

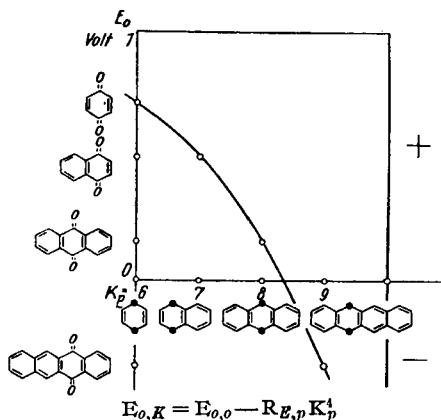
20. E. Clar: Über die Berechnung der Potentiale der Chinone aus den Ordnungszahlen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach dem Anellierungs-Verfahren. Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXIX. Mitteil.

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschen, Sudetenland.]

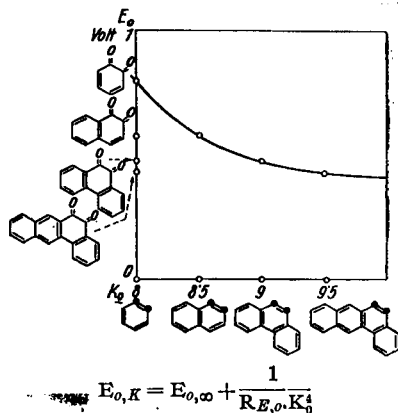
(Eingegangen am 22. Dezember 1939.)

Im Verlaufe der vergleichenden Untersuchungen über aromatische Kohlenwasserstoffe hat sich gezeigt, daß einem sehr reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff ein wenig reaktionsfähiges Chinon entspricht und umgekehrt. So ist z. B. Pentacen höchst reaktiv, Pentacenchinon¹⁾ aber nicht mehr verküppbar, während dem wenig reaktiven Benzol das sehr reaktive *p*-Chinon entspricht.

Dieser Vergleich bezieht sich aber nicht auf die Kohlenwasserstoffe als solche, sondern genauer auf ihre Formen (*ortho*- oder *para*-Formen), für deren Reaktivitäten die aus den Absorptionsspektren errechneten Ordnungszahlen K_o oder K_p ein genaues Maß liefern²⁾. Die Reaktivität eines Chinons, d. h. sein Bestreben, mehr oder weniger energisch Wasserstoff an sich zu reißen, wird durch sein Reduktions-Potential bestimmt³⁾.



Abbild. 1. Potentiale der *p*-Chinone aufgetragen gegen die Ordnungszahlen der *p*-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.



Abbild. 2. Potentiale der *o*-Chinone aufgetragen gegen die Ordnungszahlen der *o*-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Trägt man die Potentiale der *p*-Chinone E_o gegen die Ordnungszahlen der *p*-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe K_p auf, so erhält man die in Abbild. 1 wiedergegebene Kurve. Sie enthält der Anschaulichkeit halber nur die einfachsten Formen. Die folgende Tafel gibt eine Übersicht über die zahlenmäßige Übereinstimmung. Sie ist als sehr gut zu bezeichnen, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden.

¹⁾ E. Clar u. Fr. John, B. **63**, 2973 [1930]; Nomenklatur s. E. Clar, B. **72**, 2137 [1939].

²⁾ E. Clar, B. **69**, 607, 1671 [1936]; Atti d. X. Congresso Intern. d. Chimica, Roma, Vol. II, S. 213 [1938].

³⁾ Sämtliche Potentiale sind den Arbeiten von L. F. Fieser entnommen: Conant u. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1864 [1924]; Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3102 [1929]; L. F. Fieser u. M. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 793 [1931]; L. F. Fieser u. E. M. Dietz, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1128 [1931].

Tafel 1.

