

38. E. Clar: Die Synthese des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens und die Analyse seines Absorptionsspektrums nach dem Anellierungsverfahren*) (Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXXVIII. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschan, Sudeterland.]
(Eingegangen am 27. Oktober 1942.)

Bei dem großen Interesse, das die angularen Benzologen der Acene für sich beanspruchen dürfen, da bei ihnen eine einzigartige, sonst bei keiner Substitution zu beobachtende Ultraviolettverschiebung ihrer *p*-Banden gegenüber der Lage der *p*-Banden der entsprechenden Acene festgestellt werden kann, schien es wünschenswert, diesen merkwürdigen Anellierungseffekt auf etwas breiterer Grundlage zu studieren. Um diese Untersuchungen in der Pentacereihe vornehmen zu können, war die Synthese des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens (V) geplant, deren Gelingen seinen Vergleich mit 1,2,7,8-Dibenz-tetracen und 1,2,5,6-Dibenz-anthracen ermöglichen würde.

Schon früher hatten E. Clar, Fr. John und R. Avenarius¹⁾ 1,2,8,9-Dibenz-pentacens als Nebenprodukt, allerdings nicht ganz frei von einem Isomeren, erhalten. Die rote Farbe des Kohlenwasserstoffes deutete schon damals das Zutreffen der vom Anellierungsverfahren vorausgesagten Ultraviolettverschiebung der *p*-Banden gegenüber dem violettblauen Pentacens an.

Als Ausgangsmaterial zu einer ergiebigen Synthese des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens kommt das schon von H. de Diesbach und V. Schmidt²⁾ erhaltene Kondensationsprodukt aus Pyromellitsäureanhydrid und Naphthalin, das unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid erhalten wurde, in Frage. Nach H. de Diesbach und V. Schmidt besteht es aus einem Gemisch der zwei Ketonensäuren I und III. Unter den Reaktionsbedingungen entstehen aber auch zweifellos noch β -substituierte Naphthalin-Derivate, so daß im ganzen mit sechs isomeren Ketonensäuren zu rechnen ist. Da aber die β -Derivate beim Ringschluß zu demselben Chinon führen werden wie die α -Derivate, schien eine Trennung weder nötig noch zweckmäßig.

H. de Diesbach und V. Schmidt haben beim Ringschluß dieser Ketonensäuren mit Phosphorpentoxyd bei 300–310° zwei Dibenzpentacens-dichinone erhalten, von denen sie dem höher schmelzenden die Formel eines 1,2,8,9-Dibenz-pentacens-dichinons-(5.14,7.12) (II) und dem niedriger schmelzenden die Formel eines 1,2,10.11-Dibenz-pentacens-dichinons-(5.14,7.12) (IV) erteilen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Ringschluß mit sehr gutem Erfolg durch Erhitzen des Ketonensäure-Gemisches mit Benzoylchlorid und einer kleinen Menge Schwefelsäure vollzogen³⁾. Dabei wird nur ein gut kristallisiertes Dibenzpentacens-dichinon erhalten, das dem höher schmelzenden von H. de Diesbach und V. Schmidt entspricht und dem auch hier die Konstitution eines 1,2,8,9-Dibenz-pentacens-dichinons (II) zugeschrieben sei. Ein anderes Dichinon konnte nicht gefunden werden. Man wird daher die Möglichkeit in Betracht ziehen müssen, daß das Dichinon II auch aus der

