

Zur Kenntnis des Coronens.

(1. Mitteilung.)

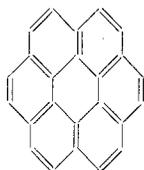
Von A. Zinke, F. Hanus und O. Ferrares †.

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

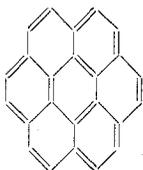
(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)*

Unter den kondensierten Ringsystemen verdient das von *R. Scholl*¹ entdeckte Coronen ob seines symmetrischen Baues das besondere Interesse des Chemikers. Da dieser Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt bei der Steinkohlehydrierung² abfällt und damit in größeren Mengen zur Verfügung steht, ist er der näheren Untersuchung zugänglich geworden.

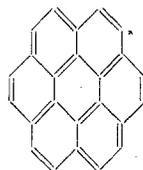
Für das Coronen können nämlich wie für andere kondensierte Ringsysteme mehrere Valenzformeln in Betracht gezogen werden. *R. Scholl* stellt im Hinblick auf den vollkommen symmetrischen Bau die Formeln I und II zur Diskussion.



I



II



III

Da das Coronen blaßgelbe Farbe hat, gibt er der Formel II den Vorzug, die das Coronen als ein ausgeglichenes, dem rein aromatischen Zustand ähnliches Ringsystem erscheinen läßt. *Scholl* sagt: „Nach dieser Auffassung ist Coronen im Grunde genommen kein Hexabenzobenzol, vielmehr ein Benzol mit einem seine sechs Wasserstoffatome substituierenden und seinen Kern umfassenden Achtzehnering.“

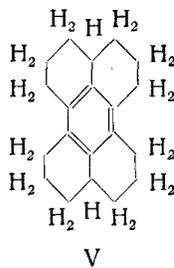
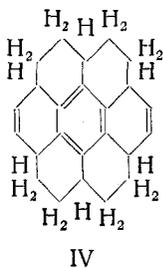
* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

¹ *R. Scholl* und *K. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 902 (1932).

² *I. G. Farbenindustrie A. G.*, Chem. Zbl. **1937 II**, 3846; Chem. Zbl. **1939 I**, 3832.

Um die Natur des Coronens kennenzulernen, haben wir einige einfache Umsetzungen mit diesem Kohlenwasserstoff durchgeführt.

Das Coronen läßt sich überraschend leicht durch naszierenden Wasserstoff hydrieren. Bei Einwirkung von Natrium in siedendem Amylalkohol entsteht ein in farblosen Prismen kristallisierendes Tetradecahydrocoronen, das sich in tiefer siedenden Lösungsmitteln mit blauvioletter Fluoreszenz löst. Es ist anzunehmen, daß die Hydrierung nur im äußeren Ring und zwar symmetrisch erfolgt. Trifft diese Annahme zu, so kommen wir zur Formel IV, die das Hydrierungsprodukt als ein Derivat des Tetrahydroanthracens erscheinen läßt. Für das Coronen selbst könnte dieser Annahme entsprechend Formel III in Betracht gezogen werden, nach der es ein Derivat des Dihydroanthracens wäre. Die völlig ausgeglichene Formel II ist mit der leichten Hydrierbarkeit nicht gut in Einklang zu bringen. Nach der von uns angenommenen Formel für das Tetradecahydrocoronen erscheint diese Verbindung als ein Derivat des 14fach hydrierten Perilens³ (Formel V).



Die Nitrierung des Coronens mit verdünnter Salpetersäure liefert ein in bräunlichen Nadeln kristallisierendes Mononitroderivat, längeres Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure ($D = 1,4$) ergibt eine in goldgelben Nadeln kristallisierende Dinitroverbindung. Beide Nitroverbindungen sind mit Phenylhydrazin reduzierbar. Das Reduktionsprodukt des Mononitrocoronens ist die erwartete Monoaminoverbindung, die in rotbraunen Nadeln kristallisiert und durch ein Monoacetylderivat charakterisiert werden konnte. Das Reduktionsprodukt des Dinitrokörpers bildet dunkle Nadeln, deren Analysenwerte mit der erwarteten Dinitroverbindung nicht übereinstimmen.

Bei der Bromierung läßt sich eine Monohalogenverbindung nicht erhalten. In Eisessig entsteht mit Brom eine Dibromverbindung, bei der Einwirkung von Brom auf trockenes Coronen bildet sich ein Tetrabromderivat.

