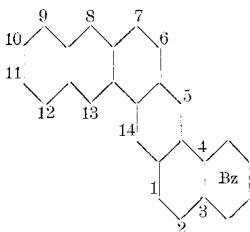
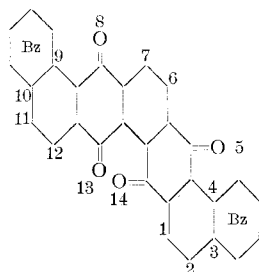


Nachdem durch dieses einfache System ein großer Teil der aromatischen Kohlenwasserstoffe kurze Namen unter Verwendung eines Minimums an Ziffern erhalten hat, werden ihre Abkömmlinge nach dem bisherigen Verfahren unter Benutzung obiger Bezifferung abgeleitet, z. B.:

3.4-Benz-pentaphen¹⁰⁾3.4.9.10-Dibenz-pentaphen-5.14, 8.13-dichinon¹⁰⁾

Wenn man in Betracht zieht, daß dieses System gerade zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen (Acene und Phene) zusammenfaßt, deren einzelne Glieder sich in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nur dem Grade nach unterscheiden und deren Absorptionsspektren, ähnlich wie die Röntgenspektren der chemischen Elemente, in einfachen, zahlenmäßigen Verhältnissen zueinander stehen¹¹⁾, so könnte man fast von einem natürlichen Nomenklaturesystem sprechen.

Das vereinfachte Nomenklaturesystem umfaßt nur jene Kohlenwasserstoffe, in denen je zwei Benzolkerne nur eine Seite gemeinsam haben, also nicht solche wie Pyren und Perylen, die neue Grundkörper mit neuen Eigenschaften sind, von denen sich besondere Reihen ableiten.

Auf eine Neubezeichnung von sternförmigen Kohlenwasserstoffen, deren erster Vertreter das Triphenylen wäre, kann verzichtet werden, da bei ihnen keine Neuerscheinungen im chemischen und spektroskopischen Verhalten eintreten, die die Ausprägung eines neuen Typus rechtfertigen könnten.

