

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ *

М. Цандер

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

Со времени появления первых принципиальных работ Гребе и Либмана 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

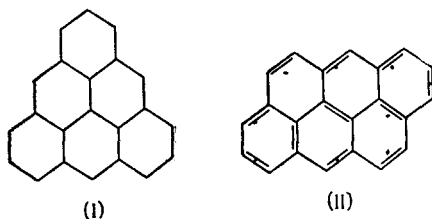
Среди валентных структурных формул ароматических систем — структуры Кекуле имеют лишь формальное значение. Хотя основное состояние бензола в обычном изображении метода валентных структур описывают сочетанием структур Кекуле и Дьюара, также можно провести полную аналогию этих формул со структурами соединений, 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 орбитах. От своих изомеров, например, от очень стабильного антатрена (II), триангулен существенно отличается тем, что не может быть изображен структурой Кекуле.

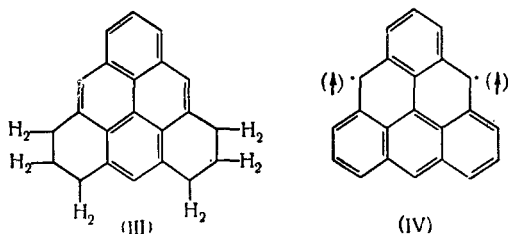
* Перевод с немецкого Л. К. Луновой из *Angew. Chemie*, 72, 513 (1960).



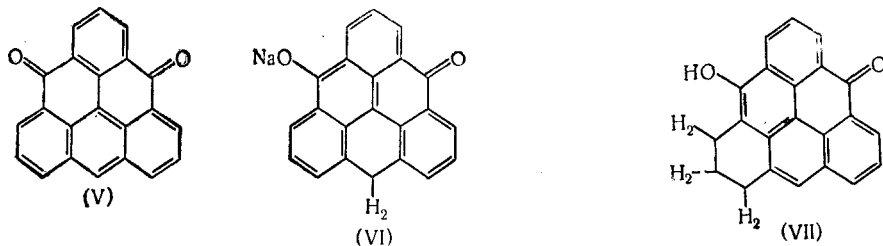
О стабильности и свойствах триангулена имелись различные предсказания. Клар², который впервые выдвинул проблему триангулена, предположил, что триангулен не является ароматическим углеводородом. На основании соображений теории молекулярных орбит к такому же выводу пришли Лонге-Хиггинс³ и Листер⁴. Напротив,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

Синтез гексагидротриангулена (III) удалось осуществить Клару и Стюарту^{6,7}. Следовало ожидать, что триангулен должен был стать доступным при дегидрировании III на угольно-палладиевом 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 («Doppellradikal») (например, IV), который в момент образования полимеризуется на катализаторе. Но это значит, что триангулен, очевидно, не существует в виде стабильного ароматического углеводорода.

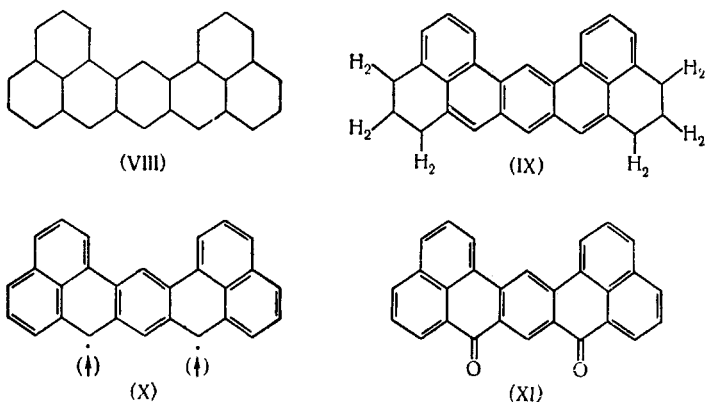


Изучение триангулен-хинона (V) подтверждает этот вывод. С раствором щелочных солей тиосерной кислоты этот хинон образует тиосульфокислоту. Если исходить из формулы триангулена (I), то триангуленхинон должен был бы образовать нормальную динатриевую соль, характерную для ароматических хинонов. Однако анализ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

