ряде перилена.

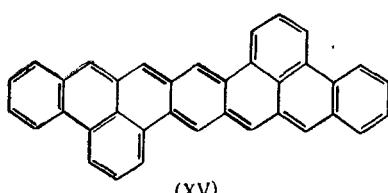


(XIV)

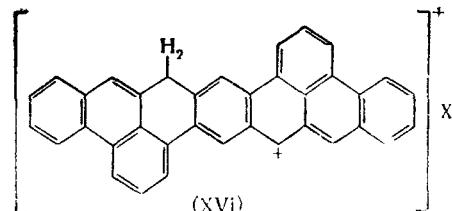
Из прежних опытов можно заключить, что в конденсированных системах бензольные кольца с фиксированными двойными связями не оказывают влияния на ароматические свойства всей системы, во всяком случае не отражаются на УФ-спектре и реакционной способности соединения^{9, 10}.

Цетрен был предметом некоторых квантово-механических исследований. Так, Колсон и Мозер¹², а также Дьюар¹³ рассчитали сдвиг в УФ-спектре и длины связей. Реакционная способность цетрена рассматривается в нескольких теоретических работах^{14, 15}.

Недавно синтезирован углеводород (XV)¹⁶ с четырьмя фиксированными связями. В противоположность цетрену, он проявляет ясно выраженные основные свойства. С разбавленными кислотами он образует соли типа XVI, при этом исчезают двойные связи. Установлено, что образующаяся при этом система с двойными связями имеет большую стабильность, чем система XV.



(XV)

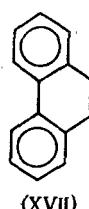


(XVI)

2,3,10,11-ДИБЕНЗОПЕРИЛЕН

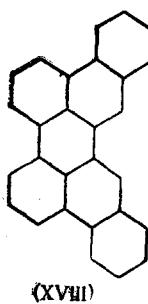
Между углеводородами с фиксированными связями и идеальными ароматическими углеводородами имеются промежуточные соединения. Известный пример таких соединений — фенантрен.

Как видно из химического поведения этого углеводорода, центральная связь 9—10 в фенантрене имеет почти олефиновый характер. По реакционной способности фенантрен можно рассматривать как винилог дифенила. Это должно выражаться формулой (XVII), бензольные кольца в которой содержат полный секстет π -электронов (неспаренных). Такое изображение было введено Робинсоном¹⁷ (1925).

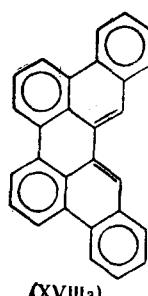


(XVII)

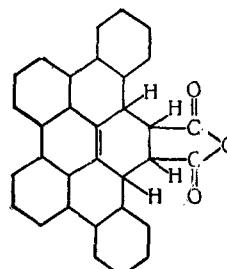
При конденсации двух молекул фенантрена получаются два изомера дibenзопериленена, из которых особый интерес представляет 2,3,10,11-дibenзоперилен (XVIII)^{18—22}. Этот углеводород ведет себя как типичный диен. Он моментально реагирует с малеиновым ангидридом по реакции типа Дильса — Альдера с почти количественным образованием аддукта (XIX)²³. Ясно видно, что присоединение идет только в 1-12-положение²⁴. XVIII образует аналогичный аддукт XX с фенилацетиленом²⁵.



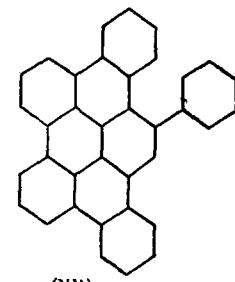
(XVIII)



(XVIIIa)



(XIX)



(XX)

Диеновый характер 2,3,10,11-дibenзопериленена выражен формулой (XVIIIa). После локализации центральной бутадиеновой системы остаются четыре бензольных ядра, каждое из которых содержит автономный секстет π -электронов.

Формулы (XVII) и (XVIIIa) показывают максимально возможное число автономных π -секстетов, которое можно приписать этим углеводородам. На ряде примеров было показано^{23, 26}, что применяемые здесь изображения дают быстрые и достаточно убедительные сведения о числе и расположении реакционно-способных двойных связей в ароматическом углеводороде и дают возможность предсказать их химическую стабильность. Из формулы с максимально возможным числом автономных π -секстетов сразу видны реакционно-способные связи. Мы будем применять этот принцип в дальнейшем для различных случаев.