Keinen sehr glatten Verlauf nimmt die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Coronen nach der *Friedel-Crafts*schen Reaktion. Aus dem Rohprodukt konnte in geringen Mengen eine in gelblichen Prismen kristallisierende Verbindung isoliert werden, deren Analysenwerte annähernd auf ein Monobenzoylcoronen stimmen.

Coronen ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig. Bei der Behandlung mit Chromsäure in Eisessig oder in wäßriger Suspension

³ A. Zinke und O. Benndorf, Mh. Chem. 59, 241 (1932); 64, 87 (1934).

wird es z. T. zu einem Chinon oxydiert, z. T. zu einer laugenlöslichen Verbindung abgebaut. Der größte Teil des Kohlenwasserstoffes bleibt unangegriffen oder wird in Eisessig auch vollständig zerstört. Das Chinon kristallisiert aus Nitrobenzol in braunen Nadeln und ist mit rotbrauner Farbe leicht verküpfbar. Die Analysenwerte geben kein eindeutiges Resultat, sie liegen vielmehr zwischen einem Mono- und einem Dichinon.

Für die Überlassung des zu diesen Untersuchungen verwendeten Coronens sind wir Herrn Prof. Dr. Scholl und der *I. G. Farbenindustrie A. G.* zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

Tetradecahydrocoronen.

0,2 g gepulvertes Coronen wurden in 10 ccm Amylalkohol suspendiert und in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit Natriumstücke eingetragen. Die Reduktion ist nach ungefähr 5 bis 6 Stunden beendet. Die heiße Lösung wurde in 60 ccm 50%igen Alkohol gegossen und mit Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit 50%igem Alkohol gewaschen. Das z. T. kristalline Reduktionsprodukt ist gelblichweiß gefärbt. Es wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

Zur Reinigung löst man es in Äther, filtriert von einem aus Carbonat und unverändertem Coronen bestehenden Rückstand ab, versetzt mit wenig Alkohol und läßt den Äther bei Zimmertemperatur wegduften. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorganges erhält man das Tetradecahydrocoronen in farblosen, quadratischen Prismen, die bei 267 – 268° (unkorr.) schmelzen.

Es ist in Alkohol, Äther, Eisessig leicht löslich, die Lösungen zeigen schöne, blauviolette Fluoreszenz. In kalter, konz. Schwefelsäure löst es sich nicht, in warmer gelbbraun mit stark roter Fluoreszenz.

$C_{24}H_{26}$ Ber. C 91,66, H 8,34. Gef. C 91,31, 91,64, H 8,46, 8,44.

Mononitrocoronen.

Eine Suspension von 0,1 g feingepulvertem Coronen in 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 2 ccm Salpetersäure ($D = 1,2$) 2 Stunden geschüttelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und filtriert. Die gründlich mit Wasser gewaschene und getrocknete Substanz wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert, wobei man die Verbindung in Form bräunlicher Nadeln erhält.

Sie ist in Benzol, Toluol, Nitrobenzol leicht löslich, unlöslich in Alkohol. In kalter konz. Schwefelsäure ist sie praktisch unlöslich, in warmer löst sie sich schmutziggrün, die Lösung wird allmählich violett. Schmp. 365° (unkorr.).

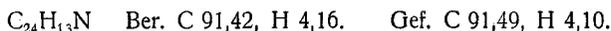
$C_{24}H_{11}O_2N$ Ber. N 4,06. Gef. N 4,19.

Monoaminocoronen.

0,1 g feingepulvertes Mononitrocoronen wurde in 5 ccm Xylol suspendiert und mit 0,5 g Phenylhydrazin (frisch dest.) 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit rostbraune Spieße ab, aus denen durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Xylol lange Nadeln erhalten wurden.

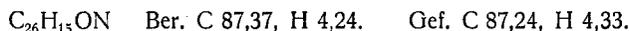
Die Lösungsfarbe in warmer konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün.



Monoacetyl-monoaminocoronen.

0,1 g Monoaminocoronen wurde in Xylol gelöst und mit 1 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich die Acetylverbindung in Form rostbrauner Kristalle ab, welche abfiltriert und mehrmals mit Benzol und Alkohol gewaschen wurden. Häufiges Umkristallisieren aus Xylol ergab orangefarbene Prismen, die bei 320° unter Dunkelwerden sintern und bei 353° (unkorr.) schmelzen.