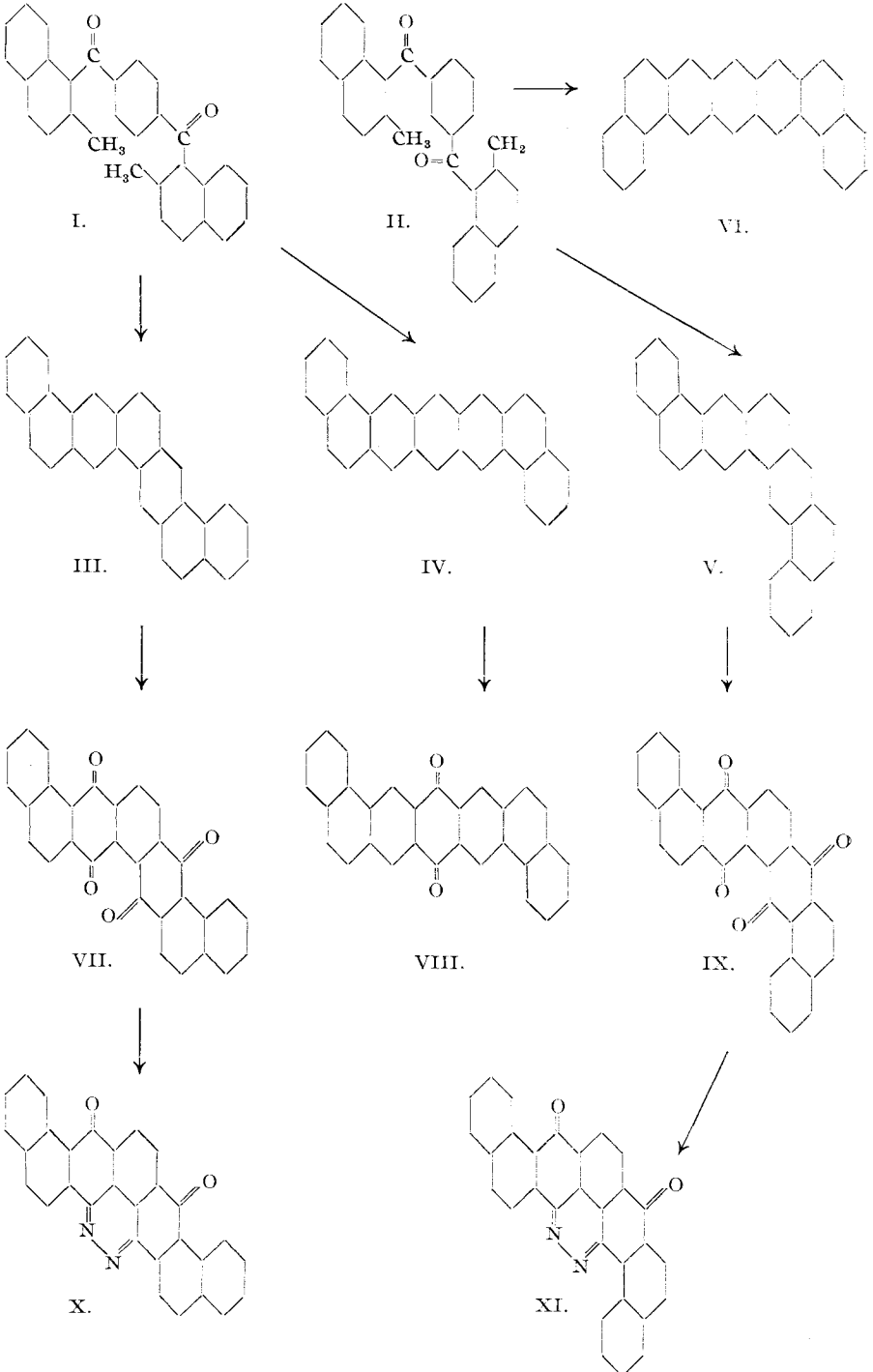
363. E. Clar, Fr. John und R. Avenarius: Benzologen des Pentaphens und ihre Abkömmlinge (Mehrkernige Kohlenwasserstoffe, XXVII. Mitteil.).

(Eingegangen am 21. November 1939.)

Läßt man Terephthalylchlorid oder Isophthalylchlorid auf β -Methylnaphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so erhält man im normalen Verlauf die beiden Ketone I und II. Bei der Pyrolyse unter Austritt von Wasser können aus diesen Diketonen 4 Kohlenwasserstoffe entstehen:

¹⁰⁾ E. Clar, Fr. John u. R. Avenarius, s. folgende Mitteil.

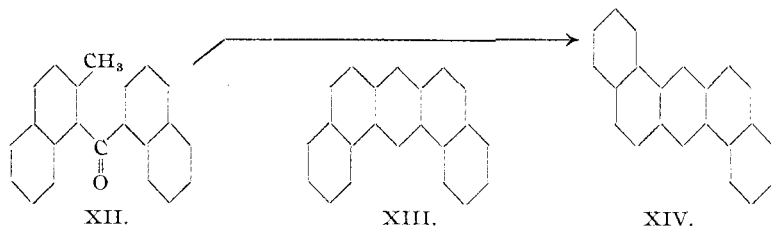
¹¹⁾ E. Clar, B. **69**, 607, 1671 [1936] u. besonders Atti d. X. Congresso Intern. d. Chimica, Roma, Bd. II, S. 213 [1938].



Aus dem Pyrolysat der beiden Diketone lassen sich nach der Sublimation im Vak. je zwei Kohlenwasserstoffe gewinnen, und zwar je ein hellgelber und ein roter. Die beiden hellgelben Kohlenwasserstoffe lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht reinigen, indessen gelingt es nicht, die beiden roten Kohlenwasserstoffe frei von den hellgelben zu erhalten.

