

306. E. Clar: Untersuchungen über die Struktur des Pyrens nach dem Anellierungs-Verfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXI. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaboratorium, Herrnskretschen a. d. Elbe.]
(Eingegangen am 9. Mai 1936.)

Wie kürzlich¹⁾ mitgeteilt wurde, ändert sich der Zustand einer Bindung zwischen 2 C-Atomen bei linearer symmetrischer Anellierung unter Quantenbedingungen, und zwar so, daß die Quadratwurzeln aus den Frequenzen der Absorption dieser Bindung der so entstandenen Kohlenwasserstoffe umgekehrt proportional sind den Zahlen 6, 7, 8, 9, 10. . . . Die Frequenz einer Bande eines solchen aromatischen Kohlenwasserstoffes ist ohne Berücksichtigung der Kernschwingungs-Banden gegeben durch:

$$\nu = R/K^2 (1/2^2 - 1/n^2),$$

worin R für den *o*- oder *p*-Zustand je eine besondere Konstante ist, *n* die Hauptquantenzahl 3, 4, 5. . . ∞ und K die „Ordnungszahl“ des Kohlenwasserstoffes bedeutet. Eine Analogie mit dem periodischen System ist insofern nicht gegeben, als die *o*- und *p*-Reihen der Kohlenwasserstoffe nicht mit horizontalen Reihen des periodischen Systems, dagegen eher mit vertikalen verglichen werden können, die Körper mit ähnlichen chemischen Eigenschaften enthalten. Die Bezeichnung Ordnungszahl hat daher hier nicht denselben Sinn. Der Buchstabe K wurde gewählt, um den Zusammenhang mit der Konstitution zum Ausdruck zu bringen, da der Wert K auch als Funktion der Zahl der linear anellierten Ringe dargestellt werden kann. Die Einheit dieses Wertes sei mit KE bezeichnet.

Als Ursache für das Zustandekommen der oben erwähnten Gesetzmäßigkeit wurde die Möglichkeit einer elektrostatischen Wechselwirkung sowie einer solchen durch Elektronen-Spin diskutiert. Nun ist es aber auffallend, daß die Entfernung der „beitragenden“ Doppelbindungen²⁾ nicht zur Geltung kommt. Im ersten Falle sollte ihre Wirkung im Quadrat, im zweiten nach O. Schmidt³⁾ linear mit der Entfernung abnehmen. Beide Erklärungen können daher nicht zutreffen. Es dürfte sich hier um ein quantenmechanisches Austauschphänomen handeln. Wie die polare Bindung durch Übertragung von Elektronen von einem Atom zum anderen bewirkt wird, ist es hier die Übertragung von Energie der Elektronen der beitragenden Doppelbindungen auf die der optisch wirksamen Bindung. Dieser Vorgang ist unabhängig von der Entfernung, jedoch abhängig vom Winkel, den die Bindungen miteinander bilden. Dieser Befund, ebenso wie das bemerkenswerte Auftreten einer Einheit verlangt nach ausgedehnten theoretischen Untersuchungen; bevor in dieser Richtung weiter gegangen wird, soll zunächst die experimentelle Grundlage noch verbreitert werden.

Bekanntlich reagiert Pyren an den C-Atomen, die dem Naphthalin-Rest in *peri*-Stellungen aufgepfropft sind. Die C-Atome 4 und 9 sind dabei ausgeschlossen, wie aus dem Abbau zu Pyrenketon-*peri*-dicarbonsäure hervorgeht. Dieser oxydative Abbau, sowie der zur Naphthalin-1.8,4.5-tetracarbonsäure führende, erlaubt keinen Einblick in die Stellung der Substituenten

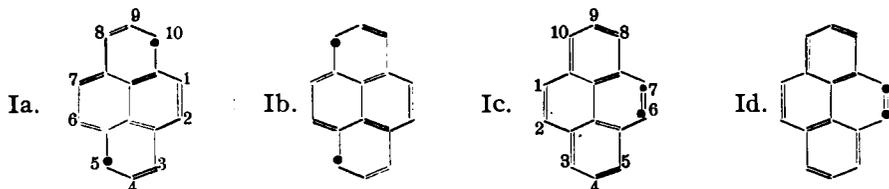
¹⁾ E. Clar, B. 69, 607 [1936].

²⁾ Darunter sind solche Doppelbindungen zu verstehen, die sich selbst im Spektrum bis etwa 2200 Å nicht bemerkbar machen und nur den K-Wert der optisch wirksamen Bindung verändern.

³⁾ B. 67, 1876 [1934].

bei Disubstitutions-Produkten des Pyrens. Die Frage, ob z. B. die O-Atome beim Pyren-chinon in 3.8- oder in 3.10-Stellung eingetreten sind, bleibt also offen und dürfte chemisch nicht leicht zu beantworten sein⁴⁾. Für den Fall, daß sich diese reaktionsfähigen C-Atome wie beim *o*- oder *p*-Zustand im Absorptions-Spektrum besonders bemerkbar machen, sollte sich die Frage mit dem Anellierungs-Verfahren beantworten lassen.

Für Pyren kommen unter Berücksichtigung des chemischen Tatsachenmaterials 4 Feinstruktur-Formulierungen⁵⁾ in Betracht:



In Ia und Ib sind „pyrenoide“ Zustände in einer symmetrischen und in einer unsymmetrischen Form enthalten. Ic und Id sind durch *o*-Zustände⁶⁾ gekennzeichnet. (Die optisch wirksamen C-Atome sind durch Punkte hervorgehoben.)

Betrachtet man die Absorptionskurve des Pyrens (Fig. 1 und Tab. 1), so bemerkt man zunächst im langwelligen Teil die ausgeprägte Absorption eines *o*-Zustandes in *trans*- und *cis*-Form, entstanden durch den Übergang $2 \rightarrow 3$; ebenfalls *o*-Banden sind die ersten Banden der 3., 4. und 5. Banden-Gruppe mit den Übergängen $2 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 6$, die zusammen 4 Glieder einer Rydberg-Serie darstellen (im folgenden wie die Balmer-Linien mit α , β , γ und δ bezeichnet). Die auf die erste Bande einer Gruppe folgenden sind, wie auch sonst, als Kernschwingungs-Banden anzusprechen (in den Tabellen mit I, II, III usw. gekennzeichnet).

