

α -Zibeton (VIII).

1 g α -Zibeton-carbonsäuremethylester wurde mit einer Lösung von 2 g KOH in 2 ccm H_2O und 30 ccm Methanol innerhalb von 4 Tagen kalt verseift, anschließend in angesäuertes Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Hochvak. destilliert. Sdp._{0.8} 150°. Ausb. 0.70 g (86% d. Th.). Das ölige in der Kälte erstarrende Destillat wurde über das Semicarbazon gereinigt und schmolz dann bei 37.5—38.5°. d_4^{20} 0.9135.

5.105 mg Sbst.: 15.210 mg CO_2 , 5.545 mg H_2O .

$C_{17}H_{30}O$. Ber. C 81.53, H 12.08. Gef. C 81.30, H 12.16.

Semicarbazon: Schmp. 190—191°.

4.190 mg Sbst.: 10.790 mg CO_2 , 4.060 mg H_2O . — 3.225 mg Sbst.: 0.3998 ccm N_2 (21°, 724 mm).

$C_{18}H_{33}ON_3$. Ber. C 70.29, H 10.82, N 13.68. Gef. C 70.23, H 10.84, N 13.71.

Cycloheptadecanon.

Das α -Zibeton nahm in alkohol. Lösung mit Pt als Katalysator 1 Mol. Wasserstoff auf. Nach dem Aufarbeiten und Umkrystallisieren des Reduktionsproduktes aus Methanol wurden schöne Nadeln vom Schmp. 64—64.5° erhalten.

4.510 mg Sbst.: 13.350 mg CO_2 , 5.210 mg H_2O .

$C_{17}H_{32}O$. Ber. C 80.88, H 12.78. Gef. C 80.77, H 12.92.

20. E. Clar: Die Synthesen des 3.4,8.9-Dibenz-tetraphens und des 1.2,7.8-Dibenz-tetracens und ihre Absorptionsspektren (Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate XXXVII. Mittel.).

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

(Eingegangen am 27. Oktober 1942.)

In der XXXII. Mitteilung¹⁾ konnte auf den merkwürdigen Anellierungseffekt hingewiesen werden, der zu beobachten ist, wenn bei linearen Kohlenwasserstoffen ein Teil der Ringe parallel zur linearen Anellierungsrichtung verschoben ist. Es entstehen so halbzahlige *p*-Reihen, deren Glieder sich um $\frac{1}{2}$ in der Ordnungszahl unterscheiden. Um nun zu sehen, welche Änderungen bei weiterer angularer Anellierung auftreten, wurde die Synthese des unbekanntenen 3.4,8.9-Dibenz-tetraphens (III)²⁾ ausgearbeitet.

Als das bequemst zugängliche Ausgangsmaterial erschien das [2-Methylnaphthyl-(1)]-phenanthryl-(2)-keton (I), das leicht aus Phenanthren-carbonsäurechlorid und 2-Methyl-naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden kann. Da aber die Pyrolyse dieses Ketons nicht nur zum 3.4,8.9-Dibenz-tetraphen (III), sondern auch zum 1.2,7.8-Dibenz-tetracen (IV) führen kann, also mit einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen gerechnet werden mußte, war es unnötig von reinem Keton I auszugehen, es konnte ebenso gut ein Gemisch der Ketone I und II verwendet werden. Ein solches Gemisch läßt sich leicht erhalten, wenn man nach der Arbeits-

¹⁾ E. Clar, B. 73, 599 [1940].

²⁾ Nomenklatur s. E. Clar, B. 72, 2137 [1939].

weise von E. Mosettig und J. van de Kamp³⁾ Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Phenanthren in Nitrobenzol einwirken läßt, das entstandene Gemisch von 2- und 3-Acetyl-phenanthrenen aber nicht trennt, sondern mit Natriumhypochlorit zu einem Gemisch von Phenanthren-carbonsäure-(2) und -(3) oxydiert. Nach der Überführung in die Säurechloride werden diese in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit 2-Methyl-naphthalin zu den Ketonen I und II kondensiert, die dann der Pyrolyse unterworfen werden.

