

51. E. Clar: Untersuchungen über die Feinstruktur des Anthanthrens und seiner Benzologen nach dem Anellierungsverfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXXIX. Mitteil.).

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

Nach dem Anellierungsverfahren¹⁾ haben sich benzologe Reihen von Feinstrukturformen der Kohlenwasserstoffe aufstellen lassen, deren einzelne Glieder, aus einfachen Formen durch lineare Anellierung abgeleitet, ganzzahlige oder halbzahlige Ordnungszahlen erhalten, die stets mit der Zahl 6 beginnen. Es wurden so bisher beschrieben: Die halbzahlige *ortho*-Reihe (beginnend mit Äthan), die ganzzahlige *para*-Reihe (beginnend mit der *p*-[Dewar]-Form des Benzols), die halbzahlige *asymm.* Pyren-Reihe (beginnend mit der *asymm.* Form des Pyrens mit reaktiven C-Atomen in 3.10-Stellung) und die halbzahlige *symm.* Pyren-Reihe (beginnend mit der *symm.* Pyren-Form mit reaktiven C-Atomen in 3.8-Stellung). Diesen Reihen kann jetzt die Reihe der benzologen Anthanthrene hinzugefügt werden, deren einfachstes Glied das Anthanthren ist.

Betrachtet man das Absorptionsspektrum des Anthanthrens, wie es in Abbild. 2 dargestellt ist, so bemerkt man, daß die ersten sehr intensiven Banden in der Richtung nach Rot so schmal sind, wie dies bei höheren *peri*-kondensierten Kohlenwasserstoffen sonst nicht der Fall ist. Sie wurden daher vorläufig als α -Banden angesprochen, obwohl ihre Intensität mehr als 100-mal größer als sonst bei α -Banden ist²⁾. Der nähere Vergleich mit entsprechenden Banden bei den höheren Benzologen des Anthanthrens hat jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß diese Banden der besonderen Form des Anthanthrens (Ia) mit den reaktiven C-Atomen in 6.12-Stellung³⁾, in der Folge *anthant*-Form genannt, zukommt. Sie ist das Anfangsglied der Reihe der benzologen Anthanthrene.

Fügt man an die Form Ia zwei Benzolkerne linear in 2.3- und 8.9-Stellung an, so werden die ersten Banden beim Übergang zum 2.3,8.9-Dibenzanthanthren (IIa) sehr stark nach Rot verschoben (Abbild. 1). Die Wellenlängen der ersten Banden von Ia und IIa verhalten sich wie 6² zu 7². Das Anellierungsprinzip kommt auch hier klar heraus, und die Übereinstimmung mit der Erwartung ist ausgezeichnet, denn die Abweichung (6.998 statt 7) liegt noch innerhalb der Meßgenauigkeit.

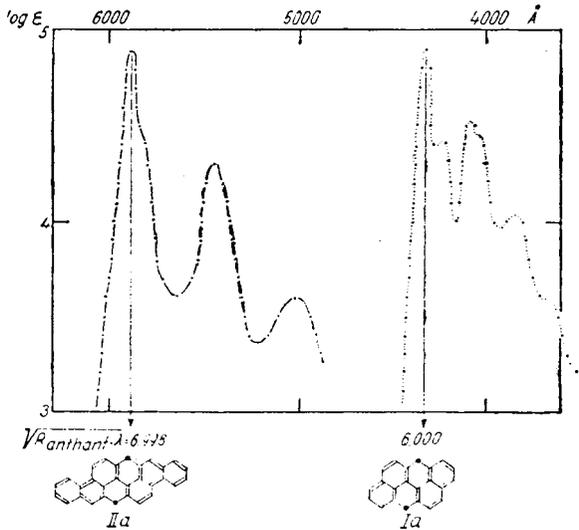
Bei der angularen Anellierung zum 1.2,7.8-Dibenzanthanthren (IIIa) (Pyranthren) (s. u.) ist ein Zuwachs der Ordnungszahl auf nur 6.198 zu verzeichnen, woraus eindeutig die Richtigkeit der Zuordnung der ersten Banden des Anthanthrens zur Grundform Ia hervorgeht. Die Konstante $R_{anthant}$ in der Gleichung in Abbild. 1 berechnet sich zu 831400 cm⁻¹. Die Schmalheit der *anthant*-Banden, die sonst nur bei den α -Banden angetroffen wird, läßt den Gedanken entstehen, daß der Elektronenübergang wie dort vom 2. zum 3. Niveau stattfindet. Zum Vergleich mit den vom Elektronenübergang unabhängigen Konstanten der anderen Reihen muß dann der Wert