Unabhängig von diesem *o*-Zustand ist, wie sich aus dem verschiedenen Verhalten bei der Anellierung oder Substitution ergibt, die 2. Gruppe von Banden, die einem *pyr*-Zustand Ia oder Ib zuzuordnen ist. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formen läßt sich treffen, wenn man Pyren 2 Benzol-Kerne anfügt, entweder in 3.4,8.9- oder 3.4,9.10-Stellung. Nur bei einem der so entstandenen Dibenz-pyrene kann K gegenüber Pyren um 1 KE wie in der *o*-Reihe, oder um 2 KE wie in der *p*-Reihe fortschreiten. Die Frage nach der Struktur des reaktiven Zustandes des Pyrens wird durch Fig. 1 und die darunter stehenden K-Werte eindeutig beantwortet. Pyren besitzt also den Zustand Ia (*symm-pyr*-Zustand) und nicht Ib, es reagiert an den 3.8-Stellungen und ist mit $K = 6$ das erste Glied in der Reihe der

⁴⁾ Im 3.8-Dibenzoyl-pyren sind die Eintritts-Stellungen der Benzoyl-Gruppen durch den Übergang zum Pyranthron sichergestellt (Scholl u. Seer, A. **394**, 111 [1912]; Monatsh. Chem. **33**, 1 [1912]). Bei der Verwendung von Aluminiumchlorid sowie bei anderen Katalysatoren muß man jedoch annehmen, daß die Feinstruktur des Kohlenwasserstoffes schon vor Eintritt der Reaktion geändert wird.

⁵⁾ 2 weitere Formulierungen wären möglich, wenn man in 1a und 1b einen Unterschied zwischen der symmetrischen und der unsymmetrischen Form des Naphthalin-Restes macht. Ein solcher ist jedoch hier nicht nachweisbar, da die Doppelbindungen den Grundzustand der *pyr*-Bindung nicht verändert haben (s. u.).

⁶⁾ Diese treten in Erscheinung, wenn an 3.5.8.10-Tetrachlor-pyren Chlor angelagert wird. I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Schw. Pat. 172066.

symm-pyr-Zustände, für deren Vorhandensein schon beim Diphenyl oder Phenanthren kein Anzeichen zu finden ist.

Wenn K beim 3,4,8,9-Dibenz-pyren um 1 KE zugenommen hat, so bemerkt man erwartungsgemäß beim 3,4-Benz-pyren einen Zuwachs von rund 0.5 KE (Tab. 2, Formel VIa)⁷⁾. Wird der 2. Benzolkern nicht in 8,9-, sondern in 1,2-Stellung angefügt, so ist der Zuwachs von K beim so gebildeten 1,2,3,4-Dibenz-pyren (Va) viel geringer (0.1 KE, Fig. 2 und Tab. 2). Diese Anellierungs-Richtung entspricht der angularen Anellierung in der *o*- und *p*-Reihe. So wird es auch verständlich, daß 1,2-Benz-pyren⁸⁾ nicht und 1,2,6,7-Dibenz-pyren⁹⁾ kaum farbig ist. Werden 2 Benzolkerne hintereinander in 3,4-Stellung linear angesetzt, so nimmt K nicht zu auf 7 KE, sondern der *symm-pyr*-Zustand bildet sich überhaupt nicht mehr aus, an seiner Stelle zeigt das so entstandene Naphtho-2'.3':3,4-pyren (Fig. 2 und Tab. 2, Formel IVa) einen ausgeprägten *p*-Zustand, der auch chemisch mit einer großen Reaktivität gegenüber Maleinsäure-anhydrid unter Bildung einer *endo*-cyclischen Verbindung (Anhydrid von IX) in Erscheinung tritt.

Der *asymm-pyr*-Zustand nach Formel Ib, für dessen Ausbildung beim Pyren kein Anzeichen vorliegt, kann durch Anellierung in 3,4,9,10-Stellung erzwungen werden. Ohne hier wie oben das Absorptions-Spektrum eines anderen Kohlenwasserstoffes dieser Reihe zum Vergleich zu haben, kann man wohl in Analogie zum 3,4,8,9-Dibenz-pyren annehmen, daß auch beim 3,4,9,10-Dibenz-pyren K den Wert 7 hat. Mit Hilfe dieser Annahme ist es möglich, die Konstante $R_{asymm-pyr}$ zu berechnen, was für die Betrachtung der Änderung von R mit der Entfernung nicht ohne Interesse ist. Da im Gegensatz zu den *o*-Zuständen bei den *pyr*-Zuständen weiter im Ultraviolett keine Banden zu bemerken sind, die ihnen als Glieder einer Rydberg-Serie zugeordnet werden könnten, darf man annehmen, daß der Rydberg-Nenner der *pyr*-Banden ebenso wie der der *p*-Banden praktisch ∞ ist. Damit wird erst der Vergleich der Konstanten R verschiedener Zustände mit der Entfernung der beiden C-Atome möglich.

		Entfernung in Sechseck-Seiten	
		Gef.	Ber.
R_o	$16.954 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	1.000	1.000
R_p	$6.851 \times 10^6 \text{ ,,}$	2.475	2.000
$R_{asymm-pyr}$	$4.937 \times 10^6 \text{ ,,}$	3.434	4.000
$R_{symm-pyr}$	$4.346 \times 10^6 \text{ ,,}$	3.901	4.359

Der obigen Zusammenstellung kann man entnehmen, daß die R-Werte den Entfernungen der beiden C-Atome in grober Übereinstimmung umgekehrt proportional sind. Dazu wäre zu bemerken, daß es nicht sicher ist, ob die kondensierten Ringsysteme in ihren verschiedenen Zuständen aus regelmäßigen Sechsecken aufgebaut sind, oder ob die einfachen und doppelten Bindungen eine Deformation bewirken. Wenn die Bindung zwischen den

⁷⁾ Die Werte für λ und $\log \epsilon$ sind entnommen von W. V. Mayneord u. E. M. F. Roe, *Proceed. chem. Soc. London (A)* No. 876, Vol. 152, S. 299 [1935], und stimmen überein mit A. Winterstein u. H. Vetter, *Ztschr. physiol. Chem.* 280, 172 [1934].

⁸⁾ J. W. Cook u. C. L. Hewett, *Journ. chem. Soc. London* 1933, 398.