Während dieser Befund scheinbar mit voranstehendem Reaktionsschema übereinstimmt, war es überraschend festzustellen, daß die beiden hellgelben Kohlenwasserstoffe den gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt haben. Auch das Absorptionsspektrum ist bis in alle Einzelheiten das gleiche. Es muß also bei der Pyrolyse eine Umlagerung stattgefunden haben. Welcher von den 4 Kohlenwasserstoffen aus den beiden Diketonen I und II entstanden ist, darüber gibt die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Auskunft. Dabei entsteht nämlich ein Dichinon, das mit Hydrazinhydrat in Pyridin ein Azin gibt. Danach kann der hellgelbe Kohlenwasserstoff die Formel III oder V, sein Dichinon die Formel VII oder IX und das Azin die Formel X oder XI haben. Die Kohlenwasserstoffe IV und VI scheiden damit aus der Betrachtung aus, da sie als Dibenz-Derivate des Pentacens wie dieses symmetrische Monochinone bilden müßten¹⁾, die natürlich, wie z. B. VIII, keine Azine geben können. Doch scheinen sie in der roten Fraktion des Kohlenwasserstoffgemisches enthalten zu sein.

Wenn man für den hellgelben Kohlenwasserstoff zwischen III und V entscheiden muß, so ist in Betracht zu ziehen, daß bei solchen Pyrolysen mit Umlagerungen die *trans-bis*-angularen Kohlenwasserstoffe vor den *cis-bis*-angularen stark bevorzugt werden und letztere sich meist überhaupt nicht bilden. So entsteht aus 2-Methyl-1.1'-dinaphthylketon (XII) nach J. W. Cook²⁾ kein 1.2, 7.8-Dibenzanthracen (XIII), sondern nur 1.2, 5.6-Dibenzanthracen (XIV).



Da nun in V fünf Benzolkerne in derselben Weise wie im 1.2, 7.8-Dibenzanthracen XIII verbunden sind, muß man diese Formulierung ausschließen. Der hellgelbe Kohlenwasserstoff hat also die Konstitution eines 3.4, 9.10-Dibenz-pentaphens III³⁾, sein Oxydationsprodukt die des 3.4, 9.10-Dibenz-pentaphen-5.14, 8.13-dichinons VII und sein Azin ist Dinaphtho-[2'.1':3.4][1''.2'':9.10]-1.2-diaza-pyren-5.8-chinon X.

Die beiden leichter löslichen roten Kohlenwasserstoffe, die aus dem Pyrolysat gewonnen werden, dürften aus denselben Gründen identisch sein und die Konstitution eines 1.2, 8.9-Dibenz-pentaphens IV haben. Leider

¹⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **63**, 2967 [1930].

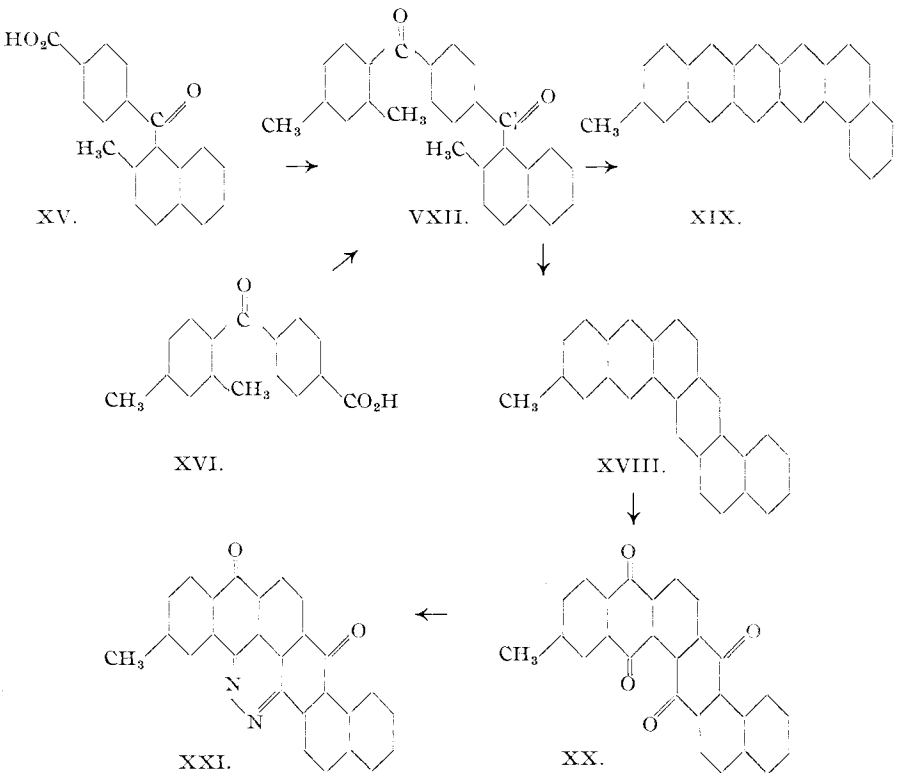
²⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 487.