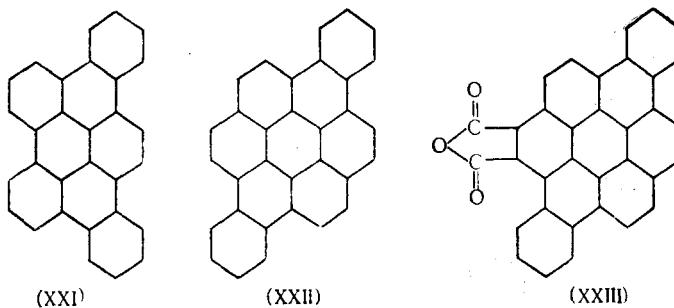
Исследование цетрена показало, что фиксированные двойные связи в углеводороде не влияют на ароматический характер. Поэтому с самого начала можно не делать общего заключения, что олефиновые двойные связи в таких системах как фенантрен и 2,3,10,11-дibenзопе-

рилен, существуют не только в возбужденном, активном состоянии молекулы, но уже широко выражены в основном состоянии молекулы. По-видимому, формулы (XVII) и (XVIIIa) приближенно изображают основное состояние углеводородов. Активирование до реакционного переходного состояния (transition state) заключается лишь в возбуждении этиленовых связей. Полное решение этого вопроса требует дальнейших исследований. По-видимому, не совсем верно, что формула (XVII) для основного состояния фенантрена соответствует простейшему распределению энергии (из сравнения энергии резонанса фенантрена и дифенила). Из свойств нафталина²⁷⁻³⁰ ясно, что только в возбужденном активном состоянии существует «бутадиеноидная» форма

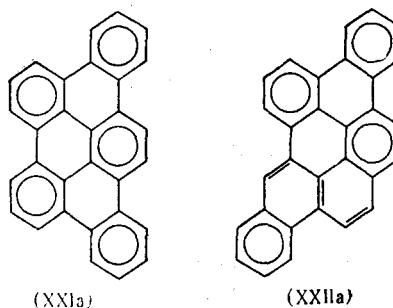
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЫ

При дегидрировании аддукта XIX, полученного по реакции Дильса-Альдера и декарбоксилировании образовавшегося в результате этого полностью ароматического ангидрида дикарбоновой кислоты, образуется 1,12,2,3,10,11-трибензоперилен (XXI)²³.

Трибензоперилен (XXI) чрезвычайно инертное соединение. Он не реагирует с концентрированной серной кислотой, в течение длительного времени не реагирует также с малеиновым ангидридом, даже не вступает в реакцию с ним в присутствии дегидрирующего средства, например, хлоранила. В этом отношении он отличается от изомерного 1,12,2,3,8,9-трибензоперилена (XXII)³¹, который реагирует при нагревании с малеиновым ангидридом в присутствии хлоранила³², образуя ангидрид 1,2,7,8-дibenзокоронен-3,4-дикарбоновой кислоты (XXIII)³³ с хорошим выходом.

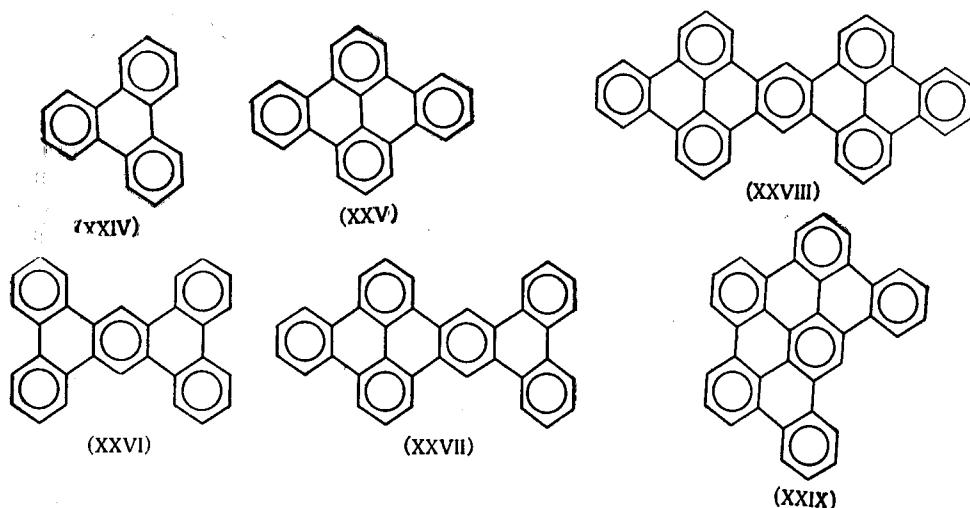


Различное поведение обоих изомерных трибензопериленов наглядно видно из приведенных выше π -секстетных формул. Трибензоперилен (XXI), изображаемый формулой с максимальным числом π -секстетов, не содержит активных двойных связей (XXIa). В отличие от него, в трибензоперилене (XXII) сохраняется система двойных связей, характерная для молекулы стирола (XXIIa).