⁹⁾ Shin-ichi Sako, *Bull. chem. Soc. Japan* 9, 55 [1934]. Die Pyren-Derivate sind bei 7), 8) u. 9) nach der von Patterson vorgeschlagenen Nomenklatur beziffert.

beiden C-Atomen durch Elektronen in Molekül-Bahnen zustande kommt, muß R bei unendlicher Entfernung null werden, nicht jedoch, wenn sie durch Spin-Valenz bewirkt wird. Im letzteren Falle müßten sich die beiden C-Atome bei unendlicher Entfernung wie die der freien einwertigen Radikale verhalten. Dafür könnten die Untersuchungen von Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff¹⁰⁾ sprechen, die ergeben, daß das magnetische Verhalten der einwertigen Radikale durch ein Spin-Elektron bestimmt wird. Kohlenwasserstoffe mit ausgeprägtem Diyl-Zustand sind diamagnetisch, selbst wenn sie in ihrer chemischen Reaktivität nicht hinter den einwertigen Radikalen zurückstehen. Die Hypothese vom Diyl-Zustand erlaubt also nur Aussagen hinsichtlich des chemischen Verhaltens. Wenn es auch nur mit ihrer Hilfe möglich war, Ordnung in die Chemie der kondensierten Ringsysteme zu bringen, so ist nach dem Ergebnis der vorliegenden und der letzten Arbeit¹⁾ als feststehend anzunehmen, daß zwischen den 2 C-Atomen eines Zustandes eine Bindung besteht, die mit der Entfernung schwächer wird. Wenn diese Bindung durch Spin-Valenz bewirkt wird, dann ist es ausgeschlossen, daß die Einwirkung der bei der Anellierung hinzukommenden Doppelbindungen dieselbe Ursache hat, da, wie oben erwähnt, die Entfernung dabei keine Rolle spielt.

Die Untersuchung verschiedener Zustände aromatischer Kohlenwasserstoffe steht in Übereinstimmung mit den magnetischen Untersuchungen von Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff, die Schlußfolgerung der Autoren, daß überall da, wo ein Valenzausgleich unter Ausbildung eines chinoiden Systems möglich ist, dieser auch tatsächlich stattfindet, ist jedoch abzulehnen¹¹⁾. Wenn auch alle bisher untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe in ihrem Absorptions-Spektrum einen *o*-Zustand erkennen lassen, so schließt doch schon die Existenz der *p*-Reihe¹⁾ das alleinige Vorhandensein des *o*-Zustandes aus.

Die *o*-Zustände der Pyrene.

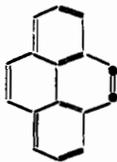
Neben den chemisch am wichtigsten *pyr*-Zuständen bemerkt man im Absorptions-Spektrum der Pyrene stets noch schwerer anregbare *o*-Zustände. Sie können von Formel Ic oder Id hergeleitet werden. Eine Entscheidung zwischen beiden kann zunächst nicht getroffen werden. Da nach Formel Ic Pyren als Abkömmling des Phenanthrens erscheint, sei dieser Formulierung der Vorzug gegeben. Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchung der *o*-Zustände ist festzustellen, daß K beim Übergang vom Pyren (Ic, K = 9.345) zum 3.4.9.10-Dibenz-pyren (IIIb, K = 10.273) und zum Naphtho-2'.3':3.4-pyren (IVb, K = 10.320) um rund 1 KE zunimmt (s. Fig. 1 und 2 und Tab. 1 und 2). Der Effekt ist also derselbe wie beim Übergang vom Phenanthren zum 2.3.6.7-Dibenz-phenanthren¹⁾. Dabei ist es gleichgültig, ob je ein Ring in 3.4- und 9.10-Stellung oder zwei Ringe linear hintereinander in 3.4-Stellung angefügt werden. Wie noch zu berichten sein wird, kann dieser Anellierungs-Effekt bei den *o*-Zuständen immer beobachtet werden.

¹⁰⁾ A. 517, 134; 521, 81, 89; 520, 235 [1935]; B. 68, 1276, 1883 [1935]; B. 69, 665 [1935].

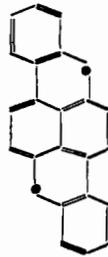
¹¹⁾ vergl. auch F. L. Allen u. S. Sugden, Journ. chem. Soc. London 1936, 440.



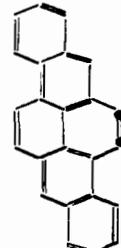
I a.



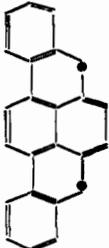
I c.



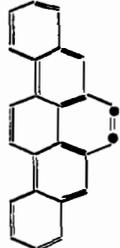
II a.



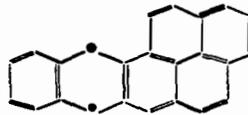
II b.



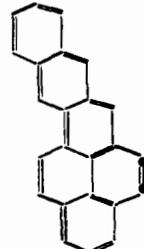
III a.



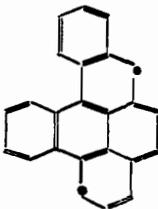
III b.



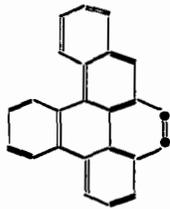
IV a.



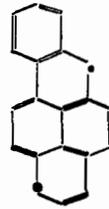
IV b.



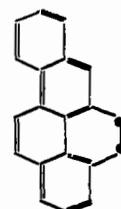
V a.



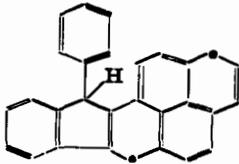
V b.



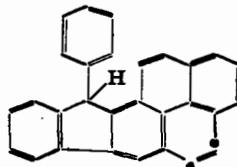
VI a.



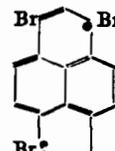
VI b.



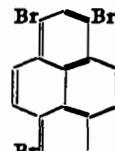
VII a.



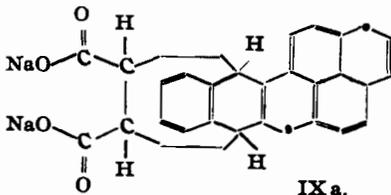
VII b.



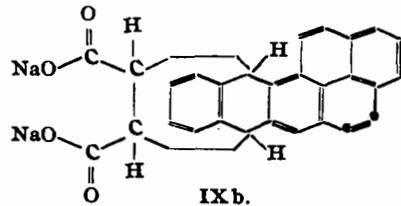
VIII a.



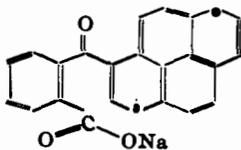
VIII b.



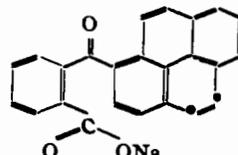
IX a.



IX b.



X a.



X b.

Tabelle 1 zu Fig. 1.