<i>p</i> -Chinon	Ordnungs- zahl K_p ber.	λ d. ent- spr. Bande d. KW- Stoffs	K_p gef.	E_o aus K_p ber.	E_o aus K_p gef.	E_o gef. nach Fieser
<i>p</i> -Benzochinon	6	2083 Å	5.980	+ 0.7088	+ 0.7133	+ 0.711
1.4-Naphthochinon ...	7	2878	7.021	+ 0.4940	+ 0.4884	+ 0.493
Anthrachinon	8	3776	8.042	+ 0.1645	+ 0.1477	+ 0.155
Tetracenchinon	9	4735	9.006	— 0.3146	— 0.3180	
Pentacenchinon	10	5810	9.976	— 0.9831	— 0.9646	
Tetraphenchinon-(7.12) (1.2-Benzanthrachinon)		3590	7.842		+ 0.2256	+ 0.228
1.2, 5.6-Dibenzanthra- chinon		3510	7.754		+ 0.258	+ 0.264

$R_{E,p} = 0.00019438$ Volt, $E_{o,o} = +0.9607$ Volt, K_p gef. ist berechnet nach $K = \sqrt{R_p \cdot \lambda}$, λ bezieht sich auf Benzol als Lösungsmittel, $R_p = 1712800 \text{ cm}^{-1}$ für Benzol als Lösungsmittel.

Die Gleichung $E_{o,K} = E_{o,o} - R_{E,p} \cdot K_p^4$ gibt an, daß sich das Potential für ein imaginäres *p*-Chinon der Ordnungszahl 0, ($E_{o,o}$) mit der 4. Potenz der Ordnungszahl des Kohlenwasserstoffes und Chinons K_p , dessen Potential gesucht wird, vermindert. Die Potentiale werden also bald negativ. Tetracenchinon⁴⁾ (Naphthacenchinon) ist im feinst verteilten Zustande eben noch verküppbar. Sein Hydrochinon ist jedoch sehr unbeständig und nur vorübergehend zu beobachten. Pentacenchinon⁴⁾ küpt nicht mehr, sein Hydrochinon ist als Zwischenstufe bei energischerer Reduktion nicht einmal andeutungsweise zu bemerken, was bei einem berechneten Potential von rund — 1 Volt verständlich ist. Schon das Potential des Tetracenchinons läßt sich wegen der Unbeständigkeit seines Hydrochinons nicht mehr bestimmen⁵⁾.

In Abbild. 2 und der nachfolgenden Tafel werden die *o*-Formen der Kohlenwasserstoffe in Beziehung gebracht zu den entsprechenden *o*-Chinonen. Auch hier entsprechen wenig reaktiven Kohlenwasserstoffen sehr reaktive Chinone mit hohem Potential und umgekehrt.

Tafel 2.

<i>o</i> -Chinon	Ordnungs- zahl K_o ber.	λ der entspr. α -Bande d. KW- Stoffs	K_o gef.	E_o aus K_o ber.	E_o aus K_o gef.	E_o gef. nach Fieser
<i>o</i> -Benzochinon	8	2690 Å	7.959	+ 0.7817	+ 0.7980	+ 0.794
1.2-Naphthochinon ...	8 $\frac{1}{2}$	3140	8.599	+ 0.6134	+ 0.5856	+ 0.576
9.10-Phenanthrenchinon	9	3481	9.054	+ 0.4881	+ 0.4765	+ 0.471
5.6-Tetraphenchinon ..	9 $\frac{1}{2}$	3850	9.522	+ 0.3931	+ 0.3895	+ 0.430
1.2-Phenanthrenchinon		2960	8.349		+ 0.6590	+ 0.660
5.6-Chrysenchinon ...		3635	9.252		+ 0.4370	+ 0.465
1.2-Anthrachinon	9	2535 ($\alpha\beta$)	8.977	+ 0.4881	+ 0.4930	+ 0.489

$R_{E,o} = 0.0003123$ Volt, $E_{o,\infty} = 0$, K_o gef. ist berechnet nach $K_o = \sqrt{R_{o\alpha} \cdot \lambda}$, worin $R_{o\alpha} = 2355000 \text{ cm}^{-1}$, beim 1.2-Anthrachinon wurde $R_{o\beta} = 3179000 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

Die beiden Konstanten $R_{o\alpha}$ und $R_{o\beta}$ sowie die Wellenlängen beziehen sich auf Benzol als Lösungsmittel.