³⁾ Nomenklatur siehe vorstehende Mittel.

konnten sie nicht rein erhalten werden, denn sie geben bei der Oxydation reichliche Mengen azinbildendes Dichinon, auch zeigt ihr Spektrum, daß sie zum größten Teil noch aus Dibenz-pentaphen III bestehen. Doch spricht die rote Farbe für das Vorhandensein einer kleinen Menge von Dibenz-pentacen IV, da dieses in seinem Spektrum sich zum violetten Pentacen verhalten muß wie Dibenzanthracen XIV zum Anthracen und daher erwartungsgemäß rot sein dürfte.

Das Ergebnis dieser Synthesen zeigt wieder, daß aus einer Bildungsweise durch Pyrolyse keine Schlüsse auf die Konstitution der Reaktionsprodukte gezogen werden dürfen. Immer wieder treten Umlagerungen ein, die kaum formelmäßig zu deuten^{2) 4)} sind. Konstitutionsbestimmungen durch Reaktionen und durch Analyse des Spektrums sind daher unerlässlich.

Mit der Pyrolyse der beiden Diketone I und II dürfte die Grenze der Anwendbarkeit dieser Methode in ihrer jetzigen Form erreicht worden sein. Die Pyrolyse *o*-methylierter Ketone, die von Elbs⁵⁾ entdeckt und zuerst von uns zur Darstellung höher kondensierter Kohlenwasserstoffe verwendet wurde⁶⁾, gibt mit zunehmender Anzahl der Ringe immer mehr niedermolekulare Spaltprodukte und geringere Ausbeuten. Im vorliegenden Falle sind diese bereits sehr gering.



⁴⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **64**, 981 [1931].

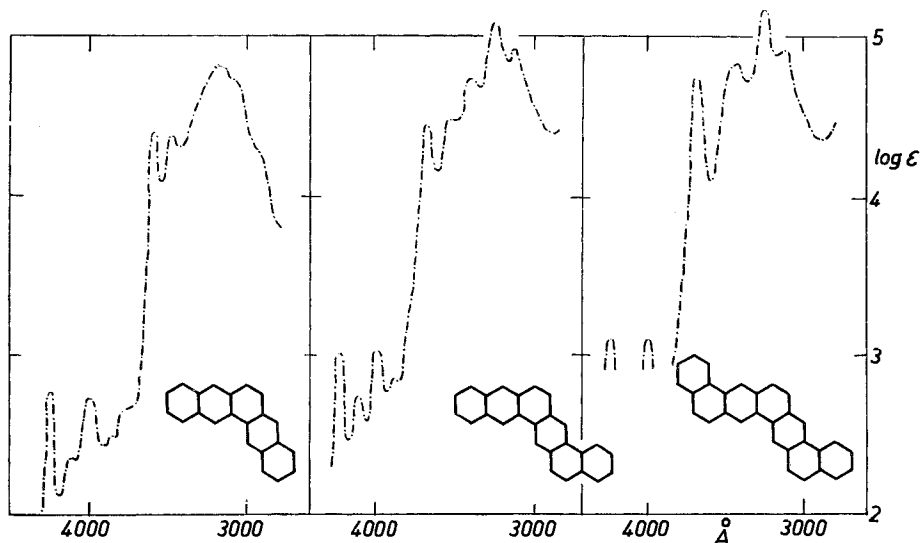
⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 471 [1887]; **33**, 185 [1886]; **41**, 1 [1890]; B. **17**, 2848 [1884].