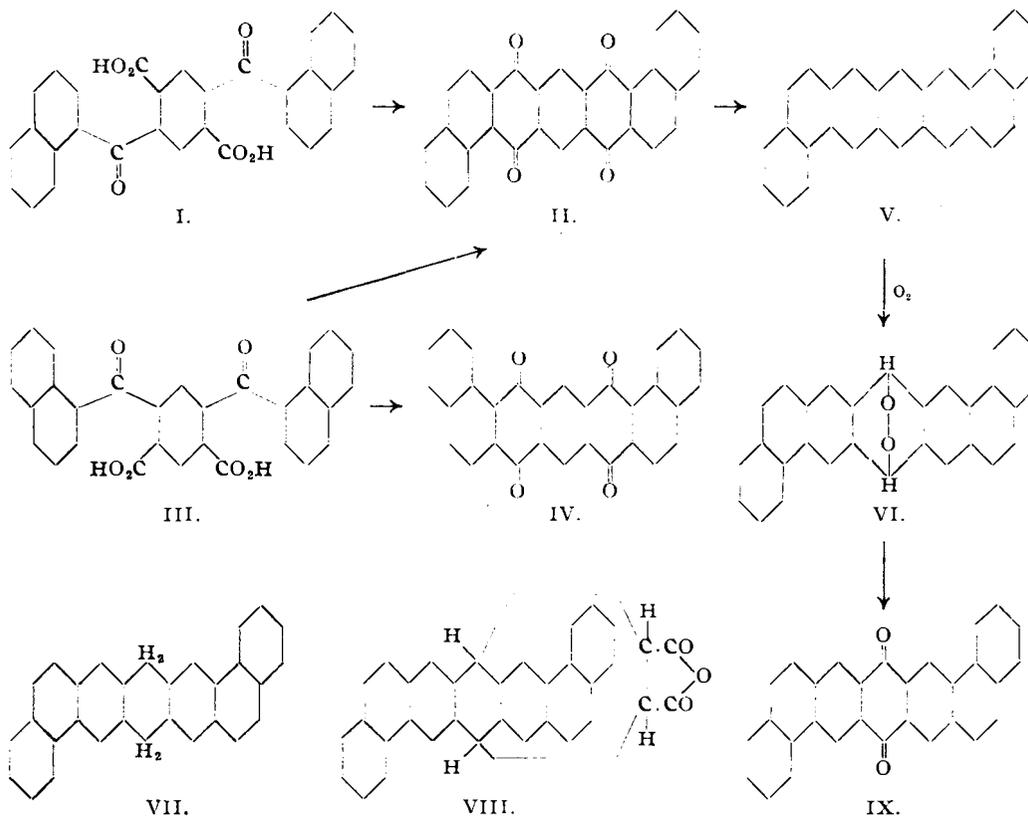
*) Eine zusammenfassende Darstellung des Anellierungsverfahrens s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 20.

¹⁾ B. **72**, 2139 [1939].

²⁾ Helv. chim. Acta **7**, 644 [1924].

³⁾ Vergl. I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 590579 [1932] (C. **1934** II, 3847) und H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 121 [1938].

Säure III durch Umlagerung entstehen konnte, wie eine solche von J. W. Cook⁴⁾ in ähnlichen Fällen nachgewiesen wurde. Immer handelt es sich bei solchen Umlagerungen um ein Ausweichen vor der Bildung von *cis*-bisangularen Skeletten, an deren Stelle *trans*-bisangulare gebildet werden.



Um nun vom Dichinon II zum bisher unbekanntem 1,2,8,9-Dibenz-pentacen (V) zu gelangen, wurde wiederum mit Erfolg die vielfach erprobte Zinkstaubschmelze⁵⁾ angewandt. Dabei erhält man neben dem 1,2,8,9-Dibenz-pentacen auch sein Dihydro-derivat VII. Beide Kohlenwasserstoffe lassen sich leicht trennen durch ihre günstigen Löslichkeitsunterschiede, sowie durch die Reaktionsfähigkeit von V gegen Maleinsäureanhydrid.

Das rote 1,2,8,9-Dibenz-pentacen reagiert in siedendem Pseudocumul leicht mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Bernsteinsäure-Derivats VIII, das ebenso wie die Dihydroverbindung VII farblos ist und fast dasselbe Spektrum hat. In Gegenwart von Licht wird die orangefarbene Lösung des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens durch Sauerstoff leicht entfärbt. Beim Arbeiten mit einer Suspension des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenwasserstoff entsteht ein in fast farblosen Blättchen krystallisierendes Photooxyd VI, das

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1472.

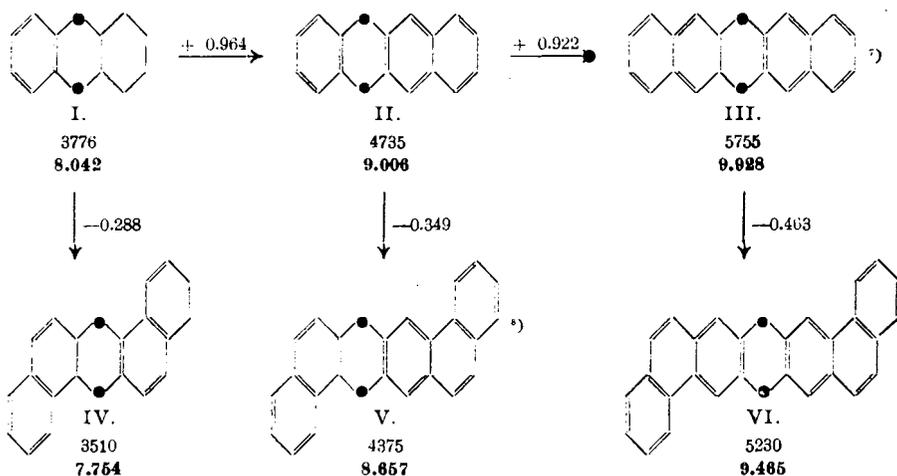
⁵⁾ E. Clar, B. 72, 1645 [1939].

