

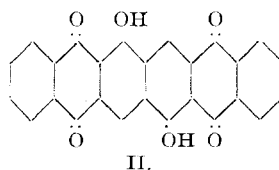
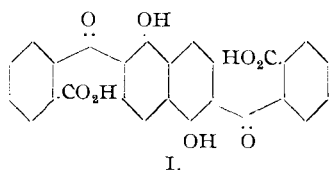
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1817—1892 — 4. Oktober

303. E. Clar: Hexacen, ein grüner, einfacher Kohlenwasserstoff (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXIV. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]
(Eingegangen am 19. August 1939.)

Durch die Arbeiten von Bentley, Friedl, Thomas und Weizmann¹⁾ ist bekanntgeworden, daß sich 1.5-Dioxy-naphthalin nach der Borsäure-Methode 2-mal mit Phthalsäure-anhydrid kondensieren läßt. Die erhaltene Dicarbonsäure I ergibt beim Versuch des Ringschlusses nicht das 6-linear annellierte Benzolkerne enthaltende Dichinon II, sondern scheint einen Phthalsäure-Rest abzuspalten und in ein Naphthacen-Derivat überzugehen.



In dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß Kondensation von 1.5-Dioxy-naphthalin mit 2 Mol. Phthalsäureanhydrid und Ringschluß zum Dichinon II in einer Operation ausgeführt werden können, wenn man in einer Schmelze von $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ oder in Lösung von Tetrachloräthan arbeitet.

Das rotbraune Dioxy-dichinon II ist ein wohlkristallisierbarer und sublimierbarer Körper mit den Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes, der ein fast unlösliches Natriumsalz bildet, das sehr geeignet zur Reinigung ist.

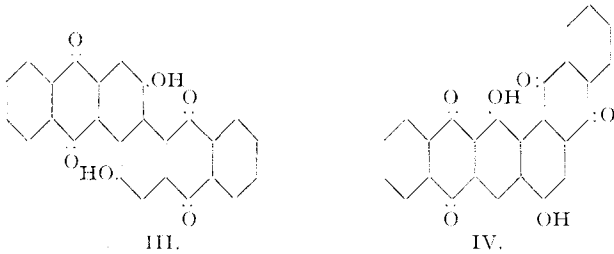
Der oben angegebene Verlauf der Reaktion ist aber durch das Gelingen der Kondensation noch nicht bewiesen, die auch so verlaufen könnte, daß die Phthalyl-Reste statt in 2.3,6.7-Stellung des 1.5-Dioxy-naphthalins in 3.4,7.8-Stellung (Formel III) eingetreten sein könnten.

Bei der Reduktion zum Grundkohlenwasserstoff sollte dann das durch E. Clar, H. Wallenstein u. R. Avenarius²⁾ bekanntgewordene [Anthraceno-2'.1':1.2-anthracen] entstehen. Der hier erhaltene Kohlenwasserstoff

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 411, 1588 [1907].

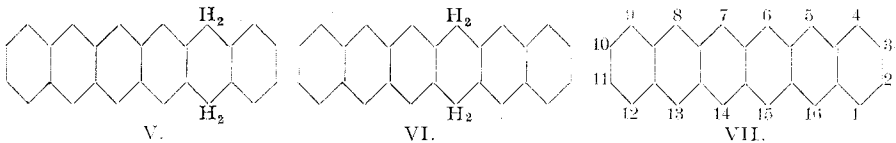
²⁾ Ber. **62**, 950 [1929].

ist mit ihm aber nicht identisch und auch nicht mit dem Kohlenwasserstoff, der aus einem durch Eintritt der Phthalyl-Reste in 2,3,7,8-Stellung entstandenen Kondensationsprodukt (Formel IV) durch Reduktion zu erhalten wäre. Denn auch dieser Kohlenwasserstoff wurde von uns auf anderem Wege synthetisiert und verschieden von dem vorliegenden gefunden (unveröffentlicht). Somit bleibt also nur die lineare Anordnung der Ringe übrig.



Aber auch ohne diese Arbeiten und Überlegungen ist eine eindeutige Entscheidung über den Bau des Skelettes des Dichinons II und seines Grundkohlenwasserstoffes möglich. Das von mir entwickelte Anellierungs-Verfahren³⁾ gestattet die Vorausberechnung des Spektrums und einiger Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes. Danach muß der aus 6 linear kondensierten Benzolkernen bestehende Kohlenwasserstoff, der als Hexacen bezeichnet sei, sich der Reihe: Benzol, Naphthalin, Anthracen (farblos), Naphthacen (orange gelb), Pentacen (lin. Dibenzanthracen, violettblau) anschließen, von grüner Farbe und höchst reaktionsfähig sein.