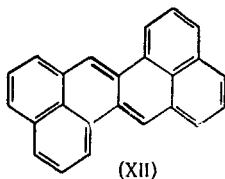
Другой системой с четным числом π -электронов, которая не может быть представлена структурой Кекуле, является 1,14,11,12-дибензопентацен (VIII). Синтез его гексагидропроизводного (IX) удалось осуществить довольно сложным путем⁸. Дегидрирование (IX) было проведено так же как и для гексагидротриангулена.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



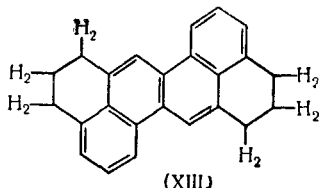
Экспериментальные данные приводят к заключению, что структура Кекуле имеет не только формальное значение. Системы (I) и (VIII) можно представить, исходя из классической структурной теории, в виде бирадикалов. Действительно, все экспериментальные данные также подтверждают существование этих систем исключительно в виде короткоживущих 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-дибензопентацена (VIII) 1,12,6,7-дибензотетрацен (цетрен) (XII) с иначе расположенными 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 динатилбутадиена, чем конденсированные ароматические углеводороды



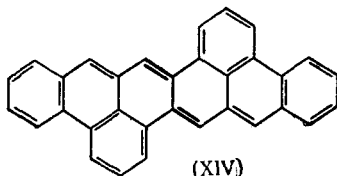
Клару, Лангу, и Шульцу-Кизову^{9, 10} удалось синтезировать цетрен. Из хризена в несколько стадий был получен гексагидроцетрен (XIII), который при дегидрировании на угольно-палладиевом катализаторе превращался в цетрен (XII). Кроме того цетрен получают конденсацией двух молекул аценафтилена в присутствии 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 бензгомологу 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 *mμ*) по сравнению со спектром 1,4-ди- α -нафтилбутадиена, в котором имеется такая же система конъюгированных связей как в цетрене.

Из бензгомологов цетрена известен 4,5,11,12-добензоцетрен (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.

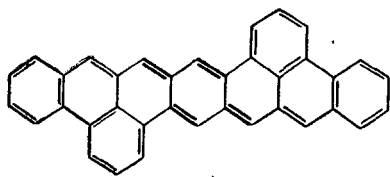


(XIV)

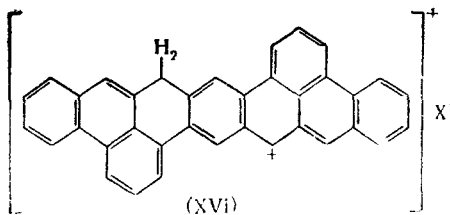
Из прежних опытов можно заключить, что в конденсированных системах бензольные кольца с фиксированными двойными связями не оказывают влияния на ароматические свойства всей системы, во всяком случае не отражаются на УФ-спектре и реакционной способности соединения^{9, 10}.

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)

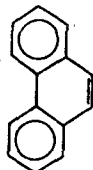


(XVI)

2,3,10,11-ДИБЕНЗОПЕРИЛЕН

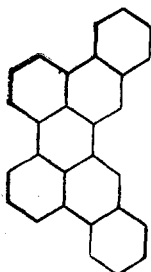
Между углеводородами с фиксированными связями и идеальными ароматическими углеводородами имеются промежуточные соединения. Известный пример таких соединений — фенантрен.

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

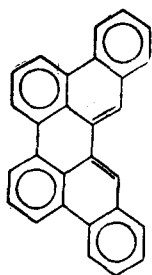


(XVII)

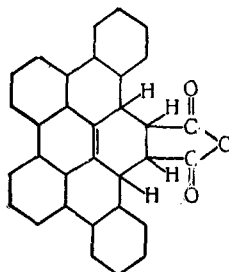
При конденсации двух молекул фенантрена получают два изомера дибензоперилена, из которых особый интерес представляет 2,3,10,11-дибензоперилен (XVIII)¹⁸⁻²². Этот углеводород ведет себя как типичный диен. Он моментально реагирует с малеиновым ангидридом по реакции типа Дильса — Альдера с почти количественным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



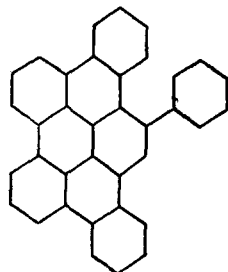
(XVIII)



(XVIIIa)



(XIX)



(XX)

Диеновый характер 2,3,10,11-дибензоперилена 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 реакционноспособные связи. Мы будем применять этот принцип в дальнейшем для различных случаев.