Из формул (XXIa) и (XXIIa) непосредственно вытекает также, что в основе обских изомеров лежат совершенно различные структуры. Трибензоперилен (XXIa) перестановкой трех углерод-углеродных связей формально может быть изображен в виде полифенила (1,2,3,4-тетрафенилбензола), что совершенно исключено для изомерного трибензоперилена (XXIIa). Все известные до сих пор углеводороды, такие как XXI, могущие быть представленными в виде конденсированного полифенила²³, проявляют общие химические и физические свойства и отличаются от изомерных углеводородов, в основе которых лежит другая структура. Конденсированные полифенилы представляют собой тип углеводородов, например, таких как ацены, фены, рилены и др.

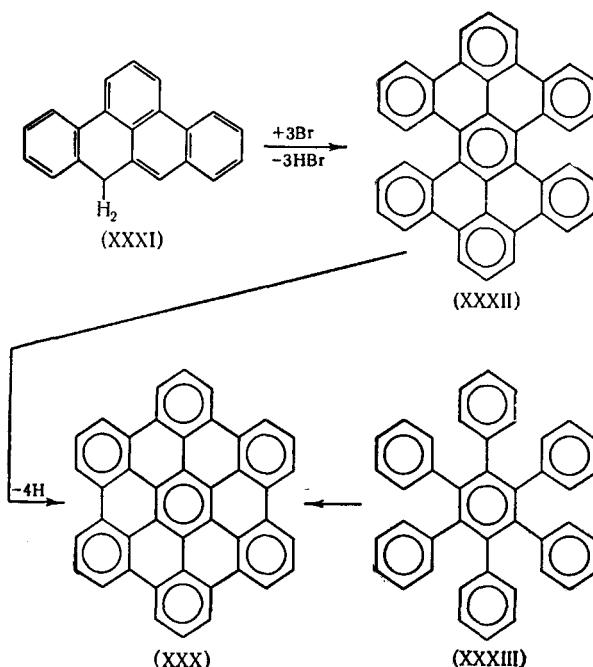
Простейший конденсированный полифенил — это трифенилен (XXIV), который можно представить производным *o*-дифенилбензола. Он может быть получен синтетически пиролизом этого соединения³⁴. Свойства, характерные для конденсированных полифенилов, ясно проявляются уже у трифенилена. УФ-спектр лежит в области более коротких волн, чем спектры изомерных углеводородов (тетрацена, тетрафена, хризена, 3,4-бензфенантрена). Трифенилен проявляет особенно интенсивную и продолжительную фосфоресценцию при низкой температуре³⁵. Он довольно инертен и устойчив к воздействию высоких температур. Как все известные до сих пор конденсированные полифенилы, он не растворяется в серной кислоте с образованием иона карбония. В противоположность многим другим углеводородам, он практически не проявляет основных свойств. Конденсированные полифенилы прежде всего отличаются от других углеводородов наличием полос поглощения в короткой области УФ-спектра, а также инертностью и стабильностью. Они довольно близки к известным в настоящее время неконденсированным полифениленам. Наряду с трифениленом (XXIV) и 1,12,2,3,10,11-трибензопирilenом (XXIa) сейчас известны следующие конденсированные полифенилы: 1,2,6,7-дibenзопирен (XXV)³⁶⁻³⁹, 1,2,3,4,5,6,7,8-тетрабензоантрацен (XXVI)⁴⁰, 3,4,6,7,12,13-тетрабензопентацен (XXVII)⁴⁰, 5,6,8,9,14,15,17,18-гептацен (XXVIII)¹⁶, 1,2,3,4,5,6,10,11-тетрабензоантантрен (XXIX)²⁵, гексабензокорсонен (XXX)^{25, 42, 43}, а также соответствующий тетрабензоперопирен (XXXII)²⁵.



В отличие от других конденсированных полифениленов, молекула тетрабензоперопирена (XXXII) не плоская. По-видимому, этим обусловлены его свойства.

БЕНЗОКОРОНЕНЫ

Гексабензокоронен (XXX), который является самым высококонденсированным углеводородом этого ряда, известным сейчас, особенно интересен. Его синтезировали независимо друг от друга Клар и Айронсайд^{25, 42}, а также Алле, Мартин и Кинг⁴³. Клар при синтезе гексабензокоронена исходил из 1,9,2,3-дibenзоантрена (XXXI). XXXI с бромом в бензольном растворе образует темно-коричневый пербромид состава $C_{21}H_{14}Br_3$, который при нагревании в расплавленном состоянии или трихлорбензole с отщеплением трех молей HBr образует оранжевый тетрабензоперопирен (XXXII). XXXII при нагревании выше температуры плавления переходит в гексабензокоронен (XXX) с отщеплением водорода.