leider wegen der sehr geringen Löslichkeit des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens nicht ganz frei von Ausgangsmaterial erhalten werden konnte. Wird die Photooxydation in siedendem Xylol vorgenommen, so erhält man durch Zersetzung des primär gebildeten Photooxyds das 1,2,8,9-Dibenz-pentacen-chinon-(6.13) (IX). Dieses kann besonders gut dargestellt werden durch Oxydation von 1,2,8,9-Dibenz-pentacens in siedendem Nitrobenzol mit Seleniger Säure. Auf diese Weise lassen sich auch andere Monochinone höherer, sehr reaktiver Acene vorteilhaft darstellen. 1,2,8,9-Dibenz-pentacens-(6.13) ist gelb und wie Pentacens-chinon-(6.13) nicht verküppbar.

Alles in allem hat sich 1,2,8,9-Dibenz-pentacens (V) bei obigen Reaktionen unter Berücksichtigung seiner Schwerlöslichkeit als ein sehr reaktives Acen erwiesen, dessen Reaktivität aber deutlich hinter der des Pentacens zurücksteht.

Das Absorptionsspektrum des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens und seine Analyse nach dem Anellierungsverfahren.

Wie schon durch den Augenschein zu erkennen ist, liegt die Absorption des roten 1,2,8,9-Dibenz-pentacens beträchtlich weiter gegen Ultraviolett als die des Pentacens. Quantitative Aussagen lassen sich durch die folgende Gegenüberstellung machen⁶⁾.



(Die erste Zahl unter den Formeln ist die Wellenlänge der 1. Bande der *para*-Absorption der *para*-Formen der Kohlenwasserstoffe. Die zweite, fettgedruckte Zahl ist die dazugehörige Ordnungszahl, berechnet nach $K_p = \sqrt{R_p \times \lambda}$, worin K_p die Ordnungszahl der *p*-Formen, R_p die Konstante der *p*-Reihen = 1712800 und λ die Wellenlängen der ersten *p*-Bande für Benzol als Lösungsmittel sind. Die Differenzen an den Pfeilen beziehen sich auf die Ordnungszahlen und sind Ordnungszahleneinheiten KE.)

Der Effekt der angularen Anellierung bei den *p*-Formen ist also nicht nur, wie bereits festgestellt⁶⁾, negativ, sondern auch nicht wie in anderen