Substanz	Lösungsmittel	λ	ν cm ⁻¹ in Benzol	$\Delta \nu$	log ϵ	Zustand	K	Rydberg-Nenner	Grenze e-Volt	Bemerkung
Pyren Ia.	Alk.	3335	29690	1440	4.70	<i>symm-pyr</i>	6.049	∞	3.662	
	Alk.	3180	31130	1330	4.46	I	—	—	—	
	Alk.	3050	32460	1450	4.06	II	—	—	—	
	Alk.	2920	33910	—	3.62	III	—	—	—	
Pyren Ic.	Alk.	3715	26650	1520	2.44	<i>ot</i> α	—	2.979	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.635
	Alk.	3620	27350	700	2.58	<i>oc</i>	—	—	—	
	Alk.	3560	27810	460	2.69	?	—	—	—	
	Alk.	3515	28170	360	2.80	<i>ot</i> I	—	—	—	
	Alk.	2720	36400	1460	4.68	<i>ot</i> β	9.345	4.000	5.988	
	Alk.	2615	37860	1590	4.40	<i>ot</i> I	—	—	—	
	Alk.	2510	39450	—	4.03	<i>ot</i> II	—	—	—	
	Alk.	2410	41080	—	4.90	<i>ot</i> γ	—	5.104	—	
3.4, 8.9-Dibenzpyren IIa.	Bz.	4510	22170	1410	4.60	<i>symm-pyr</i>	7.000	∞	2.735	ν_0/ν_{pyr} = 1.918
	Bz.	4240	23580	1360	4.40	I	—	—	—	
	Bz.	4010	24940	1450	4.03	II	—	—	—	
	Bz.	3790	26390	—	3.60	III	—	—	—	
3.4, 8.9-Dibenzpyren IIb.	Bz.	3135	31900	1320	5.22	<i>o</i> β	9.983	4.000	5.247	
	Bz.	3010	33220	1260	4.94	I	—	—	—	
	Bz.	2900	34480	—	4.54	II	—	—	—	
3.4, 9.10-Dibenzpyren IIIa.	Bz.	3970	25190	1480	4.94	<i>asymm-pyr</i>	7.000	∞	3.107	ν_0/ν_{pyr} = 1.670
	Bz.	3750	26670	1380	4.74	I	—	—	—	
	Bz.	3565	28050	—	4.34	II	—	—	—	
3.4, 9.10-Dibenzpyren IIIb.	Bz.	4330	23090	1420	3.10	<i>ot</i> α'	—	2.978	—	un- deutlich
	Bz.	4190	23870	780	3.10	<i>oc</i>	—	—	—	
	Bz.	4080	24510	640	3.85	<i>ot</i> I	—	—	—	
	Bz.	3170	31550	—	4.41	<i>ot</i> β'	10.039	4.000	5.189	
	Bz.	2850	35090	1310	4.70	<i>ot</i> γ'	—	4.912	—	
	Alk.	2720	36400	—	4.64	I	—	—	—	
	Alk.	2220	44600	—	4.70	?	—	—	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.594
	Bz.	3320	30120	—	4.33	<i>o</i> β	10.273	4.000	4.954	
	Bz.	2970	33670	—	4.84	<i>o</i> γ	—	4.975	—	
	Alk.	2420	40910	—	5.00	<i>o</i>	—	∞	—	

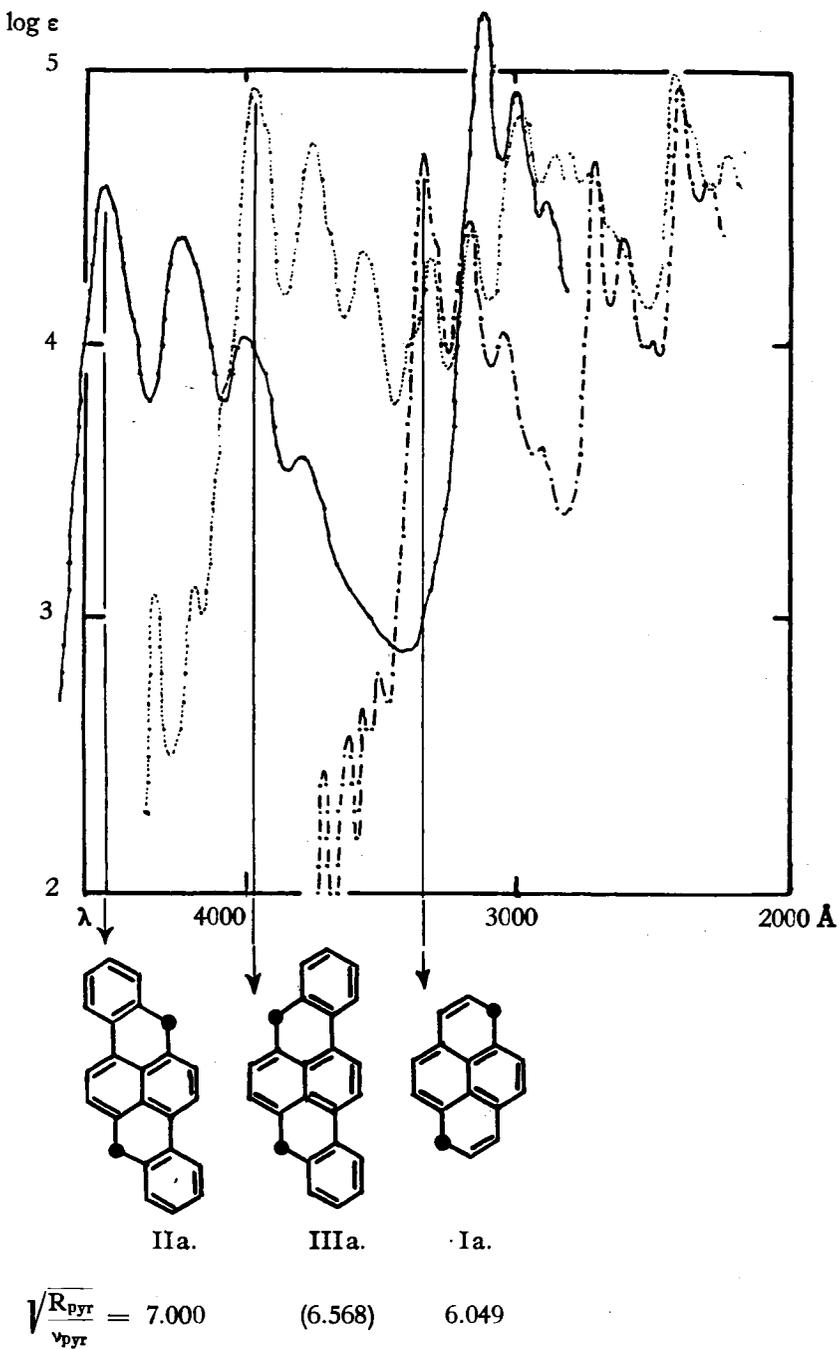


Fig. 1.