Das Keton II wurde bereits von J. W. Cook⁴⁾ dargestellt und pyrolysiert. Cook erteilt dem entstandenen Kohlenwasserstoff die Formel eines 1,2,9,10-Dibenz-tetracens (Phenanthro-[2'3':2.3]-phenanthren) (V), erhält jedoch daneben noch einen erheblich niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoff in geringer Menge.

Es wurde bereits an anderer Stelle⁵⁾, darauf hingewiesen, daß in dem höher schmelzenden Kohlenwasserstoff eher das symmetrischere 1,2,7,8-Dibenz-tetracen (IV) vorliegen wird und der niedriger schmelzende Kohlenwasserstoff das weniger symmetrische 1,2,9,10-Dibenz-tetracen (V) sein dürfte. Beide Kohlenwasserstoffe, die sich in sonstigen Eigenschaften und im Absorptionsspektrum ebensowenig wie 1,2,5,6- und 1,2,7,8-Dibenz-anthracen unterscheiden werden, können aus dem Keton II entstehen. Die Bildung von 1,2,7,8-Dibenz-tetracen (IV) erfordert eine Umlagerung des Ketons II vor der Pyrolyse, wie sie erstmalig von J. W. Cook entdeckt⁶⁾ und dann noch öfter beobachtet worden ist. Sie tritt immer dann ein, wenn der ohne Umlagerung entstehende Kohlenwasserstoff wie V eine *cis*-bisanguläre Struktur haben würde.

Unter diesen Voraussetzungen war also bei der Pyrolyse des Gemisches der Ketone I und II ein Gemisch von 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen (III), 1,2,7,8-Dibenz-tetracen (IV) und 1,2,9,10-Dibenz-tetracen V zu erwarten. Die Aussicht auf Trennung dieser Kohlenwasserstoffe nach dem Maleinsäureanhydrid-Verfahren⁷⁾ war sehr günstig, da die Tetracen-Derivate V und IV große Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Tetraphen-Derivat III zeigen mußten. In der Tat konnten bei der, über die spaltbaren Addukte VI und VII, leicht durchzuführenden Trennung nur 2 Kohlenwasserstoffe erhalten werden, von denen sich der eine nach seinen Reaktionen und seinem Absorptionsspektrum als 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen (III) erwies, während der andere nach dem direkten Vergleich⁸⁾ mit dem höher schmelzenden Cookschen Kohlenwasserstoff identisch war. Der niedriger schmelzende Kohlenwasserstoff konnte nicht gefunden werden. Da nun die Pyrolyse, wenn überhaupt zu einem Tetracen-Derivat, dann zu 1,2,7,8-Dibenz-tetracen (IV) führen muß, ist wohl auch für den höher schmelzenden Kohlenwasserstoff von J. W. Cook diese Formel IV anzunehmen.

Das blaßgelbe 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen (III) steht in seinen Eigenschaften dem 3,4-Benz-tetraphen (Naphtho-[2'.3':1.2]-phenanthren⁹⁾) sehr

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3704 [1930].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 501.

⁵⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe. Verlag Springer, Berlin 1941, S. 179.