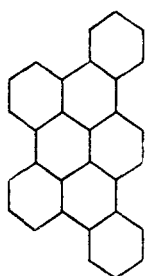
Исследование цетрена показало, что фиксированные двойные связи в углеводороде не влияют на ароматический характер. Поэтому с самого начала можно не делать общего заключения, что олефиновые двойные связи в таких системах как фенантрен и 2,3,10,11-дибензопе-

рилен, существуют не только в возбужденном, активном состоянии молекулы, но уже широко выражены в основном состоянии молекулы. По-видимому, формулы (XVII) и (XVIIIa) приблизительно 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.

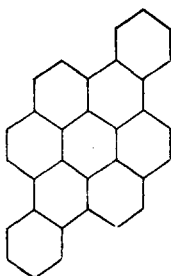
КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЫ

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.

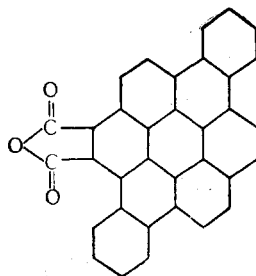
Трибензоперилен (XXI) чрезвычайно инертное соединение. Он не реагирует с концентрированной серной кислотой, в течение длительного времени не реагирует также с малеиновым ангидридом, даже не вступает в реакцию с ним в присутствии дегидрирующего средства, например, хлоранила. В этом отношении он отличается 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-дибензокоронен-3,4-дикарбоновой кислоты (XXIII)³³, с хорошим выходом.



(XXI)

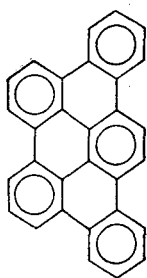


(XXII)

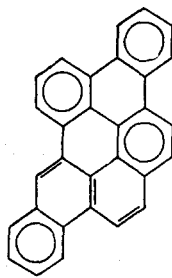


(XXIII)

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).



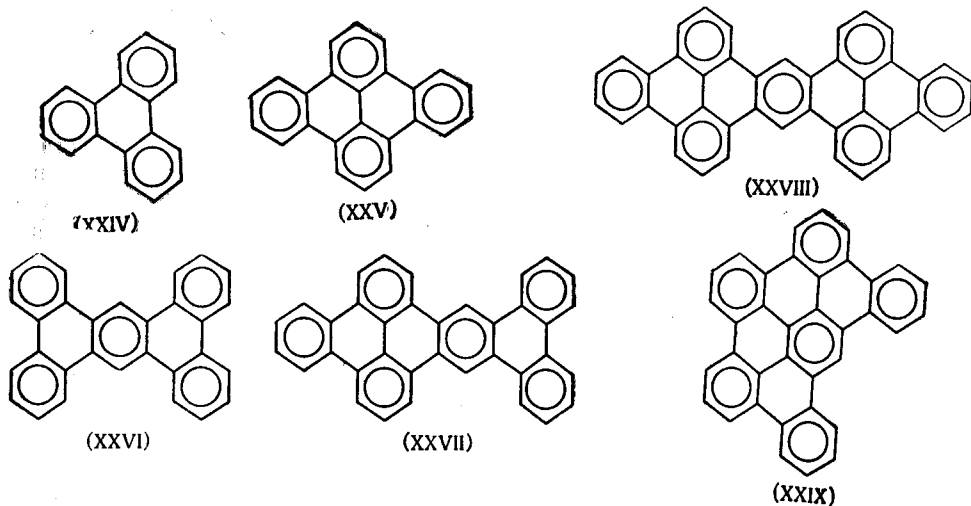
(XXIa)



(XXIIa)

Из формул (XXIa) и (XXIIa) непосредственно вытекает также, что в основе обших 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.