⁴⁾ Nomenklatur nach E. Clar, B. 72, 2137 [1939].

⁵⁾ L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2329 [1931].

Die Gleichung zur Errechnung des Potentials eines *o*-Chinons von gegebener Ordnungszahl $E_{o,k} = E_{o,\infty} + \frac{1}{R_{E,o} \cdot K_o^4}$ sagt aus, daß das Potential umgekehrt proportional ist der 4. Potenz der Ordnungszahl K_o , vermehrt um das Potential eines *o*-Chinons der Ordnungszahl ∞ . Ein solches Chinon wäre etwa eine Graphit-Netzebene, die an der Peripherie eine *o*-chinoide Gruppe trägt. Der Wert $E_{o,\infty}$ wurde hier gleich 0 gesetzt, da er sich aus dem vorhandenen Zahlenmaterial noch nicht genau berechnen läßt. Er dürfte nur klein sein und zwischen 0 und 50 Millivolt liegen. Das Potential eines *o*-Chinons kann nach der Gleichung niemals negativ werden. Die Berechnung kann auch statt von dem ersten Elektronen-Übergang (α -Bande) auch vom zweiten Übergang (β -Bande) ausgehen. Das Ergebnis ist nicht wesentlich anders.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Bestimmung der Potentiale der *o*-Chinone bisweilen recht schwierig ist, teils wegen ihrer Zersetzlichkeit, teils wegen der Schwerlöslichkeit der höheren Glieder. Die letztere macht sich besonders beim Picenchinon bemerkbar; dessen Potential $E_o = 474$ Volt tiefer liegen sollte als das des Chrysenchinons.

Auch die Zusammensetzung der Lösung ist von beträchtlichem Einfluß, wie aus den Untersuchungen von Fieser und Mitarbeiter hervorgeht⁹⁾.

Alles in allem sind die zahlenmäßigen Zusammenhänge unverkennbar und damit ist das Anellierungs-Verfahren so weit entwickelt, daß sich aus der Formel eines Acens oder Phens nicht nur die Ordnungszahl und damit Farbe, Spektrum und Reaktivität des Kohlenwasserstoffes, sondern auch die wichtigste Eigenschaft seines Chinons, das Potential im Voraus berechnen läßt, wenn sowohl Kohlenwasserstoff als auch Chinon unbekannt sind.

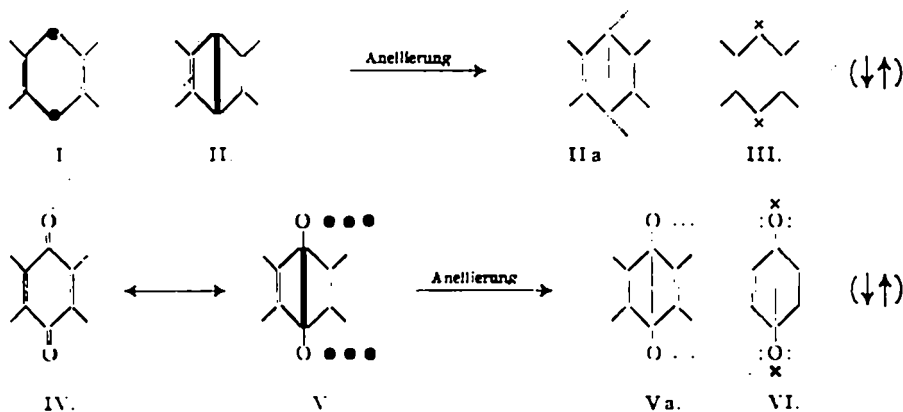
Bereits früher⁹⁾ wurde der Versuch unternommen, die Absorption der Anthracene in Beziehung zu bringen zu den Potentialen der *o*-Chinone, die diesen Kohlenwasserstoffen bei *o*-chinoider Formulierung zugrunde liegen. Da aber damals die Zuordnung der Banden zu bestimmten Zuständen in einigen Fällen noch nicht im Sinne des Anellierungs-Verfahrens vorgenommen wurde, ist das Ergebnis als unzutreffend zu bezeichnen.