Die Verbindung ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, in warmer löst sie sich mit nicht haltbarer violetter Farbe.



Dinitrocoronen.

0,1 g feingepulvertes Coronen wurde mit 7 ccm konz. Salpetersäure ($D = 1,4$) 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das braungrüne, kristallisierte Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrat fallen nach einigem Stehen geringe Mengen eines roten, laugenlöslichen Körpers aus.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren der braungrünen Substanz aus siedendem Nitrobenzol erhält man feine goldgelbe Nadeln. Dinitrocoronen zeigt bis 450° keinen Schmelzpunkt. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, in warmer löst es sich mit gelbbrauner Farbe.

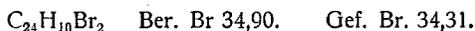


Dibromcoronen.

0,1 g feingepulvertes Coronen, suspendiert in wenig Eisessig, wurde mit der für den Eintritt von 2 Atomen berechneten Menge Brom (in Eisessig) tropfenweise bei Zimmertemperatur versetzt. Der Bromkörper beginnt sofort in feinen zusammengeballten Nadeln auszukristallisieren. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch einige Minuten am Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Durch abwechselndes, mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Toluol wurde der Körper in Form langer, gelber Nadeln erhalten, die bei etwa 320° dunkel werden und bei 338° (unkorr.) schmelzen.

Dibromcoronen ist in Alkohol, Eisessig unlöslich, in Benzol, Toluol gut, in Nitrobenzol sehr leicht löslich. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unlöslich, in warmer löst es sich mit grünlicher Farbe und blauer Fluoreszenz.



Tetrabromcoronen.

0,1 g feingepulvertes Coronen wurde in kleinen Anteilen in eine mit Brom beschickte Reibschale eingetragen. Es reagierte sofort unter starker Bromwasserstoffentwicklung und ergab eine breiige dunkle Masse (Additionsprodukt?), welche mehrmals durchgeknetet wurde. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms wurde die braungelbe Masse mehrmals mit Alkohol gewaschen. Durch abwechselndes Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Anilin erhält man feine, blaßgelbe, fadenförmige Kristalle, die bei 450° noch nicht geschmolzen sind.

Tetrabromcoronen ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln unlöslich, in Nitrobenzol und Anilin wenig löslich. In kalter wie in warmer konz. Schwefelsäure ist es unlöslich.

$C_{24}H_8Br_4$ Ber. Br 52,78. Gef. Br 52,75.

Benzoylcoronen.

Reaktionsansatz: 0,3 g Coronen, 0,1 g Benzoylchlorid, 10 ccm Schwefelkohlenstoff und 0,26 g subl. Aluminiumchlorid.

Die Flüssigkeit nimmt violette Farbe an und nach kurzer Zeit beginnt eine geringe Chlorwasserstoffentwicklung. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Reaktion durch 6stündiges Sieden zu Ende geführt und wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wird die braungelbe Masse mehrmals in Benzol und Aceton gelöst und mit Alkohol bzw. Wasser ausgefällt. Zum Schluß wurde nochmals in Aceton gelöst und durch langsames Wegdunsten des Lösungsmittels kleine gelbliche Prismen erhalten, die bei 224° (unkorr.) schmelzen.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol und Pyridin, leicht löslich. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe, die beim Erwärmen über rot nach gelbgrün umschlägt.

$C_{31}H_{16}O$ Ber. C 92,05. H 3,98. Gef. C 91,31, H 5,40.

Coronenchinon.

1,5 g Coronen (fein gepulvert) wurde mit 15 g Chromsäureanhydrid, 300 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das abfiltrierte und getrocknete braune Reaktionsprodukt wurde 8 Stunden mit Benzol aus der Hülse extrahiert und aus dem Rückstand ein in Lauge mit intensiv roter Farbe lösliches Nebenprodukt durch Erwärmen mit 2%iger Natronlauge entfernt. Das in Lauge unlösliche Produkt enthält das Chinon und noch beträchtliche Mengen Coronen. Zur Trennung wurde das Chinon verküpt; aus der vom ungelösten Coronen abfiltrierten rotbraunen Küpe fiel es beim Durchleiten von Luft in braunen Flocken wieder aus und wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Braune Nadeln, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen.

$C_{24}H_{10}O_2$ Ber. C 87,25, H 3,05.

$C_{24}H_8O_4$ Ber. C 80,00, H 2,24.

Gef. C 82,30, 82,67, H 2,83, 3,11.