⁶⁾ E. Clar, B. **62**, 350 [1929], u. folgende Mittel.

Um zu sehen, ob die Änderung der Eigenschaften und des Spektrums gegenüber dem Pentaphen⁷⁾ bei einem Benzo-pentaphen entsprechend geringer sein würden, als beim Dibenz-pentaphen, haben wir ein Methyl-3.4-benz-pentaphen dargestellt.

Durch Einwirkung von nur einem Mol. *m*-Xylol bzw. β -Methylnaphthalin auf Terephthalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid haben wir die Ketosäuren XVI bzw. XV erhalten. Ihre Säurechloride wurden dann nochmals mit β -Methylnaphthalin bzw. *m*-Xylol umgesetzt. Die so erhaltenen Diketone XVII waren erwartungsgemäß identisch. Die Pyrolyse des Diketons lieferte wieder einen schwachgelben und einen roten Kohlenwasserstoff. Auch hier konnte nur der schwach gelbe Kohlenwasserstoff rein erhalten werden. Er gab bei der Oxydation ein Dichinon, das ein Azin bildete. Da wegen des Fehlens einer *cis-bis*-angularen Struktur kein Grund zu einer Umlagerung vorliegt, sind die Formeln für den Kohlenwasserstoff XVIII, für das Dichinon XX und für das Azin XXI. Für den roten Kohlenwasserstoff, der nicht frei von XVIII erhalten werden konnte, bleibt dann nur Formel XIX.

Absorptionsspektren.



Absorptionsspektren von Pentaphen, Benzpentaphen und Dibenzpentaphen.

Lage der Banden in μ , Lösungsmittel: Benzol.

	1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe
Pentaphen	423, 411, 399	359, 347	317
Benzpentaphen	423, 411, 399	368, 356, 340	324, 312
Dibenzpentaphen	423, 399	368, 343	326, 313

⁷⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **64**, 986 [1931]. Dort: [Naphtho-2':3':1.2-anthracen].

Analysiert man diese Spektren nach dem Anellierungs-Verfahren⁸⁾, so sind die 1. und die 3. Gruppe einem *ortho*-Zustand, herrührend von den C-Atomen 6- und 7-Stellung (im Mittelkern), zuzuordnen. Die ersten Banden dieser beiden Bandengruppen entsprechen 2 verschiedenen Übergängen $\alpha\alpha$ und $\alpha\beta$. Die zweite Bandengruppe kommt von einem *para*-Zustand. Die Lageveränderungen der Bandengruppen bei der angularen Anellierung sind, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, nur gering. Würden die Ringe an das Pentaphen linear angefügt worden sein, so berechnet sich für nur einen Ring eine Verschiebung der 1. und 3. Bandengruppe um rund 40 $m\mu$ nach Rot und für die 2. Gruppe um 100 $m\mu$ nach Rot. Dies würde dem Übergang vom Pentaphen zum Hexaphen entsprechen. Da aber die Verschiebungen nur gering sind, ist eine lineare Anellierung mit Sicherheit auszuschließen. Die angular anellierten Ringe haben keine andere Wirkung als ein gewöhnlicher Substituent, z. B. eine Methylgruppe. Um des besseren Vergleiches willen wurde in der Abbild. nicht Methyl-benz-pentaphen sondern Benz-pentaphen wiedergegeben, das von J. W. Cook⁹⁾ auf anderem Wege erhalten wurde.

Beschreibung der Versuche.