Diese Eigenschaften hat nun tatsächlich das Hexacen, das durch das neue, bequeme Reduktionsverfahren der Zinkstaubschmelze⁴⁾ dargestellt werden kann. Allerdings wird der aromatische Kohlenwasserstoff, hier als vorläufig einzige Ausnahme nicht direkt erhalten, sondern sein Dihydro-Derivat V, das aber sehr leicht, und zwar schon beim Sublimieren mit Kupferpulver im Vakuum bei nur 300—320° dehydriert werden kann.



Bei der Zinkstaubschmelze bemerkt man zwar die Bildung des grünen Kohlenwasserstoffes, doch wird er wegen seiner außerordentlichen Reaktivität an den *meso*-Stellungen hydriert. Dem durch Sublimation gereinigten Dihydrohexacen dürfte seiner orange gelben Farbe nach die Formel eines *o*-Xylylnaphthacens V zukommen; es ist aber sehr auffällig, daß die kräftig orange gelbe Lösung in Xylol sich beim Kochen bedeutend aufhellt, ohne dabei ganz farblos zu werden. Man könnte vermuten, daß der krystallisierte, schwächer gelbe Kohlenwasserstoff aus dem 6.15-Dihydro-hexacen VI besteht und nur wenig V enthält. Ein solcher Übergang zwischen den beiden

³⁾ B. **69**, 607, 1671 [1936] u. besonders Atti d. X. Congresso Intern. d. Chimica, Roma, Vol. II, Seite 213 [1938], $R_p = 1712800 \text{ cm}^{-1}$.

⁴⁾ E. Clar, B. **72**, 1645 [1939].

Dihydro-Formen würde den Erfahrungen bei den beiden Dihydro-2,3,6,7-dibenz-anthracenen⁵⁾ entsprechen. Ich beabsichtige diese Frage spektrographisch und durch Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid zu prüfen.

Hexacen (VII), das Ziel dieser Arbeit, ist ein tiefgrüner Kohlenwasserstoff mit stahlblauem Oberflächenreflex, sehr schwer löslich mit grüner Farbe in siedendem Xylol. Diese Lösung verliert sehr schnell ihre Farbe wegen der extremen Luft- und Lichtempfindlichkeit. Sofort entfärbend wirkt auch Maleinsäureanhydrid. Beim Erwärmen über 300° zersetzt er sich langsam ohne zu schmelzen und unter Bildung eines grauen Kohlenstoffes beim Sublimieren im Vakuum über dieser Temperatur.

Das Absorptionsspektrum des Hexacens ist nur sehr schwer zu beobachten wegen seiner Empfindlichkeit. Eine sehr flüchtige Beobachtung ergab etwa 6900 Å für die Lage der ersten Bande. Daraus errechnet sich³⁾ nach $\sqrt{\frac{R_p}{v}} = \sqrt{R_p} \cdot \lambda = K$ die Ordnungszahl $K = 10.87$ statt 11. Die etwas größere Abweichung von der Ganzzahligkeit kann auf die Ungenauigkeit der Beobachtung zurückgeführt oder es muß möglicherweise in die Gleichung noch ein Korrektur-Glied eingeführt werden, das erst bei den höheren Benzologen mehr zur Auswirkung kommt. Nähere Aussagen werden sich erst nach einer genauen spektrographischen Untersuchung unter besonderen Vorsichtsmaßregeln machen lassen, die im Gange ist. Immerhin ist der Befund so, daß schon jetzt kein Zweifel in die Struktur des Hexacens gesetzt werden kann.

Als die voranstehenden Untersuchungen bereits vollständig beendet waren und am 2. 4. 1938 der chemischen Industrie zur Verwertung übergeben worden waren, erhielt ich von M. Charles Marschalk, Creil (Oise) einen Brief vom 1. 9. 1938, in dem er mir u. a. mitteilt, daß er auf dem Wege zur Darstellung des lin. Heptacens ist. In meiner Antwort vom 11. 9. 1938 machte ich ihm Mitteilung vom Gelingen meiner Hexacen-Synthese ohne Angabe des Weges und bat, mir die Untersuchung des Kohlenwasserstoffes zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen, da ich aus technischen Gründen nicht an eine sofortige Veröffentlichung denken konnte. In der Antwort vom 28. 9. 1938 entsprach M. Charles Marschalk meiner Bitte mit folgenden Worten: J'ai bien fait dans la série de l'hexacène lin. quelques recherches en continuation de celles que vous connaissez par ma note au Bulletin de la Soc. Chim de France; mais comme vous avez préparé le carbure fondamental avant moi, je vous en abandonne très volontier l'étude.