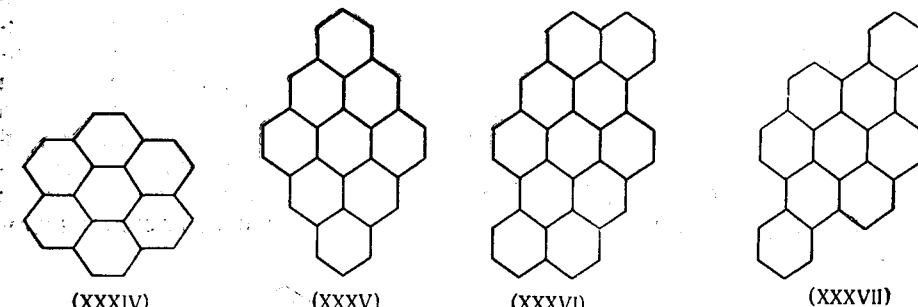
Мартин с сотрудниками⁴³ вносил гексафенилбензол (XXXIII) в сплав хлористого алюминия с хлористым натрием. После экстракции растворимой части и последующей сублимации остатка в вакууме они получили гексанбензокоронен. Гексабензокоронен (XXX) представляет собою светло-желтые игольчатые кристаллы, чрезвычайно трудно растворимые, его смогли перекристаллизовать только из кипящего пирена (т. кип. 393°). Температура плавления его до сих пор не определена, она лежит выше 700°. До 700° не наблюдается ни плавления, ни разложения. УФ-спектр этого вещества²⁵ характерен для углеводородов ряда коронена.

Акамату и Киношита⁴⁴ определили магнитную восприимчивость гексабензокоронена.

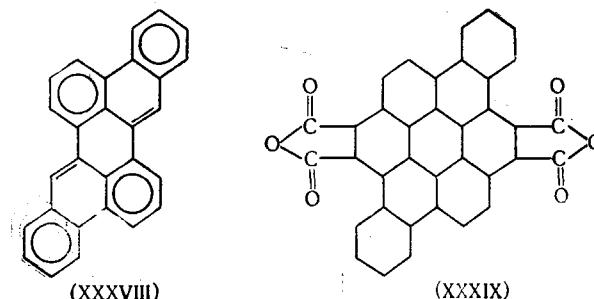
В последнее время, наряду с гексанбензокороненом, синтезированы другие бензогомологи коронена. Хотя коронен (XXXIV)^{33, 45-50} известен уже давно, из его бензогомологов до сих пор описаны только углеводороды (XXXV)⁵¹ и (XXXVI)⁵²⁻⁵⁴, которые, правда, могут быть также отнесены к перопиреновому ряду.

Синтез ангидрида 1,2,7,8-дibenзокоронен-3,4-дикарбоновой кислоты (XXIII) из 1,12,2,3,8,9-трибензоперилена (XXII) уже упоминался. 1,2,

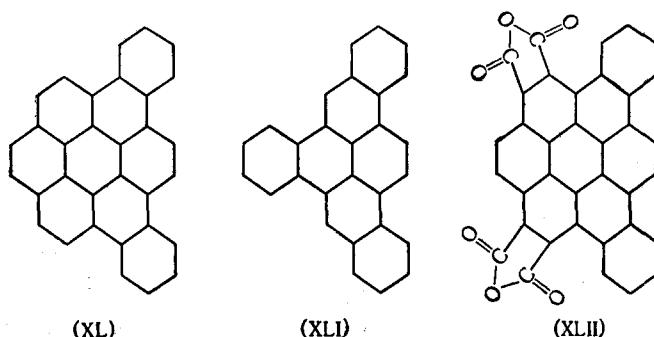
7,8-Дибензокоронен (XXXVII)³³ получен декарбоксилированием этого вещества.



Ланг, Буфле и Каловы⁵⁵ нашли, что 2,3,8,9-дibenзоперилен (XXXVIII) реагирует при продолжительном времени реакции с малеиновым ангидридом в присутствии хлоранила (дегидрирующее средство) с образованием диангидрида 1,2,7,8-дibenзокоронен 3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (XXXIX).



