

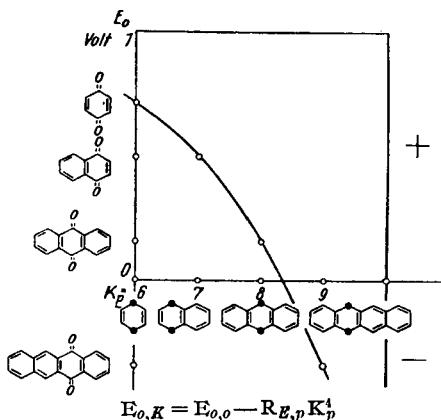
**20. E. Clar: Über die Berechnung der Potentiale der Chinone aus den Ordnungszahlen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach dem Anellierungs - Verfahren. Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXIX. Mitteil.**

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

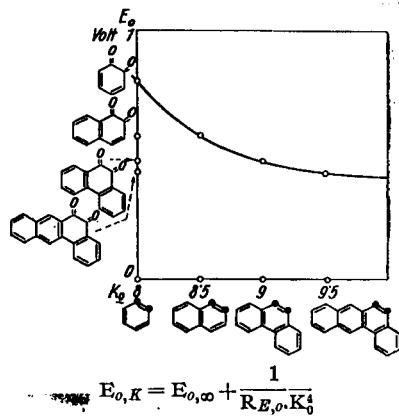
(Eingegangen am 22. Dezember 1939.)

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, Pentacenchinon<sup>1)</sup> aber nicht mehr verküpfbar, 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 liefern<sup>2)</sup>. Die Reaktivität eines Chinons, d. h. sein Bestreben, mehr oder weniger energisch Wasserstoff an sich zu reißen, wird durch sein Reduktions-Potential bestimmt<sup>3)</sup>.



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.

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

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

<sup>3)</sup> 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.	$\lambda$ d. entspr. 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
Anthracchinon .....	8	3776	8.042	+ 0.1645	+ 0.1477	+ 0.155
Tetracchinon .....	9	4735	9.006	— 0.3146	— 0.3180	
Pentacchinon .....	10	5810	9.976	— 0.9831	— 0.9646	
Tetraphenchinon-(7,12)						
(1.2-Benzanthracchinon)		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  $K = \sqrt{R_p \cdot \lambda}$   
 $\lambda$  bezieht sich auf Benzol als Lösungsmittel,  $R_p = 1712800 \text{ cm}^{-1}$  für Benzol als Lösungsmittel.

Die Gleichung  $E_{o,K} = E_{o,o} - R_{E,p} \cdot K^4$  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. Tetracchinon<sup>4)</sup> (Naphthacchinon) ist im feinst verteilten Zustande eben noch verküpfbar. Sein Hydrochinon ist jedoch sehr unbeständig und nur vorübergehend zu beobachten. Pentacchinon<sup>4)</sup> kündt 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 Tetracchinons läßt sich wegen der Unbeständigkeit seines Hydrochinons nicht mehr bestimmen<sup>5)</sup>.

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.	$\lambda$ der entspr. $\alpha\alpha$ -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.

<sup>4)</sup> Nomenklatur nach E. Clar, B. 72, 2137 [1939].

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

Die Gleichung zur Errechnung des Potentials eines *o*-Chinons von gegebener Ordnungszahl  $E_{o,K} = E_{o,\infty} + \frac{1}{R_{E,o} \cdot K^4}$  sagt aus, daß das Potential umgekehrt proportional ist der 4. Potenz der Ordnungszahl  $K$ , vermehrt um das Potential eines *o*-Chinons der Ordnungszahl  $\infty$ . 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 ( $\alpha$ -Bande) auch vom zweiten Übergang ( $\alpha\beta$ -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 hervorgeht<sup>8)</sup>.

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.

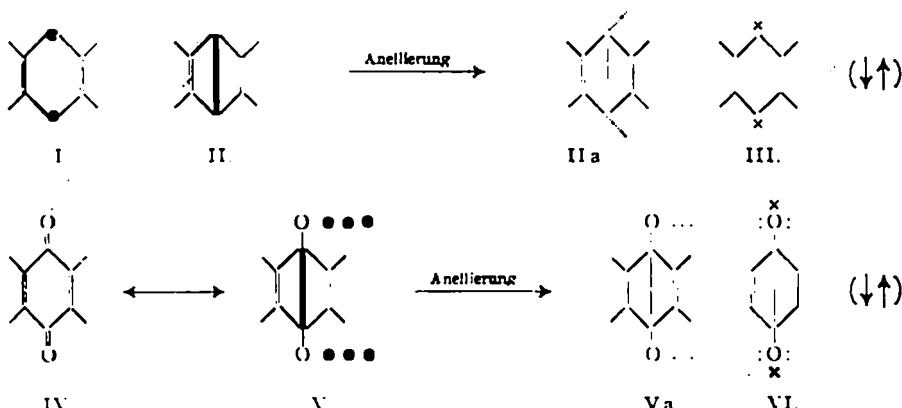
Bereits früher<sup>9)</sup> wurde der Versuch unternommen, die Absorption der Anthracene in Beziehung zu bringen zu den Potentialen der *o*-Chinone, die diesen Kohlenwasserstoffen bei *o*-chinoider Formulierung zugrunde liegen. Da aber damals die Zuordnung der Banden zu bestimmten Zuständen in einigen 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.