¹⁾ Zusammenfassung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 20.

²⁾ E. Clar, B. **73**, 603 [1940].

³⁾ Bezifferung und Nomenklatur s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 8.

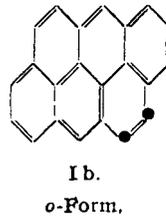
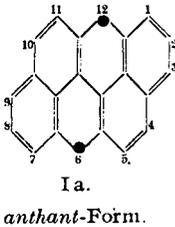
von 831400 durch $\frac{1}{2}^2 - \frac{1}{3}^2$ dividiert werden. Man kommt dann zu dem Wert 5938600 cm^{-1} . In der nächsten Mitteilung wird in anderem Zusammenhang gezeigt werden, daß diese Auffassung richtig ist.



Abbild. 1. Gegenüberstellung der *anthant*-Banden von Anthanthren und 2,3,8,9-Dibenzanthanthren in Benzol, die Ordnungszahlen ergebend.

Der Annelierungseffekt beim Übergang von Ia zu IIa zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem vom Anthracen zum Tetracen in der *p*-Reihe, nur mit dem Unterschied, daß hier jeder der hinzukommenden zwei Benzolkerne auf jeden Anthracenkomplex im Anthanthren allein wirkt, wodurch die Halbzahligkeit der *anthant*-Reihe zustande kommt. Hinsichtlich des Elektronenüberganges vom 2. zum 3. Niveau ist die *anthant*-Reihe aber mehr mit der *o*-Reihe verwandt. Im folgenden sollen nun die Kohlenwasserstoffe der Anthanthrenreihe mit ihren Absorptionsspektren im einzelnen behandelt werden.

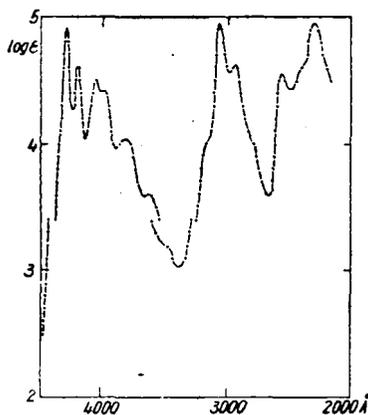
Anthanthren.



Anthanthren wurde mittels der Zinkstaubschmelze⁴⁾ dargestellt und durch Sublimation und Krystallisation gereinigt. Schmp. 261°. Das Ab-

⁴⁾ E. Clar, B. 72, 1648 [1939].

sorptionsspektrum wurde sowohl in Benzol als auch in Alkohol aufgenommen. Die in Abbild. 2 wiedergegebene Kurve stammt aus alkohol. Lösung, nur der Teil unter $\log \epsilon = 3.4$ wurde wegen der geringen Löslichkeit des Anthanthrens in Alkohol in höherer Konzentration ($m/2000$) in Benzol aufgenommen.

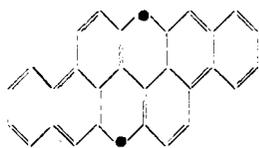


Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Anthanthrens in Alkohol, unter $\log \epsilon = 3.4$ in Benzol. Lage der Banden in Å: 4290, 4200, 4050, 3980, 3810, 3630; 3170; 3070, 2940, 2840; 2570; 2400; 2310. Lage der Banden in Benzol in Å: 4330, 4240, 4080, 4020, 3850, 3670, 3500; 3200; 3100, 2970, 2870.