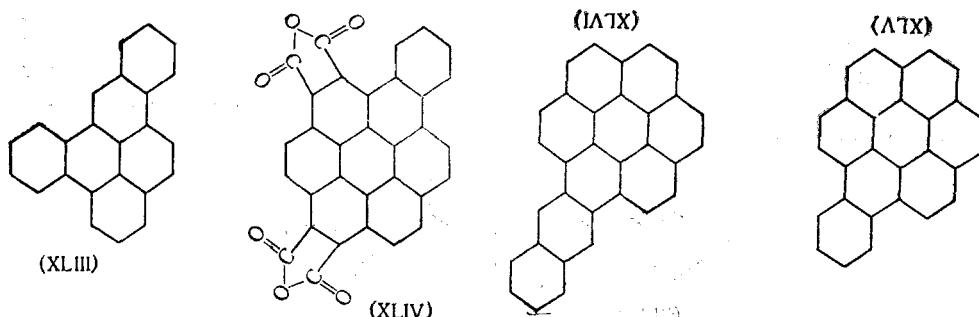
Также легко может быть получен изомерный 1,2,5,6-дibenзокоронен²⁶ (XL). Именно это показывает, что 1,2,4,5,8,9-трибензопирен (XL1) который легко получается из пицена⁵⁶ или 1,2,5,6-дibenзантрацена⁵⁷, реагирует по типу дисенового синтеза с малеиновым ангидридом (в присутствии хлоранила) с образованием диангидрида 1,2,5,6-дibenзокоронен-7,8,11,12-тетракарбоновой кислоты (XLII). Реакция протекает с хорошим выходом и приводит к получению только диангидрида (XLII). 1,2,5,6-Дibenзокоронен (XL) получается из XLII декарбоксилированием ёдким кали под давлением.



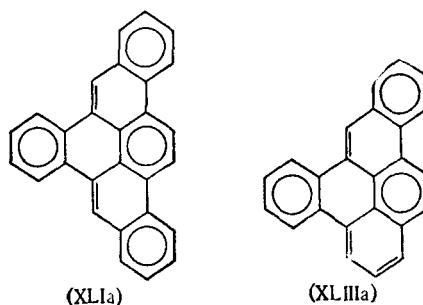
Распространение вышеописанного синтеза на подобно построенный 1,2,4,5-дibenзопирен (XLIII) ⁵⁸⁻⁶¹ приходит к образованию диангидрида 1,2-бензокоронен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (XLIV), от ко-

торого реакцией с KOH вновь легко получается XLIII²⁶. 1,2-бензокоронен (XLV) также можно получить из коронена многоступенчатым, уже упомянутым способом⁶².

Из коронена взаимодействием с фталевым ангидридом, затем циклизацией и восстановлением полученного хинона также можно получить нафто-(2':3'-1:2)-коронен (XLVI)

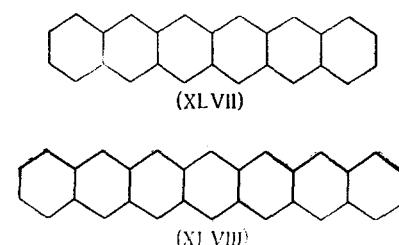


До сих пор не известны диеновые синтезы в пиреновом ряду. Применение π -секстетных формул для трибензопирена (XL) и дibenзопирена (XLIII) вносит ясность в описанные реакции. Формулы обоих пиренов с максимальным числом π -секстетов XLIIa и XLIII, содержащие систему двойных связей (стирольная группировка), позволяют предполагать, что они способны к диеновому синтезу. Интересно, что ни в одном случае не удалось выделить моноаддукт.

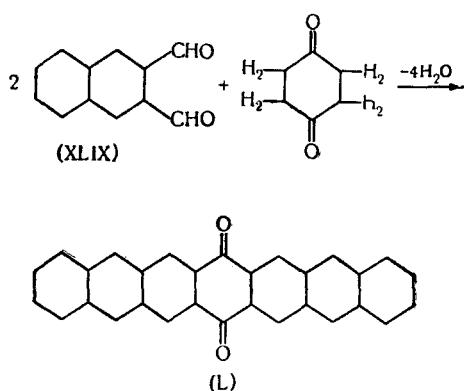


ГЕПТАЦЕН

Ряд аценов, то есть линейно построенных углеводородов типа антрацена, хорошо известен до гексацена (XLVII)^{63, 64}. Гексацен представляет собой темно-зеленое, чрезвычайно реакционноспособное вещество; оно легко фотоокисляется и реагирует моментально с обесцвечиванием с малеиновым ангидридом (присоединение в мезо-положение). Активность углеродных атомов в мезо-положении аценов резко повышается с увеличением числа колец в соединении. Пентацен и гексацен уже реагируют почти как свободные радикалы.