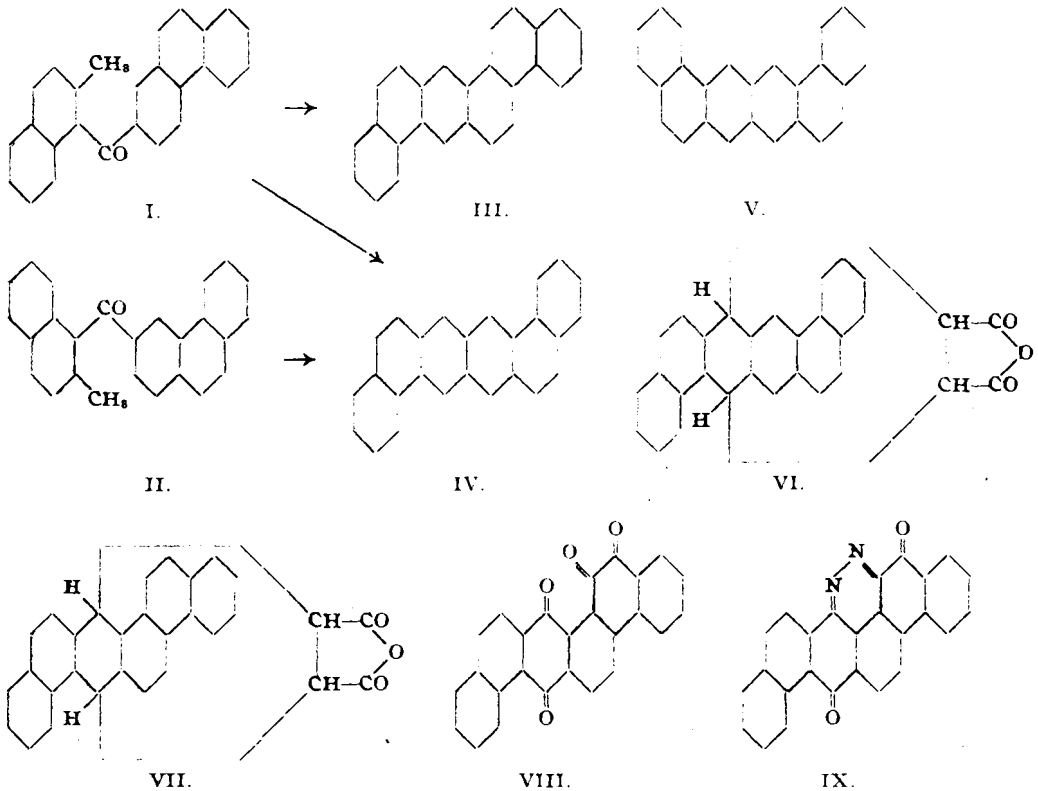
⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 487.

⁷⁾ E. Clar u. L. Lombardi, B. **65**, 1411 [1932].

⁸⁾ Durch Mischschmelzpunkt mit einer von Hrn. Cook freundlichst überlassenen Probe.

⁹⁾ E. Clar, B. **62**, 1574 [1929].

nahe. Wie dieses vereinigt es sich mit mäßiger Geschwindigkeit zu dem farblosen Bernsteinsäure-Derivat VII und gibt mit überschüssigem Chromsäureanhydrid in Eisessig vermutlich über ein Monochinon das 3,4,8,9-Dibenz-

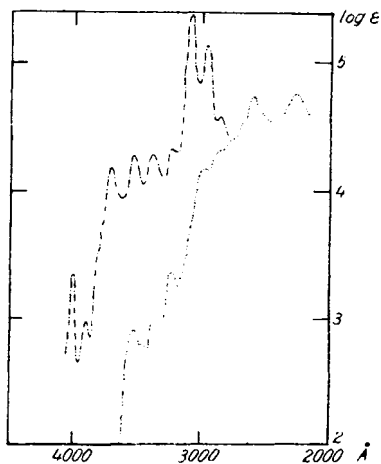


tetraphen-dichinon-(1.2,7.12) (VIII). Letzteres liefert mit *o*-Phenylendiamin ein Phenazin-Derivat und mit Hydrazinhydrat das Azin IX. Besonders letzteres ist für die angenommene Konstitution des Kohlenwasserstoffes beweisend.

Die Absorptionsspektren des 3,4,8,9-Dibenz-tetraphens und des 1,2,7,8-Dibenz-tetracens.

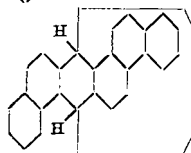
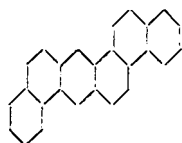
Aus dem untenstehenden Schema kann man ersehen, daß die zweite angulare Anellierung (die angularen Ringe sind durch Kreuze gekennzeichnet) von der *ortho*-Form des Tetraphens I aus gerechnet einen viel geringeren Zuwachs an Ordnungszahleneinheiten KE bringt als die erste angulare Anellierung, entsprechend den früher gemachten Beobachtungen¹⁰⁾. So ist beim Übergang von der *o*-Form des Tetraphens I zum 3,4-Benz-tetraphen (II) ein Zuwachs der Ordnungszahl um 0.306 KE festzustellen, während er zum 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen (III) nur noch 0.074 KE beträgt. Ganz ähnlich

¹⁰⁾ E. Clar, B. 78, 601 [1940].