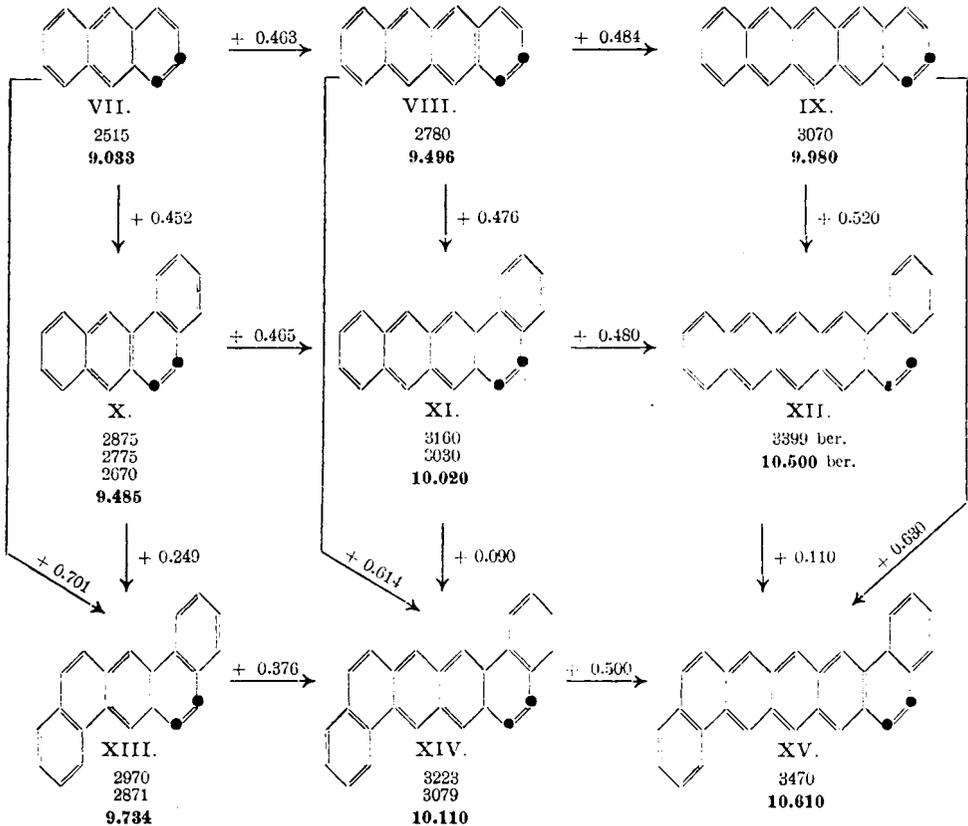
⁶⁾ Vergl. E. Clar, B. **73**, 596 [1940].

⁷⁾ Nach einer neuen Messung der sehr unbeständigen Lösung in Benzol.

⁸⁾ E. Clar, B. **76**, im Druck [1943].

Fällen konstant. Die Differenzen der Ordnungszahlen nehmen mit der Zahl der Ringe stetig zu. Sie betragen vom Anthracen (I) zum 1,2,5,6-Dibenz-anthracen (IV) -0.288 KE, vom Tetracen (II) zum 1,2,7,8-Dibenz-tetracen (V⁸) -0.349 KE und vom Pentacen III zum 1,2,8,9-Dibenz-pentacen (VI) -0.463 KE. Nach der Feststellung, daß sich die Differenz dieser Differenzen (0.061 und 0.114) ungefähr verdoppeln, läßt sich für den Übergang von Hexacen zum noch unbekanntem 1,2,9,10-Dibenz-hexacen eine Differenz von rund -0.6 KE voraussagen.

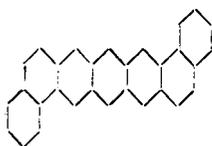
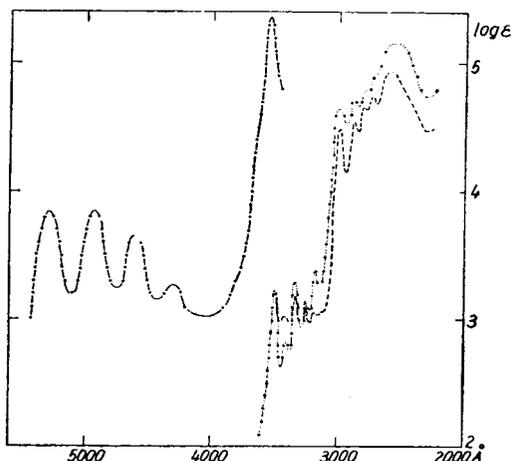
Die *ortho*-Form des Pentacens IX verhält sich bei der 2-maligen Anellierung zum 1,2,8,9-Dibenz-pentacen (XV) ganz ähnlich wie die *o*-Form des Tetracens VIII zur *o*-Form des 1,2,7,8-Dibenz-tetracens (XIV). Die Differenzen betragen $+0.614$ KE bzw. $+0.630$ KE. Beim Übergang vom Anthracen (VII) zum 1,2,5,6-Dibenz-anthracen (XIII) ist der Unterschied etwas größer ($+0.701$). Der halbzahlige Unterschied zwischen Tetracen



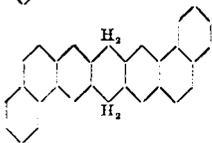
(In obigem Schema bedeuten die Zahlen ohne Dezimalpunkt die Wellenlängen der einfachen oder aufgespaltenen $o\beta$ -Banden in Alkohol. Die $o\beta$ -Bande des Dibenzpentacens XV wurde in 1-Methyl-naphthalin gemessen und zur Korrektur für Alkohol um 2% der Wellenlänge vermindert. Die fettgedruckten Zahlen sind Ordnungszahlen K_o , berechnet nach $K_o = \sqrt{R_{o\beta} \times \lambda}$, worin $R_{o\beta} = 3244000$, die Konstante der o -Reihen bei Verwendung der Wellenlänge λ (in cm) für die $o\beta$ -Banden in Alkohol ist.)