О возможности получения следующего гомолога ацена — гептациена (XLVIII) в чистом виде, в литературе имеются противоречивые данные⁶⁵⁻⁶⁷. Маршалк⁶⁸⁻⁷⁰ описал получение различных кислородных производных гептациена. Клару^{71, 72} удалось синтезировать 6,17-дигидропентациен в смеси с соответствующим производным — 1,2-бензогексаценоидом. Для полученного продукта дегидрирования были замечены отдельные полосы УФ-спектра поглощения, в очень длинноволновой области, характерные для гептациена. Бейлай и Ляо⁶⁷ описали синтез гептациена. Интересный метод получения соединений ряда гептациена был найден Ридом и Анхофером⁷³. Нафталин-2,3-диальдегид (XLIV) реагирует с циклогександионом с образованием гептациенхинона — 7,16 (L). Восстановить хинон в углеводород не удалось.



Гептациен (XLVIII) чрезвычайно реакционноспособный углеводород. Клар и Боджиано^{65, 66} предполагают, что чистый гептациен совершенно невозможно получить известными сейчас препаративными методами. Так, они нашли, что возгонкой в высоком вакууме гептациен не может быть очищен от его дигидро-производных. Очистку гептациена лучше всего проводить сублимацией. Известно, что пентацен при нагревании выше 300° как бы диспропорционирует (разлагается) с образованием дигидропентациена и углерода⁷⁴. Намного легче эта реакция должна проходить с гептациеном. Очень интересны также наблюдения Клара и Боджиано^{65, 66} при разложении (в темноте, при доступе воздуха в тонком слое) углеводорода, который был ими получен дегидрированием дигидропентациена. По-видимому, в этом случае идет димеризация или образование высших продуктов полимеризации гептациена.

Для первых членов ряда ацена — бензола, нафталина, антрацена и тетрацена, были измерены триплетные спектры (эмиссии или абсорбции)⁷⁵⁻⁷⁷.

Для ароматических углеводородов в твердых растворах при низких температурах и возбуждении ультрафиолетовым светом наблюдается фосфоресценция. Это соответствует, как указывает Льюис и Каша⁷⁸, переходу молекул наиболее низкого триплетного состояния в основное состояние. Также может быть замечен во многих случаях обратный абсорбционный переход (синглет — триплет).

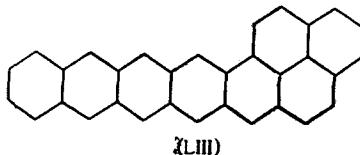
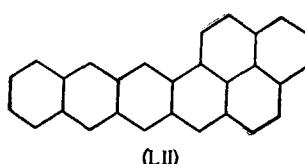
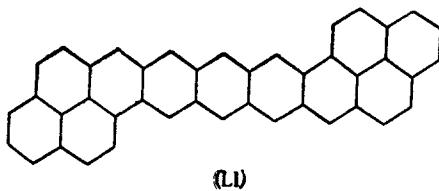
Между энергией ионизации I и состоянием перехода триплет — синглет у этих углеводородов имеется линейная зависимость $I/T \rightarrow S/I = \text{конст.}$ (см^{-1}) (константа = 45000 см^{-1})^{35, 79}. Это объясняет, что состояние низших триплетных термов, по крайней мере, для первых членов ряда ацена, практически не зависит от анеллирования. Распространение этого наблюдения на высшие ацены приводит к следующему: низшее триплетное состояние приближается очень сильно с увеличением анеллирования к основному состоянию.

Высшие ацеллированные ацены, как гексацен и гептацен, в триплетном состоянии должны термически возбуждаться^{35, 77}. Это хорошо объяснили Клар и Боджиано^{65, 66} на основании сделанных наблюдений над гептаценом. У октацена, нонацена и других, синтезы которых еще не осуществлены, имеется возможность более низкого триплетного состояния, совпадающего с основным состоянием, так что, по-видимому, эти углеводороды являются истинными бирадикалами.

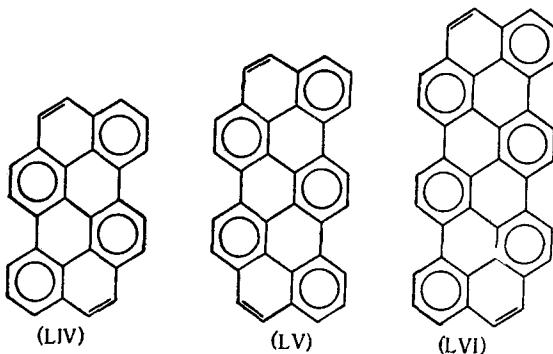
Еще не ясно, получен ли в чистом состоянии динафтогептациен (LI) бензогомолог гептациена⁶⁵. По сравнению с гептациеном этот углеводород значительно более стабилен.