Tabelle 2 zu Fig. 2.

Substanz	Lösungs- mittel	λ	ν cm ⁻¹ in Benzol	$\Delta \nu$	$\log \epsilon$	Zustand	K	Rydberg Nenner	Grenze e-Volt	Be- merkung
Naphtho- 2'.3':3.4- pyren IV a.	Bz.	4580	21830	1370	4.42	<i>p</i>	8.857	∞	2.694	undeutlich
	Bz.	4310	23200	1430	4.32	I	—	—	—	
	Bz.	4060	24630	1340	4.02	II	—	—	—	
	Bz.	3850	25970	—	3.62	III	—	—	—	
Naphtho- 2'.3':3.4- pyren IV b.	Bz.	3350	29850	1400	4.84	<i>o</i> α	10.320	4.000	4.910	ν_0/ν_{pyr} = 1.823
	Bz.	3200	31250	—	4.70	I	—	—	—	
	Bz.	2970	33670	1300	5.00	<i>o</i> β	—	5.096	—	undeutlich
	Bz.	2860	34970	—	4.76	I	—	—	—	
	Alk.	2465	40170	—	4.76	<i>o</i>	—	∞	—	
1.2,3,4- Dibenz- pyren V a.	Bz.	4020	24880	1370	4.12	<i>symm-pyr</i>	6.609	∞	3.069	undeutlich
	Bz.	3810	26250	1370	4.04	I	—	—	—	
	Bz.	3620	27620	—	3.92	II	—	—	—	
1.2,3,4- Dibenz- pyren V b.	Bz.	4540	22030	—	3.37	<i>o</i> α	—	2.976	—	undeutlich
	Bz.	3320	30120	—	4.40	<i>o</i> β	10.273	4.000	4.954	
	Alk.	2910	34020	—	4.66	<i>o</i> γ	—	5.116	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.614
	Alk.	2460	40250	—	4.90	<i>o</i>	—	∞	—	
	Bz.	4330	23090	—	3.69	<i>o</i> α'	—	2.978	—	undeutlich
	Bz.	3170	31550	—	4.32	<i>o</i> β'	10.039	4.000	5.189	
3.4-Benz- pyren VI a.	Alk.	3845	25710	1520	4.44	<i>symm-pyr</i>	6.500	∞	3.172	undeutlich
	Alk.	3636	27230	1300	4.36	I	—	—	—	
	Alk.	3470	28530	1470	4.08	II	—	—	—	
	Alk.	3300	30000	—	3.72	III	—	—	—	
3.4-Benz- pyren VI b.	Alk.	4030	24570	—	3.62	<i>o</i> α	—	2.988	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.731
	Alk.	2965	33390	—	4.76	<i>o</i> β	9.758	4.000	5.492	
	Alk.	2655	37300	—	4.68	<i>o</i> γ	—	4.963	—	undeutlich
	Alk.	2250	44000	—	4.40	<i>o</i>	—	∞	—	
	Alk.	2843	34830	1310	4.64	<i>o</i> β'	9.553	4.000	5.729	
	Alk.	2740	36140	—	4.46	<i>o</i> I	—	—	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.806
	Alk.	2540	38990	—	4.60	<i>o</i> γ'	—	4.992	—	

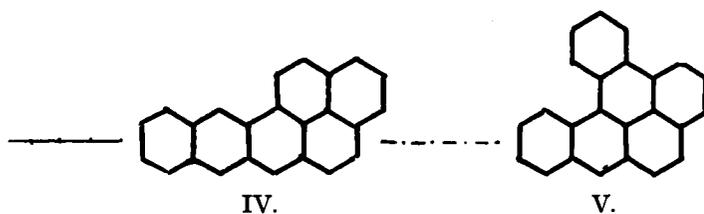
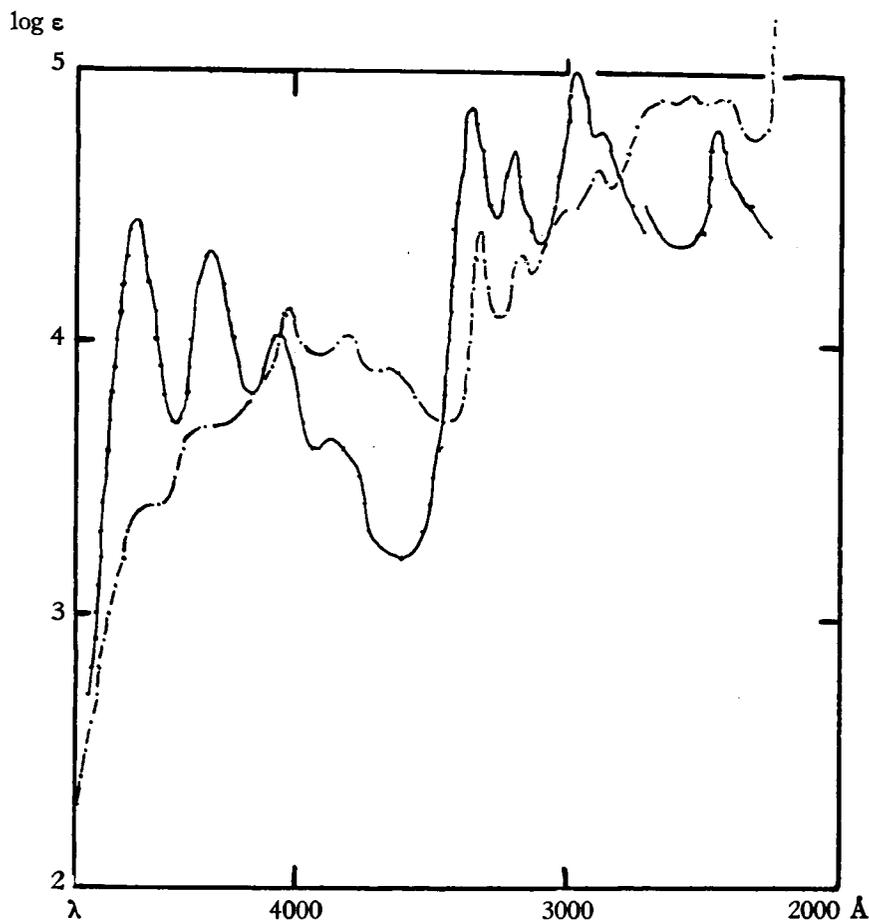


Fig. 2.