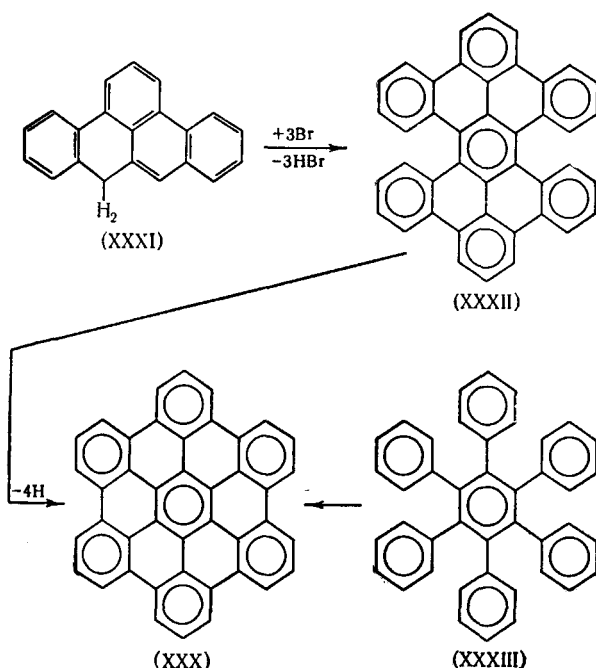
Простейший конденсированный полифенил — это трифенилен (XXIV), который можно представить производным *o*-дифенилбензола. Он может быть получен синтетически пиролизом этого соединения³⁴. Свойства, характерные для конденсированных полифенилов, ясно проявляются уже у трифенилена. УФ-спектр лежит в области 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-трибензопериленом (XXIa) сейчас известны следующие конденсированные полифенилы: 1,2,6,7-дизбензопирен (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, гексабензокоронен (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, известен 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 трихлорбензоле с отщеплением трех молей HBr образует оранжевый тетрабензоперопирен (XXXII). XXXII при нагревании выше температуры плавления переходит в гексабензокоронен (XXX) с отщеплением водорода.



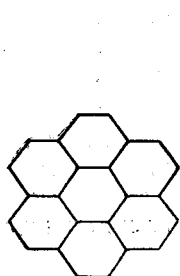
Мартин с сотрудниками⁴³ вносил гексафенилбензол (XXXIII) в сплав хлористого алюминия с хлористым натрием. После экстракции растворимой части и последующей сублимации остатка в вакууме они получили гексабензокоронен. Гексабензокоронен (XXX) представляет собою светло-желтые игольчатые кристаллы, чрезвычайно 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.

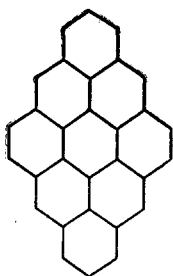
В последнее время, наряду с гексабензокороненом, синтезированы другие бензогомологи коронена. Хотя коронен (XXXIV)^{33, 45-50} известен уже давно, из его бензогомологов до сих пор описаны только углеводороды (XXXV)⁵¹ и (XXXVI)⁵²⁻⁵⁴, которые, правда, могут быть также отнесены к перопириновому ряду.

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,

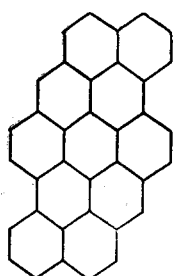
7,8-Дибензокоронен (XXXVII) ³³ получен декарбоксилированием этого вещества.



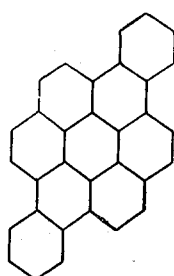
(XXXIV)



(XXXV)

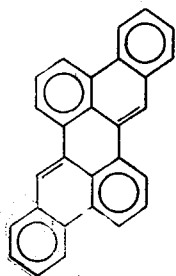


(XXXVI)

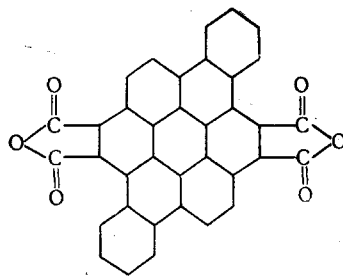


(XXXVII)

Ланг, Буфле и Каловы ⁵⁵ нашли, что 2,3,8,9-дбензоперилен (XXXVIII) реагирует при продолжительном времени реакции с малеиновым анггидридом в присутствии хлоранила (дегидрирующее средство) с образованием дианггида 1,2,7,8-дбензокоронен 3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (XXXIX).