ПИРЕНО – ПИРЕНЫ

Динафтогептацен (LI) можно себе представить также как высший анейлированный пирен. Частичная достройка гептаценовой системы в системе пирена должна обуславливать большую стабильность этого углеводорода по сравнению с гептаценом. Были описаны⁶⁵ другие подобные высокоанеллированные пирены, например, (LII) и (LIII).

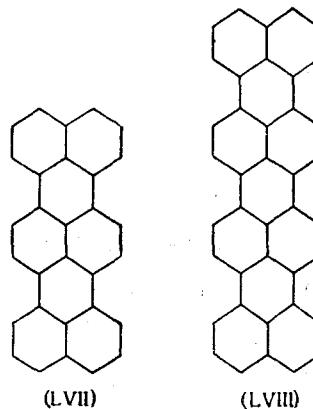


Был получен другой интересный тип высококонденсированных углеводородов ряда пирена — «пирено-пирен», исследованный Кларом и Кюном⁸⁰. В настоящее время синтезированы углеводороды (LIV), (LV), (LVI).



Удивительно, что УФ-спектр высококонденсированного углеводорода (LVI) лежит в области очень коротких волн (первая полоса поглощения при 4650 Å). Низкие члены ряда ацеллированных углеводородов поглощают в области еще более коротких волн. Причиной этого, по-видимому, является тесное сродство строения пирено-пиренов с конденсированными полифенилами, которые особенно ясно видны в

формуле с π -секстетами. Это средство распространяется на всю систему пирено-пиреновых углеводородов.



Пирено-пирены близки также к так называемым «риленам». Углеводороды ряда риlena образуются в результате конденсации молекул нафталина в пери-положении. Перилен — это первый, давно известный член этого ряда. Следующие члены этого ряда, синтезированные недавно после многочисленных попыток, — террилен (LVII)^{81, 82} и кватеррилен (LVIII)⁸¹⁻⁸³.

Пирено-пирен (LV) находится в таком же отношении к терилену (LVII), как 1,12-бензопирилен к перилену. В обоих случаях при переходе от риленена к бензорилену наблюдается гипсохромный эффект в области УФ-спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischen Grundlage; Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, стр. 240.
 2. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1941, стр. 311.
 3. H. E. Longuet-Higgins, J. chem. Phys., **18**, 265 (1950).
 4. M. W. Lister, Canad. J. Chem., **35**, 934 (1957).
 5. L. Singh, Там же, **36**, 1028 (1958).
 6. E. Clar, D. G. Stewart, J. Am. chem. Soc., **75**, 2667 (1953).
 7. E. Clar, D. G. Stewart, Там же, **76**, 3504 (1954).
 8. E. Clar, W. Kemp, D. G. Stewart, Tetrahedron, **3**, 325 (1954).
 9. E. Clar, K. F. Lang, H. Schulz-Kiesow, Ber., **88**, 1520 (1955).
 10. E. Clar, Angew. Chem., **67**, 752 (1955).
 11. E. Clar, H. Schulz-Kiesow, частное сообщение.
 12. C. A. Coulson, C. M. Moser, J. chem. soc., **1953**, 1341.
 13. M. S. J. Dewar, Там же, **1952**, 3539.
 14. J. I. Fernandez-Alonso, R. Domingo, Trans. Faraday Soc., **1959**, 702.
 15. C. A. Coulson, C. M. Moser, M. P. Barnett, J. Chem. Soc., **1954**, 3108.
 16. E. Clar, G. S. Fell, Tetrahedron, **9**, 96 (1960).
 17. J. W. Armit, R. Robinson, J. chem. soc., **1925**, 1604.
 18. J. S. Joffié, C., 1935, I, 391.
 19. A. Zinke, E. Ziegler, Ber., **74**, 115 (1941).
 20. E. Stauenstein, E. Bürgermeister, Ber., **76**, 205 (1943).
 21. A. Zinke, Monatsh., **80**, 875 (1949).
 22. G. M. Badger, B. J. Christie, J. M. Pryke, W. H. F. Sasse, J. Chem. Soc., **1957**, 4417.
 23. E. Clar, M. Zander, Там же, **1958**, 1861.
 24. H. Reimlinger, A. van Overstraeten, Ber., **91**, 2151 (1958).
 25. E. Clar, C. F. Ironside, M. Zander, J. Chem. Soc., **1959**, 142.
 26. E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, Tetrahedron, **6**, 358 (1959).
 27. R. Huisgen, Lieb. Ann., **559**, 101 (1948).
 28. G. W. Wheland, J. Am. chem. soc., **64**, 900 (1942).
 29. E. C. Kooymans, J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **65**, 859 (1946).
 30. W. A. Waters, J. Chem. Soc., **1948**, 727.
 31. E. Clar, Ber., **82**, 53 (1949).