Ich möchte nicht verfehlen, M. Marschalk auch an dieser Stelle dafür und für die Anerkennung der Erstdarstellung des Hexacens durch mich meinen wärmsten Dank auszusprechen. Inzwischen hat auch Ch. Marschalk⁶⁾ seine Synthese des Hexacens, dessen Eigenschaften und die des Dihydrohexacens, welche auf anderen Wegen erhalten wurden, beschrieben. Da diese Angaben mit meinen Ergebnissen im wesentlichen übereinstimmen, erübrigt sich ein Eingehen ins einzelne beim Vergleich.

Beschreibung der Versuche.

7.15-Dioxy-hexacen-5.16, 8.13-dichinon (II).

In eine Schmelze von 120 g Aluminiumchlorid und 24 g Natriumchlorid trägt man unter Rühren bei 200° eine Mischung von 16 g 1.5-Dioxy-naphthalin und 40 g Phthalsäureanhydrid allmählich ein. Man

⁵⁾ E. Clar, B. **63**, 2967 [1930].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France **6**, 1112 [1939].

erhitzt die grüne Schmelze noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf 210° , läßt auf 110° abkühlen und gießt in verd. Salzsäure. Sodann wird zum Sieden erhitzt, filtriert und mit viel heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden 48—45 g rotbraunes Rohprodukt erhalten. (Ber. 46 g.) Da diese Substanz noch viel alkalilösliche Verbindungen enthält, wird sie mit verd. Natronlauge ausgekocht, wobei sich ein blaues, unlösliches Natriumsalz des Dioxyhexacen-dichinons bildet, während Verunreinigungen in Lösung gehen. Man wäscht so lange mit verd. heißer Natronlauge oder kocht damit aus, bis das Filtrat fast farblos ist. Die Filtration geht manchmal sehr langsam, doch kann dann die Mutterlauge vom sich gut absetzenden blauen Na-Salz auch durch Dekantieren abgetrennt werden.

Das blaue Na-Salz wird zur weiteren Reinigung mit alkal. Hydrosulfit ausgeküpt, filtriert und mit Luft ausgeblasen. Das reine Salz wird in Wasser suspendiert, zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure versetzt. Das rotbraune Dioxyhexacen-dichinon wird abfiltriert und gewaschen. Aus Nitrobenzol kann es umkrystallisiert oder im Vak. im CO_2 -Strom sublimiert werden. Es bildet schöne, rotbraune Nadeln von grünem Oberflächenglanz. Es wird über 300° im evak. Röhrchen langsam leuchtend blau ohne zu schmelzen. Mit alkal. Hydrosulfit entsteht eine braune Küpe, aus der mit Luft das blaue, unlösliche Na-Salz ausfällt. Konz. Schwefelsäure löst blau.

Darstellung mit Tetrachloräthan als Lösungsmittel: 8 g 1.5-Dioxy-naphthalin und 15 g Phthalsäureanhydrid werden gepulvert und in 150 g Tetrachloräthan suspendiert. In diese Mischung trägt man unter Rühren 30 g gepulvertes Aluminiumchlorid ein. Sodann wird im Ölbad auf 130° (Bad-Temp.) erhitzt und noch 1 Stde. gerührt. Die zuerst orangerote Doppelverbindung wird dann grün.

Die Reaktionsmasse wird mit Eis und verd. Salzsäure zerlegt und das Tetrachloräthan mit Dampf abgetrieben. Den Rückstand zieht man mit verd. Sodalösung aus, filtriert und wäscht. Der unlösliche Teil ist ziemlich reines Dioxyhexacen-dichinon, das noch wie oben weiter gereinigt werden kann. Aus dem Filtrat lassen sich mit Salzsäure reichliche Mengen der Dicarbonsäure I gewinnen, die leicht krystallisiert zu erhalten und in ihren Eigenschaften mit dem früher bekannten Produkt¹⁾ identisch ist.

Bei der zweiten Methode der Darstellung des Dioxyhexacen-dichinons sind die Ausbeuten zwar manchmal höher, aber oft auch sehr wechselnd.

5.029 mg Sbst.: 13.700 mg CO_2 , 1.280 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (420.10). Ber. C 74.27, H 2.88. Gef. C 74.30, H 2.85.

5.16- oder 6.15-Dihydro-hexacen (V oder VI).