VIII und Pentacen IX (0.484 KE) bleibt daher auch nach der 2-maligen Anellierung zu Dibenz-tetracen XIV^{a)} und Dibenz-pentacen XV genau (0.500 KE) erhalten. Für das noch unbekannte Isohexaphen (1,2-Benz-pentacen) (XII) läßt sich auf Grund des unten stehenden Schemas eine Ordnungszahl von 10.500 und eine α - β -Bande bei 3399 Å voraussagen.

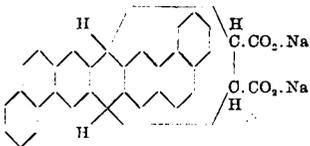
In der untenstehenden Abbildung ist das Absorptionsspektrum des 1,2,8,9-Dibenz-pentacens wiedergegeben. Wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs konnte er nur in 1-Methyl-naphthalin aufgenommen werden. Die Schwerpunkte der Banden konnten aber auch noch durch okulare Beobachtung der übersättigten Lösung in Benzol bestimmt werden. Die Absorptionskurve hat den klaren einfachen Verlauf, wie er für ein höheres Acen charakteristisch ist. Sie besteht aus 4 p -Banden im Sichtbaren und einer $\alpha\beta$ -Bande im Ultraviolett.



in 1-Methyl-naphthalin (-----). Lage der Banden in Å:
5290, 4930, 4590, 4300; 3540. Lage der Banden in Benzol
in Å: 5230, 4860, 4540.



in Alkohol (----). Lage der Banden in Å: 3490, 3420,
3345, 3250, 3180; 2990, 2870, 2810, 2730; 2580.



in Wasser (.....). Lage der Banden in Å: 3495,
3410, 3330, 3245, 3170; 3000, 2880; 2550.

Die obige Abbildung enthält ferner noch die Absorptionskurven des 6.13-Dihydro-1,2,8,9-dibenz-pentacens und des Dinatrium-Salzes des *endo*-6.13-(α , β -Bernsteinsäure)-1,2,8,9-dibenz-*anthracens*. Sie sind eindeutig vom

Typus der Alkylphenanthrene, da nach den obigen Formeln der optisch maßgebende Teil des Moleküls der Phenanthrenrest ist. Der Verlauf der beiden Kurven ist fast genau der gleiche. Die im allgemeinen leichter rein erhältlichen Bernsteinsäuren der Acene können also bei der Konstitutionsermittlung⁹⁾ vorteilhaft deren Dihydro-Verbindungen ersetzen. Die Ergebnisse mit den ersteren sind sogar sicherer, da die H₂-Gruppen der Dihydro-Verbindungen in manchen Fällen schon bei schwachen Einwirkungen (Krystallisation) ja sogar schon beim Aufbewahren verschoben werden.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Naphthalin

In eine Mischung von 44 g gepulvertem Pyromellitsäure-anhydrid, 60 g Naphthalin und 200 ccm Benzol (oder Tetrachloräthan) trägt man unter Kühlung und Rühren 80 g gepulvertes Aluminiumchlorid ein. Sodann wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50—60° erhitzt und nach dem Zerlegen das Lösungsmittel und überschüssiges Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wird gewaschen und unter weiterem Dampfeinleiten mit verd. Soda-lösung aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat läßt sich das Gemisch von Dinaphthoyl-terephthalsäuren und Dinaphthoyl-isophthalsäuren durch Salzsäure als farbloser Niederschlag ausfällen. Nach dem Waschen und Trocknen Ausb. 60 g.

1,2,8,9-Dibenz-pentacen-dichinon-(5.14,7.12) (II).