32. H. Hopff, H. R. Schweizer, *Helv. chim. Acta*, **42**, 2315 (1959).
33. E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4616.
34. C. Hansch, C. F. Geiger, *J. org. chem.*, **23**, 477 (1958).
35. E. Clar, M. Zander, *Ber.*, **89**, 749 (1956).
36. S. Sako, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **9**, 55 (1934).
37. E. Clar, *Ber.*, **76**, 609 (1943).
38. A. Lüttringhaus, R. Schubert, *Naturwiss.*, **42**, 17 (1955).
39. G. Wittig, G. Lehmann, *Ber.*, **90**, 875 (1957).
40. P. Lambert, R. H. Martin, *Bull. soc. chim. Belg.*, **61**, 124 (1952).
41. M. Zander, *Ber.*, **92**, 2744 (1959).
42. E. Clar, C. T. Ironside, *Proc. chem. soc.*, **1958**, 150.
43. A. Halleuse, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. chim. Acta*, **41**, 1177 (1958).
44. H. Akamatsu, M. Kinoshita, *Bull. chem. soc. Japan*, **32**, 774 (1959).
45. R. Scholl, K. Meyer, *Ber.*, **65**, 902 (1932).
46. M. S. Newman, *J. Am. chem. Soc.*, **62**, 1683 (1940).
47. W. Baker, J. F. W. McOmie, J. M. Norman, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1114.
48. W. Baker, W. F. Gockling, J. F. W. McOmie, *Там же*, **1951**, 1118.
49. L. Boente, *Brennstoffschemie*, **36**, 213 (1955).
50. M. Zander, W. Franke, *Ber.*, **91**, 2794 (1958).
51. R. Scholl, K. Meyer, *Ber.*, **65**, 902 (1932).
52. E. Clar, W. Kelly, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3857.
53. R. Scholl, K. Meyer, *Ber.*, **67**, 1229 (1934).
54. K. Fromherz, L. Thaler, G. Wolff, *Ztschr. Elektrochem.*, **49**, 387 (1943).
55. K. F. Lang, H. Buffelb, J. Kaloww, *Ber.*, **93**, 303 (1960).
56. A. Zinke, R. Ott, O. Schuster, *Monats.*, **83**, 1100 (1952).
57. M. Zander, *Ber.*, **92**, 2749 (1959).
58. E. Clar, *Ber.*, **76**, 609 (1943).
59. A. Zinke, W. Zimmer, R. Ott, *Monats.*, **81**, 783 (1950).
60. A. Zinke, W. Zimmer, R. Ott, *Там же*, **82**, 348 (1951).
61. W. Berndt, E. Schauenstein, *Там же*, **82**, 480 (1951).
62. E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1577.
63. E. Clar, *Ber.*, **72**, 1817 (1939).
64. Ch. Marshalk, *Bull. soc. chim. France*, **6**, 1112 (1939).
65. B. Boggiano, E. Clar, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2681.
66. E. Clar, частное сообщение.
67. W. I. Bailey, Ch. W. Liao, *J. Am. chem. Soc.*, **77**, 992 (1955).
68. Ch. Marshalk, *Bull. soc. chim. France*, **5**, 306 (1938).
69. Ch. Marshalk, *Там же*, **8**, 354 (1941).
70. Ch. Marshalk, *Там же*, **9**, 400 (1942).
71. E. Clar, *Ber.*, **75**, 1330 (1942).
72. E. Clar, Ch. Marshalk, *Bull. soc. chim. France*, **17**, 444 (1950).
73. W. Ried, F. Anthöfer, *Angew. chem.*, **66**, 604 (1954).
74. E. Clar, F. John, *Ber.*, **63**, 2969 (1930).
75. H. I. Shull, *J. chem. Phys.*, **17**, 295 (1949).
76. B. I. Ferguson, T. Iredale, J. A. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3160.
77. S. P. McGlynn, M. R. Padhye, M. Kasha, *J. chem. Phys.*, **23**, 593 (1955).
78. G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. chem. Soc.*, **66**, 2100 (1944).
79. W. L. Peticolas, *J. chem. Phys.*, **26**, 429 (1957).
80. E. Clar, O. Kühn, *Lieb. Ann.*, **601**, 181 (1956).
81. E. Clar, W. Kelly, K. M. Laird, *Monatsh.*, **87**, 391 (1956).
82. E. Buchta, H. Vates, H. Knopp, *Ber.*, **91**, 228 (1958).
83. E. Clar, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2492.