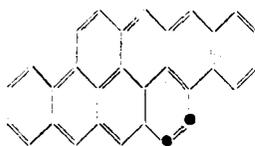
Die Bande bei 4290 Å mit den folgenden Teilbanden bei 4050, 3810, 3630 und 3500 Å sind, wie bereits erwähnt, der *anthant*-Form zuzuordnen. In den dazwischenliegenden Banden bei 4200, 3980 Å, die in alkohol. Lösung deutlicher herauskommen, scheint sich eine Überlagerung durch $o\alpha$ -Banden anzudeuten. Deren erste erhält in guter Übereinstimmung damit im Verhältnis zur $o\beta$ -Bande bei 3070 Å (Rydberg-Nenner 4) den Rydberg-Nenner 2.976 statt 3 berechnet. Aus der letzteren Bande errechnet sich nach $K_o = \sqrt{R_{o\beta} \times \lambda}$, worin $R_{o\beta} = 3244000 \text{ cm}^{-1}$ für alkohol. Lösungen, die Ordnungszahl für die bereits früher²⁾ betrachtete *o*-Form Ib zu 9.980 statt nach der Voraussage zu 10.

In den Banden bei 3170, 2570 und 2310 Å scheinen sich höhere Elektronenübergänge der *anthant*-Form anzudeuten, doch sind sie nicht klar genug ausgeprägt, um von solchen der *o*-Form sicher unterschieden zu werden.

2,3,8,9-Dibenz-anthanthren.



II a.

anthant-Form.

II b.

o-Form.

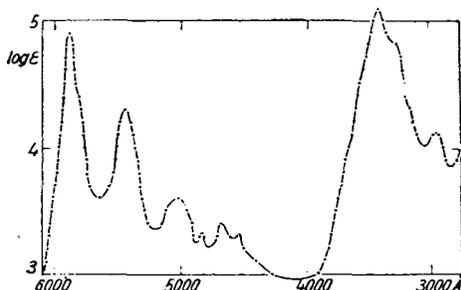
2,3, 8,9-Dibenz-anthanthren wurde mittels der Zinkstaubschmelze⁵⁾ aus 2,3,8,9-Dibenz-anthanthren-chinon-(1,7)⁶⁾ in der üblichen Ausführung dargestellt. Etwa bei zu hoher Temperatur gebildete Hydroderivate werden durch Sublimieren mit Kupferbronze im Vak. von 1 mm im CO₂-Strom bei etwa 340° dehydriert.

2,3,8,9-Dibenz-anthanthren krystallisiert aus Xylol in schönen blauen Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann grün lösen und bei 382—390° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung schmelzen. Die violett-roten Lösungen in Benzol oder Xylol zeigen eine prächtig rote Fluoreszenz. Sie werden in Gegenwart von Sauerstoff im Licht bald entfärbt.

4.622 mg Sbst.: 16.160 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₃₀H₁₈ (376.43). Ber. C 95.71, H 4.29. Gef. C 95.41, H 4.21.

Das vollständige Absorptionsspektrum des 2,3,8,9-Dibenz-anthanthrens in Abbild. 3 besteht aus der bereits der *anthant*-Form zugeordneten Bande bei 5890 Å mit den dazugehörigen Teilbanden bei 5450 und 5020 Å. Ferner bemerkt man die intensive *o*β-Bande bei 3450 Å. Aus ihr berechnet sich



Abbild. 3. Absorptionsspektrum des 2,3,8,9-Dibenz-anthanthrens in Benzol. Lage der Banden in Å: 5890, 5450, 5020; 4840, 4680, 4530; 3450; 2980.