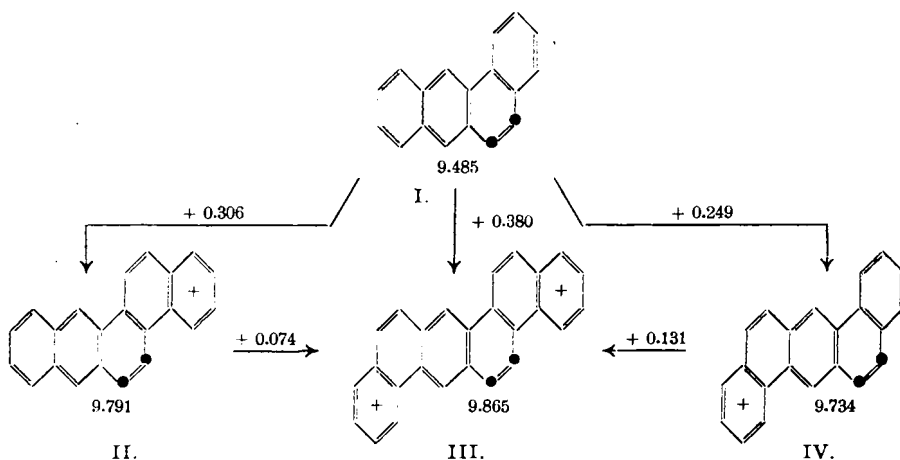
Abbild. 1. Lichtabsorption von

in Benzol (---). Lage der Banden in Å:
4005, 3900; 3710, 3530, 3380; 3095, 2965, 2850.



in Wasser (·····). Lage der Banden in Å:
3535, 3370; 3240, 3000, 2820; 2610; 2290.

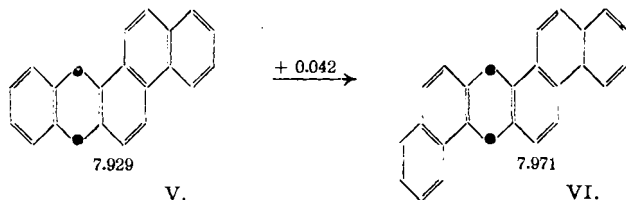
ist die Differenz von Tetraphen I zum 1.2,5,6-Dibenz-anthracen (IV) größer (0.249 KE), als von letzterem zum 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen (III) (0.131 KE).



Die unter den Formeln stehenden Zahlen sind Ordnungszahlen. Sie werden berechnet nach $K_0 = \sqrt{R_{0\beta} \times \lambda}$, worin $R_{0\beta} = 3244000$ die Konstante der o -Reihen bei Ver-

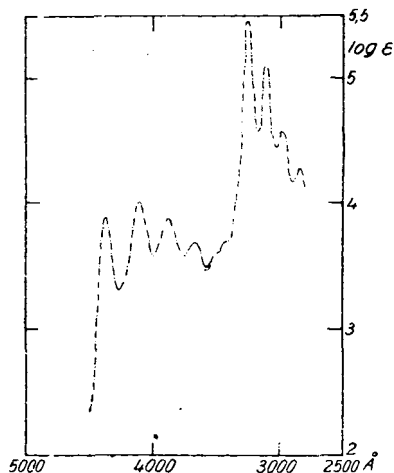
wendung der Wellenlängen der $\alpha\beta$ -Banden in Alkohol ist. Das Mittel aus den beiden $\alpha\beta$ -Banden des 3,4, 8,9-Dibenz-tetraphens in Benzol (3095 und 2965 Å) wurde zur Korrektur für alkohol. Lösung um 1% vermindert.