Das Anellierungs-Verfahren setzt die Zuordnung bestimmter in ihrer Struktur übereinstimmender Banden zu übereinstimmenden Formen (*o*- und *p*-Formen) der Kohlenwasserstoffe voraus. Diese Zuordnung ist das Ergebnis einer langen und eingehenden vergleichenden Untersuchung der verschiedensten Kombinationen von Benzolkernen. Aus der Zuordnung allein wurde das Anellierungs-Verfahren ohne Zusatz-Hypothese nur mit Hilfe elementarer Rechnungen entwickelt. So konnten die inneren weitverzweigten Zusammenhänge zwischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe und der Chinone erkannt und zahlenmäßig erfaßt werden, ohne daß es sich als nötig erwiesen hätte, Gedankengut aus der Quantenmechanik zu entlehnen. Das Anellierungs-Verfahren ist also praktisch als Rechen-Verfahren anwendbar, wenn auch seine physikalische Deutung noch aussteht.

Wenn im folgenden eine Deutung für die Zusammenhänge zwischen Chinonen und Kohlenwasserstoffen gegeben wird, so ist deren Richtigkeit natürlich ohne Belang für die Gültigkeit des Anellierungs-Prinzips.

⁹⁾ E. Clar, B. 65, 511 [1932].

Man kann zunächst die von mir gewählte unverbindliche Darstellungsweise I der *p*-Form eines Acens, die nichts anderes aussagen soll, als daß zwischen den mit Punkten gekennzeichneten C-Atomen irgendeine Bindung existiert, die mit der Anellierung geschwächt wird, durch die Dewar-Form II, oder die Form III ersetzen, die dem Diamagnetismus⁷⁾ Rechnung trägt. Bei der Anellierung muß dann die Kopplung der Elektronen mit antiparallelem Spin graduell, in zahlenmäßig bestimmter Weise geschwächt werden, wobei die Reaktivität der *meso*-C-Atome stark zunimmt: II \rightarrow IIa.