für die *o*-Form IIb die Ordnungszahl 10.527 nach der beim Anthanthren angegebenen Gleichung. Nur muß hier für die Benzol-Lösung $R_{0\beta} = 3212000$ verwendet werden. Dieser Wert liegt um 1% niedriger als der für alkohol. Lösungen. Die Ordnungszahl 10.527 ist um 0.547 KE (Ordnungszahleneinheiten) größer als die Ordnungszahl der *o*-Form des Anthanthrens. Von dieser Differenz entfallen 0.5 KE auf einen linear an die *o*-Form des Anthanthrens angefügten Benzolring, somit bleibt für den hinsichtlich der *o*-Form angularen Ring in der 2,3-Stellung ein Zuwachs von 0.047 KE. Er entspricht etwa den bei *o*-Formen in der Pentaphenreihe beobachteten Zunahmen für einen angularen Ring⁷⁾.

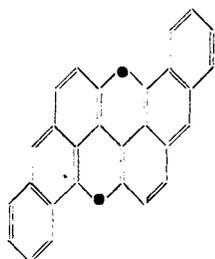
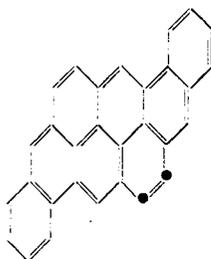
Die wenig ausgeprägten Banden bei 4840, 4680 und 4530 Å lassen sich als überlagerte *o*α-Banden erkennen. Die letzte Bande bei 2980 Å rührt wahrscheinlich von einer *o*-Form zweiter Ordnung (*o*'β-Bande)⁷⁾ her. Etwas genaueres läßt sich darüber noch nicht sagen.

⁵⁾ E. Clar, B. **72**, 1645 [1939].

⁶⁾ H. Vollman, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, A. **531**, 64, 147 [1937].

⁷⁾ E. Clar, B. **73**, 604 [1940].

1,2,7,8-Dibenz-anthanthren (Pyranthren).

IIIa.
anthant-Form.IIIb.
o-Form.

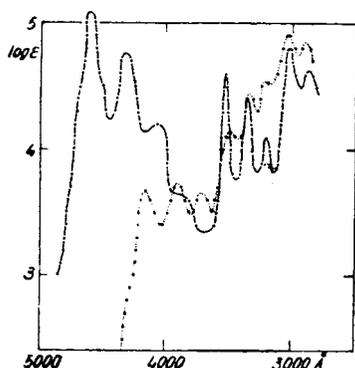
Bei der Zinkstaubschmelze des Pyranthrone ist eine Temperatur über 300° und eine zu lange Dauer der Reduktion zu vermeiden, sonst bildet sich statt 1,2,7,8-Dibenz-anthanthren sein Tetrahydro-Derivat (s. u.), das sich allerdings leicht durch Sublimation mit Kupferbronze im Vak. dehydrieren läßt.

1,2,7,8-Dibenz-anthanthren (Pyranthren) kristallisiert aus Xylol oder sublimiert in Übereinstimmung mit R. Scholl und K. Meyer⁸⁾, die diesen Kohlenwasserstoff auf umständlicherem Wege gewannen, in rotbraunen Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure blau lösen. Der Schmelzpunkt, den R. Scholl und K. Meyer nicht angeben, liegt bei $372-373^{\circ}$.

20.96 mg Subst. : 73.63 mg CO_2 , 8.16 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ (376.43). Ber. C 95.71, H 4.29. Gef. C 95.86, H 4.36.

Das in Abbild. 4 dargestellte Absorptionsspektrum des 1,2,7,8-Dibenz-anthanthrens zeigt im Sichtbaren 4 Banden, die der *anthant*-Form IIIa zugehören. Aus der ersten Bande berechnet sich die Ordnungszahl in der *anthant*-Reihe zu $K_{\text{anthant}} = 6.198$. Man sieht, daß die beiden hinsichtlich



Abbild. 4. Absorptionsspektrum des 1,2,7,8-Dibenz-anthanthrens in Benzol. (---)

Lage der Banden in Å: 4620, 4340, 4075, 3860; 3540, 3370, 3205; 3040, 2880.

Absorptionsspektrum des 1,2,7,8-Dibenz-tetrahydroanthanthrens in Benzol. (.....)