Der an der *para*-Form des 3,4,8,9-Dibenz-tetraphens (VI) zu beobachtende Annelierungseffekt ist, vom 3,4-Benz-tetraphen (V) ausgehend, positiv und gering (0,042 KE). Es ist dies insofern bemerkenswert als der Effekt der ersten angularen Anellierung in der *p*-Reihe sonst negativ ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die beim 3,4-Benz-tetraphen (V) vorangegangene, halbzahlige, parallel lineare Anellierung¹⁾ beim weiteren Anfügen eines Ringes eine Abweichung vom Effekt der ersten angularen Anellierung erwarten ließ. Die weitere Untersuchung ähnlicher Fälle wird zeigen, inwieweit hier eine allgemeine Regel vorliegt.

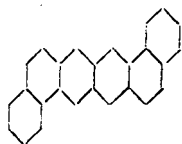


Die Ordnungszahl der *p*-Form des 3,4, 8,9-Dibenz-tetraphens (VI) ist aus der ersten *p*-Bande bei 3710 Å berechnet nach $K_p = \sqrt{R_p} \times \lambda$, worin $R_p = 1712800$ die Konstante der *p*-Reihen ist und sich auf die Messungen in Benzol als Lösungsmittel bezieht.

In Abbild. 1 ist ferner noch die Absorptionskurve des Dinatrium-Salzes der *endo*-7.12- $[\alpha,\beta$ -Bernsteinsäure]-3,4,8,9-dibenz-tetraphens wiedergegeben.



Abbild. 2. Lichtabsorption von



in Benzol. Lage der Banden in Å: 4375, 4110, 3880, 3680; 3255, 3110, 2980, 2850.

Sie ist die eines einfachen Phenanthren-Derivates. Mit der Bande bei 3240 Å wird nach Ultraviolett zu dessen Absorption durch die des Naphthalinrestes überlagert, der neben dem Phenanthrenrest, wenn auch im geringeren Maße den Charakter der Absorption bestimmt. Mit der Konstitutionsbestimmung des Maleinsäureanhydrid-Adduktes werden auch die reaktiven Stellen im 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen als in 7.12-Stellung befindlich festgelegt.

Das Absorptionsspektrum des 1,2,8,9-Dibenz-tetracens ist in Abbild. 2 wiedergegeben. Die daraus hervorgehende Stellung dieses Kohlenwasserstoffes in der *o*- und *p*-Reihe wird in der nächsten Mitteilung betrachtet werden.

Beschreibung der Versuche.

2-Acetyl-phenanthren und 3-Acetyl-phenanthren.

90 g Phenanthren und 40 g Acetylchlorid werden in 800 g Nitrobenzol mit 80 g gepulvertem Aluminiumchlorid unter Rühren versetzt. Nachdem die gleichmäßige Chlorwasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, erstarrt das Reaktionsgemisch unter Bildung einer krystallinen Doppelverbindung. Man zerlegt mit verd. Salzsäure, wäscht wiederholt damit und mit Wasser, trennt die Nitrobenzolschicht im Scheidetrichter ab und trocknet sie. Dann wird bei 1 mm destilliert, wobei die Acetylphenanthrene ziemlich konstant bei 250° übergehen. Ausb. 76 g eines dicken Öles, das beim Stehenlassen teilweise krystallisiert.

Phenanthren-carbonsäure-(2) und Phenanthren-carbonsäure-(3).

Das obige Produkt wird auf kochendes Wasser gegossen und unter Rühren allmählich mit einer Natriumhypochlorit-Lösung versetzt, die aus 260 g frischem Chlorkalk und 500 g Krystallsoda bereitet wurde. Nachdem die Chloroformentwicklung aufgehört hat, wird von 17 g unlöslicher, fester Substanz abfiltriert und heiß mit Salzsäure versetzt. Dabei fallen 51 g fast farbloser Phenanthren-carbonsäuren aus.

[2-Methyl-naphthyl-(1)]-phenanthryl-(2)-keton I und [2-Methyl-naphthyl-(1)]-phenanthryl-(3)-keton (II).