Kommt nur ein Ring in 3,4-Stellung hinzu, so nimmt K beim so entstandenen 3,4-Benz-pyren gegenüber Pyren erwartungsgemäß nur um 0,5 KE zu (Formel VIb, Tab. 2). Überraschen muß es aber, wenn bei weiterer Anellierung in 1,2-Stellung wieder ein Fortschreiten von 0,5 KE zu ver-

Tabelle 3 zu Fig. 3.

Substanz, Lösungsmittel Benzol	λ	ν cm ⁻¹ in Benzol	$\Delta \nu$	$\log \epsilon$	Zustand	K	Ryd- berg- Nenner	Grenze e-Volt	Be- merkung
1'-Phenyl- indeno- 2'.3':3.4- pyren VII a.	3500	28570	1370	4.70	<i>symm-pyr</i>	6.167	∞	3.525	undeutlich
	3340	29940	1310	4.38	I	—	—	—	
	3200	31250	1220	4.22	II	—	—	—	
	3080	32470	—	4.66	III	—	—	—	
1'-Phenyl- indeno- 2'.3':3.4- pyren VII b.	3995	25030	1390	3.79	<i>ot</i> α	9.733	3.013	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.566
	3910	25580	1450	3.02	<i>oc</i>	—	—	—	
	3785	26420	—	3.60	<i>ot</i> I	—	—	—	
	3700	27030	—	3.00	<i>oc</i> I	—	—	—	
	2980	33560	—	4.86	<i>ot</i> β	—	4.000	5.520	
3.5.8- Tribrom- pyren VIII a.	3655	27360	1380	4.70	<i>symm-pyr</i>	6.302	—	3.375	undeutlich
	3480	28740	1380	4.56	I	—	—	—	
	3320	30120	1330	4.10	II	—	—	—	
	3180	31450	—	3.65	III	—	—	—	
3.5.8- Tribrom- pyren VIII b.	3900	25640	—	3.22	<i>ot</i> α	9.568	2.994	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.692
	2880	34720	1250	4.64	<i>ot</i> β	—	4.000	5.711	
	2780	35970	—	4.30	<i>ot</i> I	—	—	—	

zeichnen ist (1,2,3,4-Dibenz-pyren, Vb, Fig. 2 und Tab. 2), da dies beim 3,4,8,9-Dibenz-pyren IIb und beim *symm-pyr*-Zustand nicht der Fall ist.

Neben den oben betrachteten *o*-Zuständen bemerkt man bei einigen Pyren-Kohlenwasserstoffen (IIIb, Vb, VIb) etwas weiter im Ultraviolett noch einen zweiten *o*-Zustand (bezeichnet mit α' , β' , γ' ...). Diese Verdoppelung der *o*-Zustände ist anscheinend mit einem unsymmetrischen Bau des Moleküls verknüpft, worauf auch weitere Untersuchungen hinweisen. Da bei einigen Kohlenwasserstoffen die *o* α -Bande durch eine andere intensive Absorption überlagert wird, wurde zur Berechnung von K stets die *o* β -Bande benutzt mit $R_{o\beta} = 3.179 \times 10^6$ cm⁻¹ für Benzol als Lösungsmittel. Aus dem gleichen Grunde wurde der Rydberg-Nenner für diese Bande genau 4.000 gesetzt. Nach der bisher erreichten Genauigkeit der Messung der Banden-Maxima läßt sich noch nicht angeben, wie die Verschiebung durch das Lösungsmittel in der eingangs angegebenen Gleichung zum Ausdruck gebracht werden könnte. Sollte das Lösungsmittel nach der Art eines Substituenten wirken, so müßte es als additives Glied im Nenner K austreten, dann würde den K-Werten ein geringer Fehler anhaften, der jedoch für die Bearbeitung der Konstitutions-Probleme nicht ins Gewicht fällt. Da die meisten Kohlen-