1.4-Bis-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-benzol. I.

50 g Terephthalylchlorid werden mit 70 g β -Methylnaphthalin in 300 g Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit 100 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Es scheidet sich eine tiefrote zähe Doppelverbindung ab. Man erhitzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis die HCl-Entwicklung fast aufgehört hat. Nach dem Abkühlen auf Eis wird der Schwefelkohlenstoff abgegossen und mit noch etwas Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Dann wird mit Eis und Salzsäure zerlegt und kurze Zeit mit Wasserdampf abgeblasen. Das verbleibende feste, gelblichweiße Diketon entsteht in einer Ausbeute von 90—100 g, das entspricht fast der Thorie. Das rohe Diketon wird unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann schwachgelbe Krystalle, die bei 245—247⁰ (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst violett, dann purpurrot lösen.

24.75 mg Sbst.: 79.00 mg CO₂, 11.81 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.92, H. 5.36. Gef. C 87.05, H 5.34.

1.3-Bis-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-benzol. II.

Dieses Diketon wird, wie oben angegeben, mit Isophthalylchlorid anstatt Terephthalylchlorid dargestellt. Nach der Wasserdampfdestillation wird der Rückstand gepulvert, mit heißer verd. Natronlauge behandelt, gewaschen und getrocknet. Dann wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und so lange mit heißem Wasser versetzt, bis die Lösung eben noch klar bleibt. Das beim Erkalten ausfallende Diketon ist kaum krystallin. Es wird in Äther-Alkohol gelöst und das Lösungsmittel der langsamen Verdampfung überlassen. Das Diketon ist dann krystallisiert und wird noch-

⁸⁾ E. Clar, B. **69**, 607, 1671 [1936] u. Atti d. X. Congresso Intern. d. Chimica, Roma, Bd. II, S. 213 [1938].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 499. Wir verdanken die Überlassung einer Probe des Kohlenwasserstoffes Hrn. Prof. I. W. Cook, London.

mals aus Alkohol umgelöst. Es bildet farblose, stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 185° (unkorr.), die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen.

22.40 mg Sbst.: 71.40 mg CO₂, 11.11 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.92, H 5.36. Gef. C 86.93, H 5.55.

3.4, 9.10-Dibenz-pentaphen. III.

Das Diketon I oder II wird in eine Retorte ohne Tubus gebracht und mit direkter Flamme zum schwachen Sieden erhitzt. Wenn fast kein Wasser und öliges Vorlauf mehr übergehen und die Masse sich aufbläht, wird das Erhitzen unterbrochen, nach dem Erkalten die Retorte zerschlagen und das Reaktionsprodukt gepulvert. Man sublimiert im Vak. im CO₂-Strom bei 300—400°. Aus dem erhaltenen gelbroten Sublimat werden ölige Bestandteile mit Äther herausgewaschen. Der Rückstand wird aus Xylol fraktioniert umkrystallisiert. Als schwerer löslicher Anteil läßt sich das Dibenzpentaphen leicht rein gewinnen. Es ist schwach gelb und schmilzt bei 398—399° (unkorr. evak. Röhrchen), unabhängig davon aus welchem Diketon es dargestellt wurde. Auch der Mischschmp. von den verschiedenen Darstellungen liegt dort. Die Fluoreszenz der Xylol-Lösung ist blau.

Als leichter löslicher Teil des Kohlenwasserstoffgemisches läßt sich ein roter Kohlenwasserstoff anreichern, ohne daß er frei von Dibenzpentaphen erhalten werden kann. Er schmilzt unscharf bei 365—370°. Seine Konstitution ist sehr wahrscheinlich die eines 1,2, 8,9-Dibenz-pentacens IV, unabhängig davon, aus welchem Diketon er dargestellt wurde.

Dibenzpentaphen aus Diketon I:

5.173 mg Sbst.: 18.050 mg CO₂, 2.220 mg H₂O. Gef. C 95.16, H 4.80.