50 g dieser Phenanthren-carbonsäuren werden so lange mit überschüssigem Thionylchlorid zum Sieden erhitzt bis alles in Lösung gegangen ist. Dann destilliert man das Thionylchlorid ab und entfernt die letzten Reste durch Erwärmen im Vak. auf 110°.

Die erhaltene Mischung von Phenanthren-carbonsäurechloriden wird mit 37 g 2-Methyl-naphthalin in 200 g Tetrachloräthan gelöst und unter Kühlung mit 36 g Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die Mischung noch einige Zeit bei Zimmertemperatur gerührt worden ist, wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand löst man in Benzol, wäscht die Lösung mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und dampft das Benzol ab.

3,4,8,9-Dibenz-tetraphen (III).

Das rohe Ketongemisch wird in einer Retorte unter langsamem Überleiten von Kohlendioxyd zum schwachen Sieden erhitzt. Die Abspaltung von Wasser beginnt bei 340°. Im Verlaufe von 1½ Stdn. erhitzt man bis auf

475°. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, und der Rückstand, mit Kupferpulver vermischt, der Sublimation bei 1 mm und 350° im CO₂-Strom unterworfen. Das Sublimat wird aus siedendem Pseudocumol umkrystallisiert. Die Mutterlauge wird, wie unten angegeben, auf 1,2,7,8-Dibenz-tetracen aufgearbeitet. Das Krystallisat wird nochmals in siedendem Pseudocumol gelöst und so lange mit kleinen Mengen Maleinsäureanhydrid versetzt, bis die starke Gelbfärbung der Lösung fast verschwunden ist. Das beim Erkalten Ausgefallene wird wiederholt aus Pseudocumol umkrystallisiert. Man erhält schöne, blaßgelbe Blättchen, die im evakuierten Röhrchen scharf bei 385°¹¹⁾ schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure langsam braun lösen. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen eine lebhaft blaue Fluoreszenz.

22.52 mg Subst.: 78.70 mg CO₂, 10.09 mg H₂O.

C₂₆H₁₆ (328.39). Ber. C 95.09, H 4.91. Gef. C 95.37, H 5.01.

1,2,7,8-Dibenz-tetracen (IV).

Die Pseudocumol-Mutterlauge von der Krystallisation des Sublimates sowie die Maleinsäureanhydrid enthaltende werden unter Zusatz von noch etwas Maleinsäureanhydrid eingengt. Dann setzt man verd. Natronlauge zu und treibt das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Filtrieren wird das Addukt aus dem Filtrat mit Salzsäure ausgefällt. Es wird durch Sublimation im Vak. im CO₂-Strom in Kohlenwasserstoff und Maleinsäureanhydrid gespalten. Ersterer wird in siedendem Xylol mit einer unzureichenden Menge Maleinsäureanhydrid behandelt, das Addukt wieder mit Natronlauge ausgezogen und nochmals durch Sublimation gespalten. Nach dem Umkrystallisieren des Sublimates aus Xylol erhält man gelbe Blättchen, die bei 345° schmelzen und im Mischschmelzpunkt mit dem Cookschen Kohlenwasserstoff keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen. Wie letzterer lösen sie sich in konz. Schwefelsäure blau, beim Erwärmen grün und haben auch dasselbe Absorptionsspektrum. Die Ausbeute hängt von der Dauer der Pyrolyse der Ketone ab, da bei längerer Dauer das 1,2,7,8-Dibenz-tetracen wieder z. Tl. zersetzt wird.

endo-7.12-[α . β -Bernsteinsäure-anhydrid]-3,4,8,9-dibenz-tetraphen (VII).

Reines 3,4,8,9-Dibenz-tetraphen wird in siedendem Pseudocumol mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid versetzt und 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert das Addukt, das nochmals aus Xylol umgelöst wird. Es bildet sandige, farblose Krystalle, die im evakuierten Röhrchen bei 270° gelb werden und bei etwa 370° unter Braunfärbung schmelzen. Kalter konz. Schwefelsäure erteilen sie keine Färbung, in warmer lösen sie sich grün.