1 Tl. amorphes Dioxyhexacen-dichinon (aus der Küpe oder aus Schwefelsäure gefällt), 1 Tl. Kochsalz, 6 Tle. Chlorzink und 1 Tl. Zinkstaub werden zusammen verrieben und im Ölbad auf 210° erhitzt. Unter Rühren läßt man die Temperatur in wenigen Minuten auf 280° steigen. Man beobachtet, daß vorübergehend ein grüner Körper (Hexacen) entsteht, der bald in einen orangegelben übergeht. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in verd. Salzsäure aufgelöst, filtriert und der Rückstand gewaschen. Zur Sicherheit kann geprüft werden, ob er verküpbare Produkte enthält, was aber bei Verwendung von amorphem Ausgangsmaterial fast nie der Fall ist. Der Rückstand wird im Vak. im CO_2 -Strom bei 300° sublimiert. Das Sublimat bildet orangerote Blättchen, deren kräftig orangegelbe Lösung

in Xylol sich beim Kochen beträchtlich aufhellt. (Deutung s. theor. Teil.) Man erhält daraus kleinere, hellere Krystalle, die bei 357—358° schmelzen (unkorr., evak. Röhrchen) Ch. Marschalk findet 369—370° (korr.?). Konz. Schwefelsäure löst langsam grün, Maleinsäureanhydrid in Xylol entfärbt sofort.

4.987 mg Sbst.: 17.215 mg CO₂, 2.560 mg H₂O.

C₂₆H₁₈ (330.14). Ber. C 94.50, H 5.50. Gef. C 94.15, H 5.75.

Hexacen VII.

Dihydrohexacen wird in einem Porzellan-Schiffchen mit reichlich Kupferpulver überschichtet und im Vak. im CO₂-Strom bei 300—320° sublimiert. Zuerst zeigt sich ein schwacher, gelber Anflug von Dihydrohexacen, sodann in tiefgrünen Krystallen das Hexacen, daß in größeren derben Krystallen fast schwarz mit stahlblauem Oberflächenreflex erscheint. Zur Reinigung kann es nochmals sublimiert werden. Bei hoher Temperatur zersetzt es sich ohne zu schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst langsam grün. In organischen Lösungsmitteln ist Hexacen sehr schwer löslich. Die grünen Lösungen sind äußerst empfindlich gegen Licht und Luft, auch Maleinsäureanhydrid entfärbt sofort.

3.975 mg Sbst.: 13.805 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.

C₂₆H₁₆ (328.13). Ber. C 95.08, H 4.92. Gef. C 94.72, H 5.15.

304. Theodor Schoon: Zur Stabilität polymorpher Formen normaler langkettiger Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate,

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 14. Juli 1939.)

Bei den *n*-Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten treten Polymorphieerscheinungen in hohem Maße auf¹⁾. Vor einiger Zeit schlug der Verfasser²⁾ auf Grund einer größeren Zahl von Strukturuntersuchungen in dieser Stoffklasse, die mit Elektronenbeugung durchgeführt wurden, eine Systematik vor, nach der mögliche Krystallformen für Substanzen mit gestreckten langen Ketten als Bausteine durch einfache Translation der Kettenachse aus einer rhombischen Grundform abgeleitet werden konnten. Die so berechneten Strukturen wurden zum Teil auch gefunden. Da Angaben über die Stabilität der einzelnen Formen nicht gemacht werden konnten, wurde die Tatsache, daß keine der wirklich auftretenden Modifikationen im System der möglichen Formen fehlte, als Bestätigung der Gedankengänge aufgefaßt. Eine in der letzten Zeit von Germer und Storks³⁾ gefundene neue Form der Stearin-

¹⁾ S. z. B. C. Weygand: Ztschr. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. **1**, 322 [1935/36]; Dupré La Tour, Le polymorphisme des acides gras [Paris, Hermann et Cie, 1936]; De Boer, Nature **119**, 50, 635 [1927]; S. H. Piper u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London **127**, 2194 [1925]; **129**, 2310 [1926]; Proceed. Roy. Soc. [London] A, **126**, 214 [1930]; Biochem. Journ. **25**, 2072 [1931]; E. Ott u. Mitarbb., Journ. phys. Chem. **257** [1933]; Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4396, 4404 [1933]; Journ. chem. Physics **2**, 231 [1934]; P. A. Thiessen u. J. Stauff, Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 397 [1936]; P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 216 [1937].

²⁾ Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. **39**, 385 [1938].

³⁾ L. H. Germer u. K. H. Storks, Journ. chem. Physics **6**, 280 [1938].