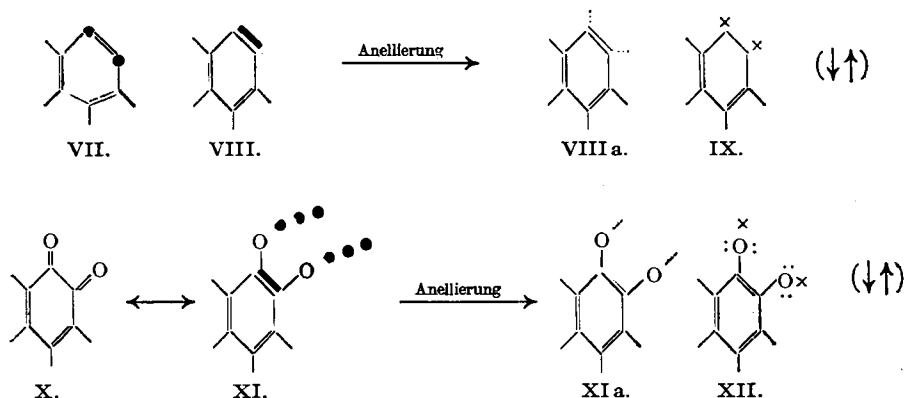


Man kann ferner 2 mesomere Formen der *p*-Chinone IV und V oder VI⁸⁾ annehmen. Nur die 2. Form (V oder VI) mit der *p*-Bindung wird den Anellierungs-Effekt zeigen müssen, denn diese Bindung wird beim linearen Anfügen von Benzolkernen ebenfalls geschwächt, nur wird dabei nicht die Reaktivität der *meso*-C-Atome zunehmen, sondern die Carbonyl-Bindung verfestigt werden: V \rightarrow Va. Im extremen Fall wird aus dem Chinon ein Diketon IV, dessen Carbonyle in keiner direkten Beziehung zueinander stehen. Daher die Unverküppbarkeit der höheren Acen-chinone und das antiparallele Verhalten von Kohlenwasserstoff und Chinon.

Bei den *o*-Chinonen und *o*-Formen der Phene liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den *p*-Chinonen und *p*-Formen der Acene. Hier wird bei den Phenonen eine Bindung der Doppelbindung zwischen den gekennzeichneten Atomen VII oder IX mit der Anellierung geschwächt und reaktiver: VIII \rightarrow VIIa. Für die *o*-Chinone kommen entsprechend 2 mesomere Formen X und XI oder XII in Betracht. Bei der Anellierung wird die eine Bindung gelockert und der Diketon-Charakter verstärkt. XI \rightarrow XIa. Im extremen Fall bei Ordnungszahl ∞ bleiben die beiden Carbonyle immer noch in direkter Verbindung durch die 2. Bindung. Dies dürfte wohl der Grund sein, warum die Potentiale nicht wie bei den *p*-Chinonen unendlich negativ werden, sondern sich nur einem kleinen positiven Wert (E_o, ∞) nähern.

⁷⁾ E. Müller u. J. Müller-Rödlhoff, A. 517, 145 [1935].

⁸⁾ Vergl. E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, S. 47, 1938.

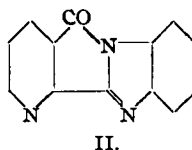
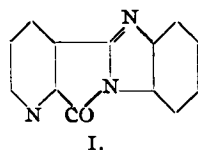


Im voranstehenden sind keine polaren Formen betrachtet worden. Bei Chinonen, die polare Substituenten enthalten, dürften sich aber Komplikationen ergeben.

21. Alexander M. Lecco und Djordje M. Dimitrijević: Über das 2,3-Bis-[benzimidazol-(2)]-pyridin.

[Aus d. Chem.-Techn. Institut d. Techn. Fakultät d. Universität Belgrad, Jugoslawien.]
(Eingegangen am 11. Dezember 1939.)

Beim Verschmelzen von äquimolekularen Mengen Chinolinsäure und *o*-Phenylendiamin erhielten A. Bistrzycki und A. Lecco¹⁾ ein Imidazol vom Schmp. 219—220°, welches sie als *o*-Picolinoylen-benzimidazol-(2.1) auffaßten. Später haben A. Lecco und V. Ivković²⁾ bewiesen, daß dieses Imidazol kein Picolinoylen-benzimidazol (I), sondern Nicotinoylen-benzimidazol ist (II).



Neben diesem Imidazol isolierten Bistrzycki und Lecco¹⁾ aus derselben Schmelze eine basische Verbindung vom Schmp. 310°, welche sie als 3-[Benzimidazol-(2)]-pyridin auffaßten. Inzwischen haben Lecco und Ivković²⁾ sowohl das 3- als auch das 2-Benzimidazol-pyridin durch direktes Verschmelzen von *o*-Phenylendiamin mit der Nicotin- bzw. Picolinsäure erhalten. Es zeigte sich aber dabei, daß keine von den beiden auf diese Weise gewonnenen Verbindungen mit der basischen Verbindung vom Schmp. 310°, welche Bistrzycki und Lecco¹⁾ isoliert hatten, identisch ist.

¹⁾ Helv. chim. Acta 4, 432 [1921].

²⁾ Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie 1, 3—8 [1930]; C. 1932 I, 1100.