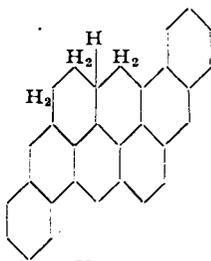
Lage der Banden in Å: 4170, 3920, 3715; 3505, 3340, 3210; 3040, 2900.

⁸⁾ B. 67, 1233 [1934].

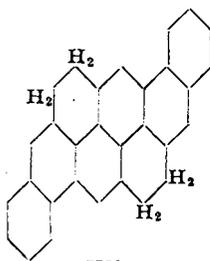
der *anthant*-Form angularen Kerne in 1.2,7.8-Stellung ähnlich wie in der Pyrenreihe⁹⁾ nur einen geringen Anellierungseffekt haben. Er beträgt je Benzolkern somit 0.099 KE.

Sodann kann man weiter im Ultraviolett eine $\alpha\beta$ -Absorption der *o*-Form IIIb feststellen. Die dazugehörige $\alpha\beta$ -Bande ist wegen der geringeren Symmetrie der *o*-Form aufgespalten¹⁰⁾ zu den Banden bei 3540 und 3370 Å, denen möglicherweise noch die dritte Bande bei 3205 Å zuzuzählen ist. Das Mittel aus den ersten beiden Banden liegt bei 3450 Å und entspricht damit genau der $\alpha\beta$ -Bande beim 2.3,8.9-Dibenz-anthanthren. Somit errechnet sich für 1.2,7.8-Dibenz-anthanthren auch dieselbe Ordnungszahl in der *o*-Reihe von 10.527, wovon wiederum 0.5 KE auf einen zur *o*-Form linearen Ring in 1.2-Stellung und 0.047 KE auf den angularen Ring in 7.8-Stellung entfallen. Das Ergebnis ist also dasselbe, nur daß die anellierten Ringe hier eine andere Stellung einnehmen. Man kann demnach die *o*-Formen von 1.2,7.8- und 2.3,8.9-Dibenz-anthanthren als „isotop“ bezeichnen¹⁰⁾. Würde man bei der Berechnung die Bande bei 3205 Å hinzuzählen, so erhielte man die etwas zu niedrige Ordnungszahl von 10.407. Diese Bande ist also offenbar wie die folgenden bei 3040 und 2880 Å höheren Elektronenübergängen zuzuordnen.

1.2, 7.8-Dibenz-tetrahydroanthanthren.



IV a.



IV b.

Dieser Kohlenwasserstoff wird an Stelle von 1.2,7.8-Dibenz-anthanthren erhalten, wenn man die Temperatur bei der Zinkstaubschmelze bis auf 330⁰ steigen läßt und sie bis auf 20 Min. ausdehnt. Er krystallisiert oder sublimiert im Vak. von 1 mm im CO₂-Strom bei etwa 300⁰ in blaß grüngelben, rhombischen Plättchen, die bei 310—320⁰ schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure blau lösen.

20.24 mg Sbst.: 70.03 mg CO₂, 10.07 mg H₂O.

C₃₀H₂₀ (380.46). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.42, H 5.57.

Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 4 wiedergegeben. Die Kurve ist etwas verschwommen und läßt den Gedanken an ein Gemisch zweier Isomerer, vielleicht IVa und IVb, aufkommen, wofür auch der unscharfe Schmelzpunkt spricht. Die ersten drei Banden bei 4170, 3920 und 3715 Å, die ihrer Form nach *p*-Banden sind, könnten dem Anthracenderivat IVa zugehören, während die weitere Absorption durch das Picenderivat IVb überlagert würde. Etwas Genaueres läßt sich wegen des Fehlens der Vergleichsmöglichkeit des Einflusses cyclischer Methylengruppen in verschiedener Bindung nicht sagen.

⁹⁾ E. Clar, B. 69, 1671 [1936].

¹⁰⁾ E. Clar, B. 73, 84 [1940].