40 g dieser Dicarbonsäuren werden in 250 g Benzoylchlorid siedend gelöst und tropfenweise vorsichtig mit 10 g konz. Schwefelsäure versetzt. Bevor noch die sehr heftige HCl-Entwicklung beendet ist, scheidet sich bereits in der Hitze das sehr schwerlösliche Dichinon in orangebraunen Nadeln aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, zuerst mit Benzoylchlorid, dann mit Äther gewaschen. Man erhält so 21 g ziemlich reines, orangebraunes Dichinon. Dieses wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert oder besser im Vak. von 1 mm bei etwa 350° im CO₂-Strom sublimiert. Im letzterem Falle erhält man leuchtend orangefarbene Kristalle, die sich in konz. Schwefelsäure braun lösen und mit alkalischem Hydrosulfit eine violette Küpe geben. Im evakuierten Röhrchen schmelzen sie bei 420—440° (unter Zers.)¹⁰⁾.

4.944 mg Sbst.: 14.875 mg CO₂, 1.470 mg H₂O.

C₃₀H₁₄O₄ (438.41). Ber. C 82.18, H 3.22. Gef. C 82.11, H 3.33.

1,2,8,9-Dibenz-pentacen (V).

15 g 1,2,8,9-Dibenz-pentacen-dichinon-(5.14,7.12) (II) werden mit 20 g Zinkstaub, 20 g Natriumchlorid und 100 g Chlorzink innig verrieben und unter Rühren bei 210° geschmolzen. Man steigert innerhalb einiger Minuten die Temperatur bis auf 310° und läßt erkalten. Die Schmelze wird in verd. Salzsäure gelöst und wiederholt damit ausgekocht. Durch Behandlung des Rohproduktes mit alkalischem Hydrosulfit in der Wärme überzeugt man sich, ob das Dichinon ganz umgesetzt worden ist. Der Rückstand wird nach dem Trocknen im Vak. von 1 mm im CO₂-Strom bei 300—330° sublimiert.

⁹⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 14.

¹⁰⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

Dabei geht ein Gemisch über, das aus 1,2,8,9-Dibenz-pentacen und seinem Dihydro-Derivat besteht. Zur Abtrennung des letztgenannten wird mit Pseudocumol ausgekocht, worin die Dihydro-Verbindung viel leichter löslich ist. Der Rückstand wird aus Pseudocumol oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält so stark glänzende rote Blättchen, die im evakuierten Röhrchen bei 440° unt. Zers. dunkel werden. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich erst blau, nach einigem Stehenlassen oder beim Erwärmen braungelb. Die orangefarbenen Lösungen in organischen Lösungsmitteln, in denen der Kohlenwasserstoff sehr schwer löslich ist, zeigen eine prächtig grüne Fluorescenz. Wird eine feingepulverte Suspension des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Luft der Sonnenstrahlung ausgesetzt, so bemerkt man die Bildung eines fast farblosen, in Blättchen krystallisierenden Photooxydes, welches wahrscheinlich die Formel VI hat. Es konnte aber nicht analysenrein erhalten werden, da die Umsetzung wegen der Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffes unvollkommen war. Wird die Bestrahlung in siedendem Xylol vorgenommen, so bildet sich unter Zersetzung des Photooxyds das Monochinon IX. Mit Maleinsäureanhydrid werden die Lösungen sofort entfärbt (s. u.).

5.052 mg Sbst.: 17.610 mg CO₂, 2.180 mg H₂O.

C₃₀H₁₈ (378.45). Ber. C 95.20, H 4.80. Gef. C 95.12, H 4.83.

6.13-Dihydro-1,2,8,9-dibenz-pentacen (VII).

Die Mutterlauge vom Auskochen des rohen Sublimats des Dibenzpentacens mit Pseudocumol wird in der Siedehitze solange mit kleinen Mengen Maleinsäureanhydrid versetzt, bis die orangegelbe Färbung der Lösung fast ganz verschwunden ist. Man engt etwas ein und läßt krystallisieren. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Xylol erhält man farblose Blättchen, die im Vak.-Röhrchen unscharf bei 242—296°, nach dem Wiedererstarren bei 268—296° schmelzen. Wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß in dem schön krystallisierten Kohlenwasserstoff ein Gemisch zweier Dihydro-Verbindungen vorliegt, so muß doch damit gerechnet werden, daß beim Schmelzen ähnlich wie bei den Dihydropentacenen selbst eine teilweise Umwandlung in die 5.14-Dihydro-Verbindung stattfindet. In konz. Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff in der Kälte fast nicht, beim Erwärmen gelbbraun.

5.005 mg Sbst.: 17.370 mg CO₂, 2.360 mg H₂O.

C₃₀H₂₀ (380.46). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.71, H 5.28.

endo-6.13-(α,β -Bernsteinsäureanhydrid)-1,2,8,9-dibenz-pentacen (VIII).