<sup>8)</sup> 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 Diamagnetismus<sup>7)</sup> 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 → IIa.

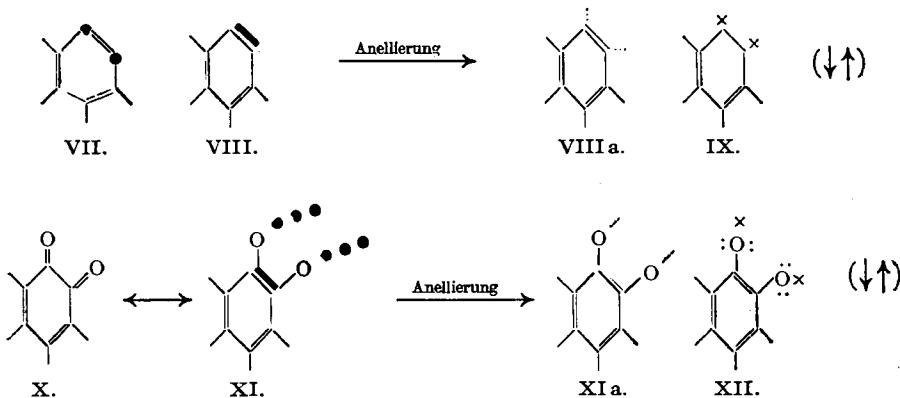


Man kann ferner 2 mesomere Formen der *p*-Chinone IV und V oder VI<sup>8)</sup> annehmen. Nur die 2. Form (V oder VI) mit der *p*-Bindung wird den Anellierungs-Effekt zeigen müssen, denn diese Bindung wird beim linearen Anfügen von Benzolkernen ebenfalls geschwächt, nur wird dabei nicht die Reaktivität der *meso*-C-Atome zunehmen, sondern die Carbonyl-Bindung verstetigt werden: V → Va. Im extremen Fall wird aus dem Chinon ein Diketon IV, dessen Carbonyle in keiner direkten Beziehung zueinander stehen. Daher die Unverküpfbarkeit 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 → VIIIa. 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 → XIa. Im extremen Fall bei Ordnungszahl  $\infty$  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 ( $E_0, \alpha$ ) nähern.

<sup>7)</sup> E. Müller u. J. Müller-Rodloff, A. 517, 145 [1935].

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

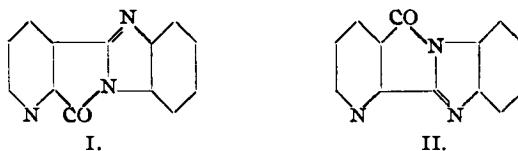


Im voranstehenden sind keine polaren Formen betrachtet worden. Bei Chinonen, die polare Substituenten enthalten, dürften sich aber Komplikationen ergeben.

## 21. Alexander M. Lecco und Djordje M. Dimitrijević: Über das 2,3-Bis-[benzimidazyl-(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*-Phenyldiamin erhielten A. Bistrzycki und A. Lecco<sup>1)</sup> ein Imidazol vom Schmp. 219—220°, welches sie als *o*-Picolinoylen-benzimidazol-(2.1) auffaßten. Später haben A. Lecco und V. Ivković<sup>2)</sup> bewiesen, daß dieses Imidazol kein Picolinoylen-benzimidazol (I), sondern Nicotinoylen-benzimidazol ist (II).



Neben diesem Imidazol isolierten Bistrzycki und Lecco<sup>1)</sup> aus derselben Schmelze eine basische Verbindung vom Schmp. 310°, welche sie als 3-[Benzimidazyl-(2)]-pyridin auffaßten. Inzwischen haben Lecco und Ivković<sup>2)</sup> sowohl das 3- als auch das 2-Benzimidazyl-pyridin durch direktes Verschmelzen von *o*-Phenyldiamin 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 Lecco<sup>1)</sup> isoliert hatten, identisch ist.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 4, 432 [1921].

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