Dibenzpentaphen aus Diketon II:

3.404 mg Sbst.: 11.895 mg CO₂, 1.485 mg H₂O. Gef. C 95.30, H 4.88.

Roter Kohlenwasserstoff aus Diketon I:

5.804 mg Sbst.: 20.215 mg CO₂, 2.520 mg H₂O. Gef. C 94.99, H 4.86.

Roter Kohlenwasserstoff aus Diketon II:

4.655 mg Sbst.: 16.260 mg CO₂, 2.010 mg H₂O. Gef. C 95.26, H 4.83.

Ber. für alle Kohlenwasserstoffe C₃₀H₁₈: C 95.20, H 4.80.

3.4, 9.10-Dibenz-pentaphen-5.14, 8.13-dichinon. VII.

Je 60 mg 3.4, 9.10-Dibenz-pentaphen aus Diketon I und II wurden fein gepulvert und in Eisessig mit einem mäßigen Überschuß an Chromsäureanhydrid in der Hitze oxydiert. Die Fällung des Chinons wurde durch Zusatz von Wasser vervollständigt. Das Chinon löste sich bräunlich-gelb in konz. Schwefelsäure und gab mit alkalischem Hydrosulfit eine orangerote Küpe, die beim Ausschütteln mit Luft einen grüngelben Niederschlag lieferte. Die Chinone aus Diketon I und II zeigten keine Unterschiede. Wegen Substanzmangel wurde das Chinon ohne weitere Reinigung in das für die Konstitutionsermittlung wichtigere Azin übergeführt. In der gleichen Weise wurde mit den roten Kohlenwasserstoffen verfahren.

Dinaphtho-[2'.1':3.4][1''.2'':9.10]-1.2-diazo-pyren-5.8-chinon. X.

Die Chinone der verschiedenen Darstellungen werden in Pyridin mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Azin durch Einleiten von Luft ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Nitrobenzol erhält man seidig-braune Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure rotviolett lösen, und mit alkalischem Hydrosulfit eine violette Küpe geben.

Auch aus den roten Kohlenwasserstoffen wird dasselbe Azin in geringerer Ausbeute erhalten, da sie noch Dibenzpentaphen enthalten.

2.905 mg Sbst.: 0.175 ccm N₂ (21.8°, 756.8 mm).

C₃₀H₁₄O₂N₂ (434.13). Ber. N 6.45. Gef. N 6.95.

4-[2-Methyl-naphthoyl-(1)]-benzoesäure. XV.

110 g Terephthalylchlorid und 90 g 2-Methyl-naphthalin werden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung mit 90 g Aluminiumchlorid versetzt. Man schüttelt bei Zimmertemperatur, bis die HCl-Entwicklung nachläßt. Dann wird der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abgetrieben. Man zerlegt mit Eis und Salzsäure und behandelt mit Wasserdampf. Der Rückstand wird mit Wasser und wenig Natronlauge gründlich ausgekocht. Dabei geht der größte Teil der nicht umgesetzten Terephthalsäure in Lösung, die aus dem Filtrat mit Salzsäure ausgefällt werden kann. Der Rückstand wird mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Dabei bleiben die letzten Reste von Terephthalsäure ungelöst. Die aus Eisessig abgeschiedenen Krystalle werden mit verd. Ammoniak ausgekocht, wobei die Methyl-naphthoyl-benzoesäure in Lösung geht, während das Diketon I zurückbleibt. Die aus der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure abgeschiedene Säure wird aus Eisessig umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 196° (unkorr.) und bildet derbe farblose Krystalle. In konz. Schwefelsäure löst sie sich rot, beim Erwärmen hellgelb werdend.

22.23 mg Sbst.: 63.90 mg CO₂, 9.82 mg H₂O. — 23.48 mg Sbst.: 67.44 mg CO₂, 10.44 mg H₂O.

C₁₉H₁₄O₃ (290.11). Ber. C 78.59, H 4.87. Gef. C 78.40, 78.34, H 4.94, 4.98.

4-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure. XVI.