1,2,8,9-Dibenz-pentacen wird in siedendem Pseudocumol mit einem geringen Überschuß von Maleinsäureanhydrid versetzt. In siedendem Xylol geht die Reaktion wegen der Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffes langsamer. Nachdem alles Dibenzpentacen verschwunden und die Lösung fast ganz entfärbt ist, läßt man erkalten. Das in farblosen, sandigen Krystallen erhaltene Umsetzungsprodukt wird noch aus Xylol umkrystallisiert. Es schmilzt dann im Vak.-Röhrchen bei 220—222° und wird bei 300° unter Zersetzung rot. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte fast farblos, beim Erwärmen braun.

4.792 mg Sbst.: 15.115 mg CO₂, 2.160 mg H₂O.

C₃₄H₂₀O₃ (476.50). Ber. C 85.70, H 4.23. Gef. C 86.08, H 5.04.

1,2,8,9-Dibenz-pentacen-chinon-(6.13) (IX).

1 g Dibenzpentacen wird in 50 ccm siedendem Nitrobenzol mit 1 g Seleniger Säure versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden wird filtriert und erkalten gelassen. Das auskrystallisierte Chinon wird abgesaugt, erst mit Nitrobenzol dann mit Alkohol und Wasser gewaschen und zur Abtrennung von kleinen Mengen Selen im Vak. von 1 mm bei etwa 330° im CO₂-Strom sublimiert, wobei das Selen zuerst übergeht. Das Chinon, das zur weiteren Reinigung nochmals sublimiert wird, bildet hell ockergelbe Krystalle, die bei 437—438° im Vak.-Röhrchen schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure smaragdgrün lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht keine Küpe. Aus Nitrobenzol krystallisiert das Chinon in langen gelben Nadeln.

4.422 mg Sbst.: 14.230 mg CO₂, 1.610 mg H₂O.

C₃₀H₁₆O₂ (408.43). Ber. C 88.21, H 3.94. Gef. C 87.82, H 4.08.

39. Heinz Hunsdiecker: Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Halogen in aliphatischen Verbindungen.

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunsfeld.]

(Eingegangen am 13. Februar 1943.)

Bekanntlich ist der Nachweis von Halogen in organischen Verbindungen deshalb erschwert, weil das Halogen fast stets in nicht ionogener Bindung vorliegt, eine Fällung mit Silbernitrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung also ausbleibt oder nur unvollständig erfolgt. Zur Abspaltung des Halogens und Bindung an Silber bedarf es meist sehr rigoroser Verfahren, die fast alle auf eine mehr oder weniger vollständige Zerstörung der organischen Substanz hinauslaufen.

Am gebräuchlichsten ist wohl noch das Verfahren nach Carius, bei dem die Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlußrohr oxydiert und das freiwerdende Halogen durch Silbernitratzusatz als Silberhalogenid gebunden wird. In den Praktikumsbüchern wird dieses Verfahren meist recht ausführlich beschrieben, ein Beweis, daß seine Handhabung zumindest für den Anfänger nicht gerade einfach ist.

Es gibt nun ein sehr einfaches Mittel, aliphatisch (und in manchen Fällen auch aromatisch) gebundenes Chlor, Brom oder Jod in ionogenes Halogen überzuführen. Erhitzt man nämlich die Halogenverbindung mit einer organischen Base, am einfachsten mit Piperidin oder Pyridin, so bildet sich in den meisten Fällen eine sogen. „Onium“-Verbindung, deren salzartiger Charakter bereits durch ihre gegenüber dem Ausgangsmaterial gänzlich veränderten Löslichkeitsverhältnisse auffällt. Die ursprünglich hydrophobe Halogenverbindung wird durch die Anlagerung der organischen Base und das damit parallel gehende Auftreten von Ionenladungen zu einem ausgesprochen hydrophilen Salz, wobei selbst große Kohlenwasserstoffreste, wie der Cetylrest z. B. als Cetyl-pyridinium-chlorid¹⁾, wasserlöslich werden. Häufig sind diese Lösungen semikolloider Natur; durch Zusatz von Alkohol läßt sich jedoch eine Aufteilung der Micellen bis zur molekulardispersen

¹⁾ H. Hunsdiecker u. E. Vogt, Franz. Pat. 743973 (C. 1933 II, 803).