16.94 mg Subst.: 52.51 mg CO₂, 5.88 mg H₂O.

C₃₀H₁₈O₃ (426.45). Ber. C 84.49, H 4.26. Gef. C 84.59, H 3.89.

3,4,8,9-Dibenz-tetraphen-dichinon-(1,2,7,12) (VIII).

3,4,8,9-Dibenz-tetraphen wird feinst gepulvert, in Eisessig suspendiert und siedend mit einem Überschuß an Chromsäureanhydrid in wenig

¹¹⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Wasser versetzt. Das Dichinon, das schon in der Hitze auskrystallisiert, wird mit Wasser vollständig ausgefällt und gewaschen. Es enthält wahrscheinlich noch etwas Monochinon und bildet in siedendem Eisessig mit *o*-Phenylendiamin ein in gelben Nadeln krystallisierendes Phenazin, das sich in konz. Schwefelsäure braun löst und mit alkalischem Hydrosulfit eine rotviolette Küpe gibt. Es wurde nicht weiter untersucht.

3.4-Benz-naphtho-[2'.1':8.9]-6.7-diaza-pyren-chinon-(5.10) (IX).

Das rohe Dichinon wird in siedendem Pyridin mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt. Das Kondensationsprodukt wird beim Einleiten von Luft als violettbrauner Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol glänzende dunkle Krystalle bildet, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern langsam verkohlen. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettrote Lösung und mit alkalischem Hydrosulfit eine grünblaue Küpe, aus der mit Luft ein violetter Niederschlag ausfällt.

3.938 mg Sbst.: 0.250 ccn N₂ (20°, 766 mm).

C₂₆H₁₂O₂N₂ (384.38). Ber. N 7.29. Gef. N 7.45.

21. Vinzenz Prey: Die Spaltung von Phenoläthern mit Pyridiniumverbindungen, V. Mitteil.: Die Spaltung von Diaryläthern mit Pyridinalkali.

[Aus d. Institut für Techn. Chemie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule in Wien.
(Eingegangen am 9. November 1942.)

Die meisten Alkyl- und Alkylaryläther werden auf verschiedenste Weise¹⁾ (in der Regel aber durch konz. Jodwasserstoffsäure), die Diaryläther hingegen nur nach den im folgenden beschriebenen Verfahren gespalten.

Wasserstoff²⁾ unter Druck (100 atü) und bei höherer Temperatur (200° bis 500°) spaltet die Diaryläther, je nach Anwendung und Auswahl von Hydrierkatalysatoren, in Phenol und Benzol oder Cyclohexanol und Cyclohexen sowie deren Homologe.

Auch die Alkalimetalle³⁾ werden zur Spaltung von Alkylaryl- und Diaryläthern verwendet. P. Schorigin nimmt an, daß dabei vorübergehend Anlagerungsverbindungen des Alkalimetalls an der Ätherbrücke entstehen, die über intermediär gebildetes Alkaliäthyl oder Alkaliaryl in Alkaliphenolat und Kohlenwasserstoffe zerfallen. Diphenyläther wird zu 60% in Phenol übergeführt, daneben bilden sich Diphenyl, sowie pechartige und verkohlte Massen. Phenetol wird zu 10—15% gespalten, Isoamyläther nur unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Außerdem wirken die Alkalimetalle auch umlagernd, so daß bei der Spaltung des Benzylphenyläthers nur 50% d. Th.

¹⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Säef, *Angew. Chem.* **51**, 915 [1938]; vergl. auch V. Prey, *B.* **74**, 1219 [1941], **75**, 537 [1942].

²⁾ T. Ogawa, *Bull. chem. Soc. Japan* **6**, 174 [1931]; S. Komatsu u. M. Masumoto, *Bull. chem. Soc. Japan* **5**, 241 [1930]; E. M. v. Duzee u. H. Adkiss, *Journ. Amer. chem. Soc.* **57**, 147 [1935].

³⁾ P. Schorigin, *B.* **56**, 176 [1923], **57**, 1627 [1924], **58**, 2028 [1925].