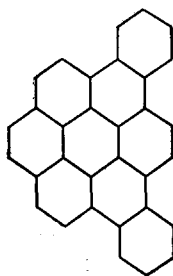


(XXXVIII)

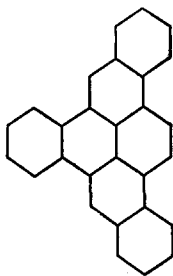


(XXXIX)

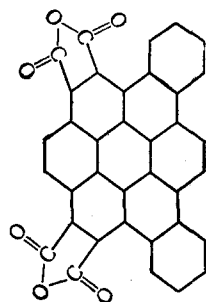
Также легко может быть получен изомерный 1,2,5,6-дбензокоронен ²⁶ (XL). Именно это показывает, что 1,2,4,5,8,9-трибензопирен (XLI) который легко получается из пичена ⁵⁶ или 1,2,5,6-дбензантрацена ⁵⁷, реагирует по типу диенового синтеза с малеиновым анггидридом (в присутствии хлоранила) с образованием дианггида 1,2,5,6-дбензокоронен-7,8,11,12-тетракарбоновой кислоты (XLII). Реакция протекает с хорошим выходом и приводит к получению только дианггида (XLII). 1,2,5,6-Дибензокоронен (XL) получается из XLII декарбоксилированием едким кали под давлением.



(XL)



(XLI)

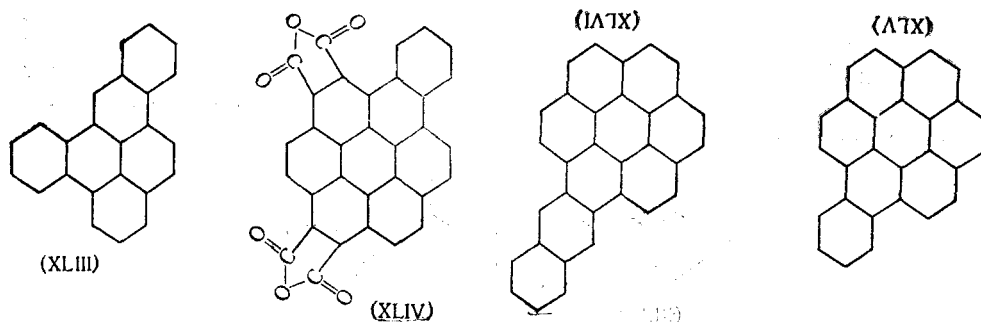


(XLII)

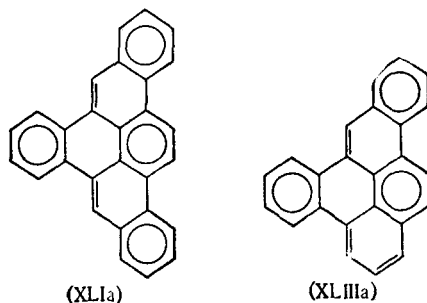
Распространение вышеописанного синтеза на подобно построенный 1,2,4,5-дбензопирен (XLIII) ⁵⁸⁻⁶¹ приводит к образованию дианггида 1,2-бензокоронен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (XLIV), от ко-

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)

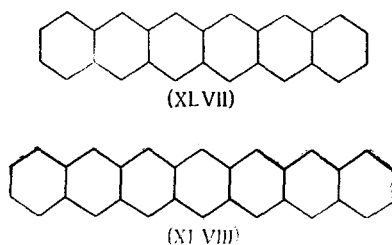


До сих пор не известны диеновые синтезы в пиреновом ряду. Применение π -секстетных формул для трибензопирена (XLI) и дибензопирена (XLIII) вносит ясность в описанные реакции. Формулы обоих пиренов с максимальным числом π -секстетов XLIIa и XLIII, содержащие систему двойных связей (стирольная группировка),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

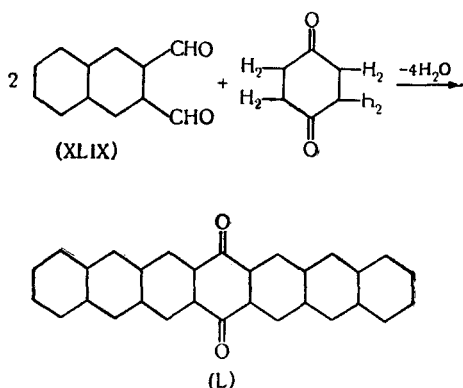


ГЕПТАЦЕН

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



Гептацен (XLVIII) чрезвычайно реакционноспособный углеводород. Клар и Боджиано^{65,66} предполагают, что чистый гептацен совершенно невозможно получить известными сейчас препаративными методами. Так, они нашли, что возгонкой в высоком вакууме гептацен не может быть очищен от его дигидро-производных. Очистку гептацена лучше всего проводить сублимацией. Известно, что пентацен при нагревании выше 300° как бы диспропорционируется (разлагается) с образованием дигидропентацена и углерода⁷⁴. Намного легче эта реакция должна проходить с гептаценом. 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 дигидрогептацена. По-видимому, в этом случае идет димеризация или образования высших продуктов полимеризации гептацена.