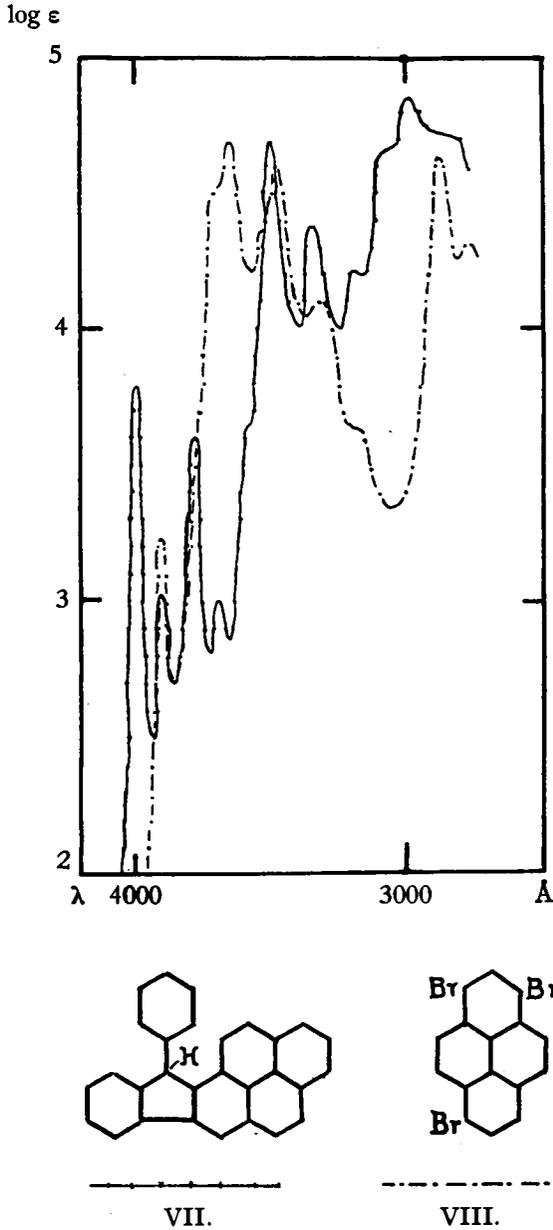


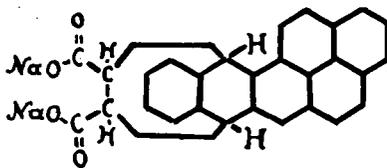
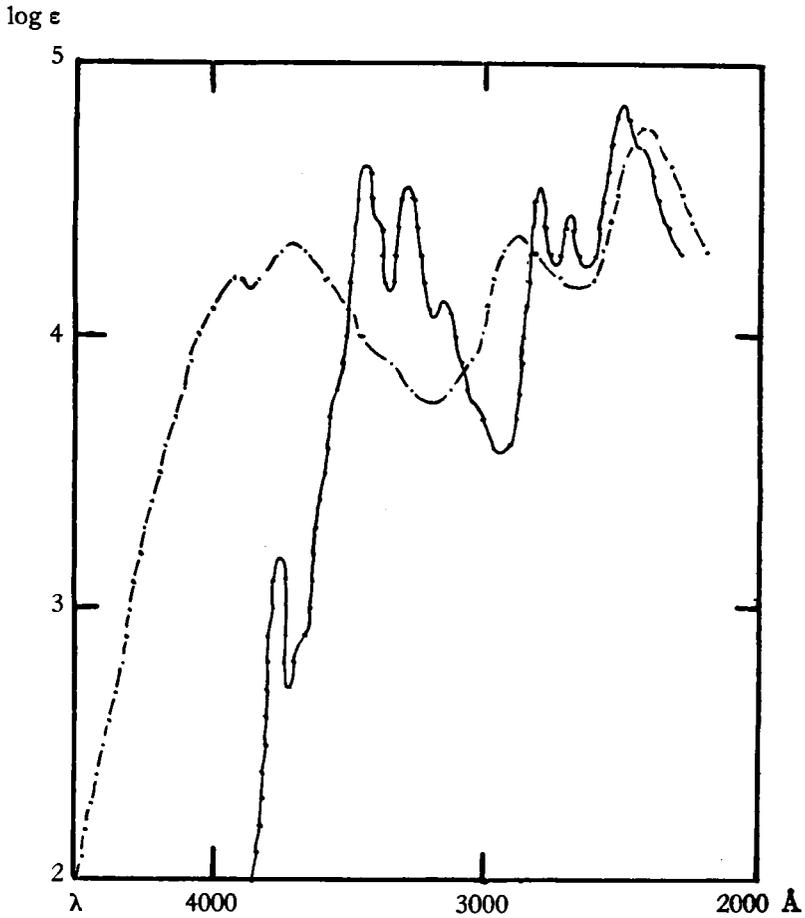
Fig. 3.

wasserstoffe in Benzol-Lösung untersucht wurden, sind alle Angaben von ν auf diese Lösung bezogen. Unter 2800 Å wurde die alkoholische Lösung verwendet und ν zur Umrechnung für benzolische Lösung nach den Erfahrungen im langwelligeren Gebiet um 1% vermindert.

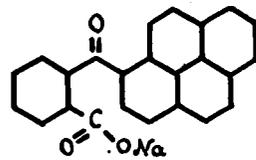
Tabelle 4 zu Fig. 4.

Substanz, Lösungs- mittel H ₂ O	λ	ν cm ⁻¹ in H ₂ O	$\Delta \nu$	log ϵ	Zustand	K	Ryd- berg- Nenner	Grenze e-Volt	Be- merkung
<i>endo</i> -1'.4'- (α,β -Bern- steinsäure)- (naphtho- 2'.3':3.4- pyren) (Di-natrium- Salz) IX a.	3440	29070	1420	4.70	<i>symm-pyr</i>	6.113	∞	3.586	ν_0/ν_{pyr} = 1.635
	3280	30490	1310	4.56	I	—	—	—	
	3145	31800	—	4.14	II	—	—	—	
<i>endo</i> -1'.4'- (α,β -Bern- steinsäure)- (naphtho- 2'.3':3.4- pyren) (Di-natrium- Salz) IX b.	3755	26630	690	3.19	<i>otα</i>	—	3.016	—	undeutlich
	3660	27320	—	2.86	<i>oc</i>	—	2.985	—	
	2805	35650	—	4.53	<i>otβ</i>	9.443	4.000	5.864	
	2690	37170	—	4.44	<i>oc</i>	—	4.000	—	
	2510	39840	—	4.84	<i>otγ</i>	—	4.972	—	
2400	41670	—	4.65	<i>oc</i>	—	5.009	—		
3-Pyrenoyl- o-benzoe- säure X a.	3700	27030	—	4.33	<i>symm-pyr</i>	6.340	∞	3.334	undeutlich
3-Pyrenoyl- o-benzoe- säure X b.	3910	25580	—	4.20	<i>oα</i>	—	3.002	—	
	2900	34480	—	4.36	<i>oβ</i>	9.601	4.000	5.672	
	24300	41150	—	4.74	<i>oδ</i>	—	6.174	—	ν_0/ν_{pyr} = 1.701

In den Tab. 3 und 4 und Fig. 3 und 4 sind die Untersuchungs-Ergebnisse einiger komplizierter Pyren-Derivate niedergelegt. Damit soll gezeigt werden, daß auch in diesen Fällen nichts Neuartiges im Spektrum auftritt, und daß sich K für den *symm-pyr*- und den *o*-Zustand unabhängig verändert. Bemerkenswert ist beim Fluoren-Derivat VII die beträchtliche Erhöhung von K für den *o*-Zustand und die geringe für den *symm-pyr*-Zustand. Beim Tribrom-pyren VIII ist es gerade umgekehrt. In der letzten Spalte der Tabelle wird diesen Verhältnissen durch die Angabe von ν_0/ν_{pyr} Rechnung getragen. Von den beiden Na-Salzen IX und X zeigt IX die nur wenig veränderte Absorption des Pyrens, während sie bei X durch die Dipol-Wirkung des unmittelbar benachbarten Carbonyls stark verschwommen ist. In den beiden letzten Fällen konnte eine Umrechnung auf Benzol-Lösung mangels einer Vergleichsmöglichkeit nicht vorgenommen werden.



IX.



X.

Fig. 4.

Herstellung der Präparate.

Pyren: Käufliches Pyren (Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) wurde 6 Stdn. mit einem Überschuß von Maleinsäureanhydrid in Xylol zum Sieden erhitzt, sodann bei möglichst niedriger Tem-

peratur im CO_2 -Strom sublimiert und aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 155—156°. Das so gereinigte Pyren ist vollständig farblos. Vergl. E. Clar¹²⁾.

3,4,9,10- und 3,4,8,9-Dibenz-pyren (III und II) wurden nach einem neuen Verfahren hergestellt, über das erst später berichtet werden kann.

1,2,3,4-Dibenz-pyren (V) wurde hergestellt nach E. Clar¹³⁾.

Naphtho-2'.3':3.4-pyren (IV): Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes, die schon vor einigen Jahren durchgeführt wurde, ist durch eine inzwischen erschienene, wertvolle Arbeit von J. W. Cook und C. L. Hewett⁸⁾ vorweggenommen worden. Da die experimentellen Ergebnisse in einigen Punkten voneinander abweichen, sei hier kurz darauf eingegangen.