Diese Säure wird in derselben Weise dargestellt wie die im vorhergehenden beschriebene, nur wird anstatt Methyl-naphthalin 75 g *m*-Xylol verwendet. Nachdem sie auch in gleicher Weise gereinigt ist, bildet sie farblose Plättchen, die bei 187° (unkorr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 35% Säure und 33% Di-*m*-xyloyl-1.4-benzol¹⁰⁾.

0.1594 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃ (254.11). Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.62, H 5.38.

1-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-4-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-benzol. XVII.

40 g Thionylchlorid und 40 g 2.4-Dimethyl-benzoyl-*p*-benzoesäure XVI werden erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann wird das

¹⁰⁾ E. Clar, Fr. John u. B. Hawran, B. **62**, 940 [1929].

überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, und die letzten Reste werden im Vak. bei 120° entfernt. Nach dem Erkalten fügt man 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 25 g β -Methylnaphthalin hinzu. Unter Eiskühlung trägt man dann 25 g Aluminiumchlorid ein und schüttelt 8 Stdn. bei Zimmertemperatur. Nach dem Zerlegen mit Eis und Salzsäure wird mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit verd. Natronlauge ausgekocht. Zur Reindarstellung wird das verbleibende Diketon im Vak. von 20 mm bei 350° destilliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 113.5° und bildet schwachgelbe Plättchen.

Anstatt von der Xyloylbenzoesäure kann bei der Darstellung von der entsprechenden Menge Methylnaphthoylbenzoesäure ausgegangen werden. Das Reaktionsprodukt ist dasselbe.

26.53 mg Sbst.: 83.21 mg CO₂, 13.73 mg H₂O.

C₂₇H₂₂O₂ (378.18). Ber. C 85.68, H 5.86. Gef. C 85.54, H 5.79.

11-Methyl-3.4-benz-pentaphen. XVIII.

Die Kondensation des Diketons XVII wird in derselben Weise vorgenommen, wie bei den Diketonen I und II beschrieben. Bei der Sublimation geht zuerst etwas 2-Methyl-anthracen über, das durch Spaltung entstanden ist. Das Hauptsublimat läßt sich durch Krystallisation aus Xylol ebenfalls in einen roten und einen gelben Anteil zerlegen. Nur der schwerer lösliche, schwachgelbe Kohlenwasserstoff kann rein erhalten werden. Er schmilzt bei 315—316° und bildet schwach-grün gelbe Blättchen. Die Ausbeute ist gering.

13.74 mg Sbst.: 47.49 mg CO₂, 6.64 mg H₂O.

C₂₇H₁₈ (342.14). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.26, H 5.41.

11-Methyl-3.4-benz-pentaphen-5.14, 8.13-dichinon. XX.

85 mg Methyl-benzpentaphen XVIII werden fein gepulvert und in siedendem Eisessig suspendiert. Dazu fügt man 150 mg Chromsäureanhydrid in wenig Wasser. Das gebildete Chinon wird in der Hitze mit Wasser ausgefällt. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit orange gelber Farbe. Es wird ohne weitere Reinigung in das Azin übergeführt.

5'-Methyl-[(benzo-1'.2':3.4)-(naphtho-1''.2'':9.10)-1.2-diaza-pyren]-5.8-chinon. XXI.

Das Chinon XX wird in siedendem Pyridin unter Zusatz eines Tropfens Hydrazinhydrat in Lösung gebracht, die rotviolette Lösung filtriert und durch Oxydation mit Luft das Azin ausgefällt. Da es oft große Neigung hat, kolloidal in Lösung zu bleiben, muß es dann mit Salzsäure abgeschieden werden. Aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet es rotbraune Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen.

3.024 mg Sbst.: 0.196 ccm N₂ (21.6°, 755 mm). — 2.907 mg Sbst.: 0.186 ccm N₂ (21°, 763.2 mm).

C₂₇H₁₄O₂N₂ (398.13). Ber. N 7.04. Gef. N 7.46, 7.46.