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).

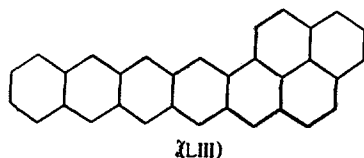
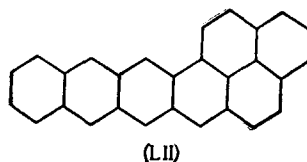
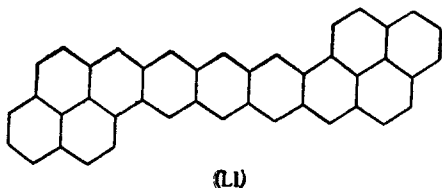
Между энергией ионизации I и состоянием перехода триплет — синглет у этих углеводородов имеется линейная зависимость $I/T \rightarrow S/I = \text{конст. (см}^{-1}\text{)}$ (константа = 45000 см⁻¹)^{35, 79}. Это объясняет, что состояние низших триплетных термов, по крайней мере, для первых членов ряда 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 анеллированные 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, синтеза которых еще не осуществлены, имеется возможность более низкого триплетного состояния, совпадающего с основным состоянием, так что, по-видимому, эти углеводороды являются истинными бирадикалами.

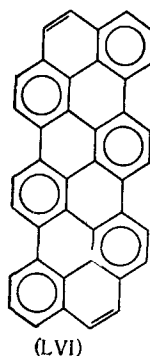
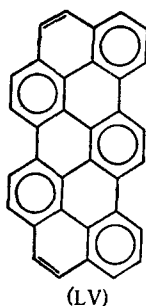
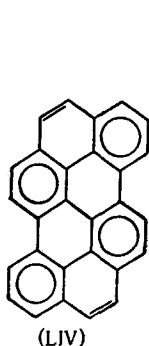
Еще не ясно, получен ли в чистом состоянии динафтогептацен (LI) бензогомолг гептацена⁶⁵. По сравнению с гептаценом этот углеводород значительно более стабилен.

ПИРЕНО — ПИРЕНЫ

Динафтогептацен (LI) можно себе представить также как высший анеллированный 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).

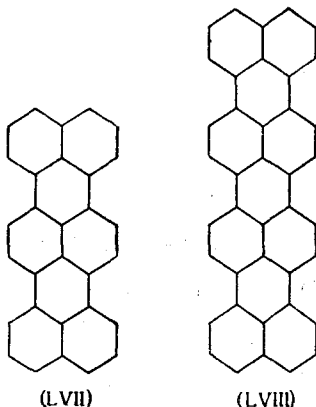


Был получен другой интересный тип высококонденсированных углеводородов ряда пирена — «пирено-пирен», исследованный Кларом и Кюном⁸⁰. В настоящее время синтезированы углеводороды (LIV), (LV), (LVI).



Удивительно, что УФ-спектр высококонденсированного углеводорода (LVI) лежит в области очень коротких волн (первая полоса поглощения при 4650 Å). Низкие члены ряда анеллированных 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 сродство распространяется на всю систему пирено-пиреновых углеводородов.



Пирено-пирены близки также к так называемым «риленам». Углеводороды ряда рилена 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 рилена 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. Armitt, R. Robinson, J. chem. soc., **1925**, 1604.
18. J. S. Joffé, 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. Kooyman, 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. Lüttreinghaus, 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. Akamatu, 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, *Brennstoffchemie*, **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. Wolf, *Ztschr. Elektrochem.*, **49**, 387 (1943).
55. K. F. Lang, H. Bufileb, J. Kalow, *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. Marshall, *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. Marshall, *Bull. soc. chim. France*, **5**, 306 (1938).
69. Ch. Marshall, *Там же*, **8**, 354 (1941).
70. Ch. Marshall, *Там же*, **9**, 400 (1942).
71. E. Clar, *Ber.*, **75**, 1330 (1942).
72. E. Clar, Ch. Marshall, *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.