3-*o*-Toluy-pyren: 80 g Pyren, 60 g *o*-Toluylsäure-chlorid und 300 ccm Benzol werden unter Eiskühlung mit 55 g Aluminiumchlorid 3 Stdn. zur Reaktion gebracht. Nach dem Zerlegen ist die Benzol-Schicht mit gelben Krystallen durchsetzt. Ausbeute 90%. Das Keton existiert in zwei Formen. Aus 70-proz. Essigsäure erhält man glänzende Blättchen, die bei 108°¹⁴⁾ schmelzen, dann erstarren und bei 137° wieder schmelzen, oder lange, dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 139—140.5°. In konz. Schwefelsäure lösen sich beide Formen mit carminroter Farbe. Bei Verwendung von Nitrobenzol oder Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bei der Kondensation erhält man nach Cook und Hewett ein nicht krystallisierbares Produkt.

21.24 mg Sbst.: 70.00 mg CO_2 , 8.99 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$ (320.13). Ber. C 89.96, H 5.04. Gef. C 89.88, H 4.74.

Naphtho-2'.3':3.4-pyren (IV): Das Rohprodukt der Pyrolyse des Ketons wird mit Äther gewaschen (Ausbeute 7%), im Vakuum und CO_2 -Strom sublimiert und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält orangerote Blättchen, die bei 265—266° schmelzen (Cook und Hewett 273°), stark grün fluoreszierende Lösungen geben und sich in konz. Schwefelsäure erst violett, dann braun und schließlich grün lösen. Die ätherische Mutterlauge liefert beim Einengen eine beträchtliche Menge gelber Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht lösen und unscharf bei 220—260° schmelzen. Ihre Konstitution wurde nicht aufgeklärt.

4.968 mg Sbst.: 17.340 mg CO_2 , 2.150 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$ (302.11). Ber. C 95.33, H 4.67. Gef. C 95.19, H 4.84.

Mit überschüssiger Pikrinsäure wird ein sehr zersetzliches Pikrat, Schmp. 205°, erhalten. Ber. N 7.91. Gef. N 8.08.

3-Pyrenoyl-*o*-benzoesäure (X): Dargestellt aus Pyren, Phthalsäure-anhydrid und Aluminium-chlorid in Benzol. Krystallisiert sofort nach dem Zerlegen; Ausbeute 90%. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 220—222° (Cook und Hewett 224.5 bis 225.5°). In konz. Schwefelsäure erst rot, dann violett, blau und blaugrün.

20.62 mg Sbst.: 62.22 mg CO_2 , 7.53 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (350.11). Ber. C 82.26, H 4.03. Gef. C 82.29, H 4.09.

Erhitzen der Säure über 300° ergibt 3,4-Phthaloyl-pyren. Aus Eisessig-Nitrobenzol leuchtend hellrote Nadeln, Schmp. 250—251° (R. Sedl-

¹²⁾ B. 65, 1427 [1932].

¹³⁾ B. 63, 112 [1930].

¹⁴⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

mayer¹⁵⁾ 249—250⁰), in konz. Schwefelsäure bläulich grün löslich, küpt braunviolett und gibt ein wenig lösliches Küpen-Salz.

21.50 mg Subst.: 68.45 mg CO₂, 7.22 mg H₂O.

C₂₄H₁₂O₂ (332.10). Ber. C 86.72, H 3.64. Gef. C 86.83, H 3.76.

Die Zinkstaub-Destillation dieses Chinons liefert in schlechter Ausbeute Naphtho-2'.3':3.4-pyren.

endo-1'.4'-(α , β -Bernsteinsäure-anhydrid)-(naphtho-2'.3':3.4-pyren) (Anhydrid von IX): Dargestellt aus Naphtho-2'.3':3.4-pyren und Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol. Es entsteht in 2 Formen, die durch Auslesen getrennt werden können. Die Prismen zersetzen sich bei 298—300⁰ unter Gas-Entwicklung zu einer braunen Schmelze; die Nadeln, die Krystall-Xylol enthalten, schmelzen bei 272—273⁰, erstarren wieder und zersetzen sich dann wie die Prismen bei 298—300⁰. Cook und Hewett erhalten ein fast farbloses, krystallines Pulver, das sich bei 270—280⁰ zersetzt, ohne zu schmelzen. Beide Formen geben nur sehr wenig unterschiedene Absorptions-Spektren.

24.50 mg Subst.: 75.33 mg CO₂, 8.98 mg H₂O.

C₂₈H₁₆O₃ (400.13). Ber. C 83.97, H 4.03. Gef. C 83.86, H 4.10.

1'-Phenyl-indeno-2'.3':3.4-pyren (VII): 20 g Pyren und 24 g Benzophenonchlorid in 300 ccm Benzol werden unter Eiskühlung allmählich mit 15 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach kurzem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade wird in der bekannten Weise zerlegt. Der aus der Benzol-Schicht auskrystallisierte Kohlenwasserstoff sowie der aus der Mutterlauge gewonnene Anteil werden aus Xylol umkrystallisiert. Ausbeute 90% fast farblose Nadeln, die bei 279—280⁰ schmelzen.

Die angegebene Konstitution wurde nach den beim Naphthalin und seinen Abkömmlingen gemachten Erfahrungen angenommen¹⁶⁾.

4.665 mg Subst.: 16.260 mg CO₂, 2.070 mg H₂O¹⁷⁾.

C₂₉H₁₈ (366.14). Ber. C 95.04, H 4.96. Gef. C 95.06, H 4.97.

3.5.8-Tribrom-pyren (VIII): 20 g Pyren in 300 ccm Benzol werden bei Eiskühlung mit 32 g Brom versetzt. Die Reaktion erfolgt so lebhaft, daß trotz der für ein Dibrom-pyren berechneten Menge Brom nach vielen Krystallisationen aus Pyridin und Xylol als einzig rein isolierbares Produkt Tribrom-pyren vom Schmp. 259—260⁰ in Form farbloser Nadeln erhalten wird.

3.372 mg Subst.: 1.833 mg Br¹⁷⁾.

C₁₆H₇Br₃ (438.82). Ber. Br 54.64. Gef. Br 54.36.

¹⁵⁾ Engl. Pat. 366472.

¹⁶⁾ E. Clar, B. 63, 512 [1930].

¹⁷⁾ Analysen von Dr.-Ing. A. Schöller, Berlin-Schmargendorf.