

das Filtrat in etwa 100 ccm Eiswasser eingerührt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wurde die wäbr. Lösung von wenig ausgefallenem Sirup abgegossen und dreimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit Hydrogencarbonatlösung bis zur Entfernung der Säure, anschließend mit Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingengt. Dieser wurde in wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung im Exsiccator oder an der Luft eingedunstet. Beim Reiben beginnt die Krystallisation der Tetraacetylribose. Umkrystallisiert wurde aus 50-proz. Alkohol (3 g aus 4 ccm). Schmp. 56°; Ausb. 0.5—0.7 g.

$C_{12}H_{18}O_9$ (318.3) Gef. C 49.21 H 5.77 $COCH_3$ 54.03 Ber. C 49.05 H 5.70 $COCH_3$ 54.07.

$[\alpha]_D^{20}$: -3.6° (in absol. Methanol); die Drehung für 1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose beträgt $[\alpha]_D^{20}$: -55.0° (in absol. Methanol).

Die Entacetylierung beider Tetraacetylribosen wurde polarimetrisch in einem 1-dm-Rohr verfolgt, das durch Eiswasser (Glasmantel) gekühlt wurde. Die Tetraacetylribosen wurden in kaltem Methanol gelöst, 0.1 ccm einer kalten n_{10} Natriummethylatlösung zugegeben, in das Polarisationsrohr eingefüllt und sofort abgelesen³).

1.2.3.5-Tetraacetyl-ribose

1. Ablesung: $[\alpha]_D^{20}$: $-0.05^\circ \times 2.106/0.0568 \times 1 \times 0.789 = -2.4^\circ$
 Endablesung (nach 10 Min.): $[\alpha]_D^{20}$: $-0.24^\circ \times 2.106/0.0268 \times 1 \times 0.789 = -23.9^\circ$.

1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose

1. Ablesung: $[\alpha]_D^{20}$: $-0.41^\circ \times 2.961/0.0522 \times 1 \times 0.789 = -29.5^\circ$
 Endablesung (nach 5 Min.): $[\alpha]_D^{20}$: $-0.15^\circ \times 2.961/0.0246 \times 1 \times 0.789 = -22.9^\circ$.

Im Falle der 1.2.3.4-Tetraacetyl-ribose zeigt der Wert der 1. Ablesung (-29.5°) gegenüber dem Ausgangswert (-55.0°), daß die Entacetylierung in der kurzen Zeit bis zur 1. Ablesung (etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Min.) bereits weit fortgeschritten ist.

9. Erich Clar: Das Kondensationsprinzip, ein einfaches neues Prinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLII. Mitteilung).

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A. G.]

(Eingegangen am 30. Mai 1947.)

Die neuen Kohlenwasserstoffe Terrylen und Quaterrylen aus der Reihe der Poly-,rylene“, bestehend aus 3 bzw. 4 *peri*-kondensierten Naphthalin-Systemen werden synthetisiert und beschrieben. Es werden ferner die einfachen Beziehungen (das Kondensationsprinzip) zwischen den Absorptionsspektren der Polyphenyle, der Polyrylene (zusammengesetzt aus *peri*-kondensierten Naphthalin-Systemen) und der Polyanthene (zusammengesetzt aus *peri*-kondensierten Anthracen-Systemen) aufgezeigt.

Vor neun Jahren wurde das Anellierungsprinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe¹⁾ beschrieben. Seither wurde es zur Erforschung der Feinstruktur der Aromaten in zahlreichen Fällen unter Verwendung fast des gesamten vorliegenden experimentellen Materials herangezogen²⁾. Nicht einbezogen wurden bisher die Kohlenwasserstoffe der Perylenreihe. Ihre nähere Untersuchung führte zur Auffindung eines neuen Bauprinzips, welches

³⁾ Bei den beiden Endablesungen sind die Einwaagen auf die freie Ribose umgerechnet.

¹⁾ E. Clar, B. 69, 607 [1936].

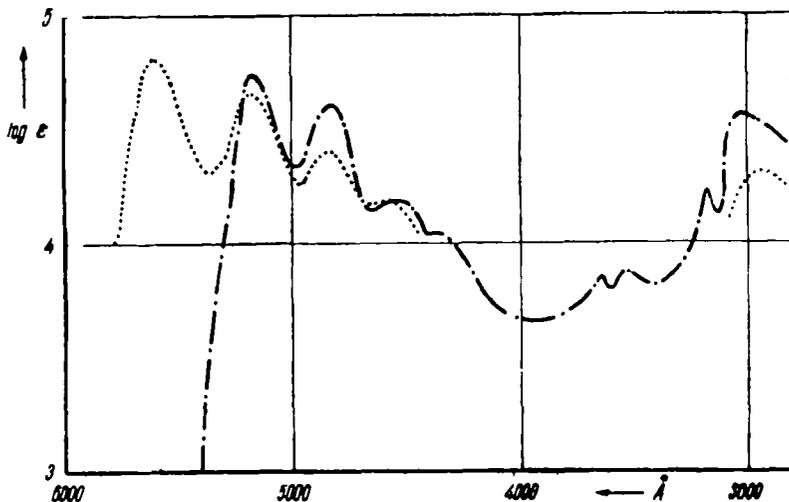
²⁾ Zusammenfassende Darstellung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag J. Springer, Berlin 1941, S. 20.

das Anellierungsprinzip aufs beste bestätigt und harmonisch ergänzt. Darüber hinaus wurden neue Einblicke in die Bindungsverhältnisse bei kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen gewonnen.

Schon seit mehreren Jahren lag es im Plan meiner Arbeiten, einen Kohlenwasserstoff aus 3 *peri*-kondensierten Naphthalinresten (s. Tafel 1, S. 56, 7, III) auf eindeutigen Wegen zu synthetisieren, um ihn mit Naphthalin und Perylen (7, II) zu vergleichen. Nach den Angaben des Schrifttums ist dieser Kohlenwasserstoff bereits von K. Dzięwónski³⁾ durch Pyrolyse von Acenaphthen erhalten worden. Er existiert danach in 2 Formen, von denen die violette, mit Rhodacen bezeichnete beim Erhitzen in das stabilere Chalkacen übergeht. Beide Formen sollen im Verhältnis der Bindungs- oder Elektronenisomerie zueinander stehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde Perylen mit 1-Brom-naphthalin in einer Schmelze von Natriumchlorid-Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht und so in einfacher, durchsichtiger Synthese der Kohlenwasserstoff 7, III (s. Tafel 1) gewonnen, der in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der Polyphenyle mit Terrylen bezeichnet sei.

Terrylen ist in seinen chemischen Eigenschaften sowie in seinem Absorptionsspektrum sowohl vom Rhodacen als auch vom Chalkacen völlig verschieden⁴⁾. Es wird demnächst gezeigt werden, daß diesen beiden Verbindungen eine andere Konstitution zukommen muß.



Abbild. 1.

Absorptionsspektrum des Terrylens in Benzol (---). Lage der Banden in Å: 5160, 4830, 4530; 3650, 3520; 3180; 3010.

Absorptionsspektrum des 3.11(?) -Dibrom-terrylens (.....). Lage der Banden in Å: 5600, 5170, 4820; 2950.

Bei der Darstellung des Terrylens aus Perylen und 1-Brom-naphthalin in einer Schmelze von Natriumchlorid-Aluminiumchlorid macht sich trotz des nach der Bildungsgleichung

³⁾ B. 58, 2173 [1920].

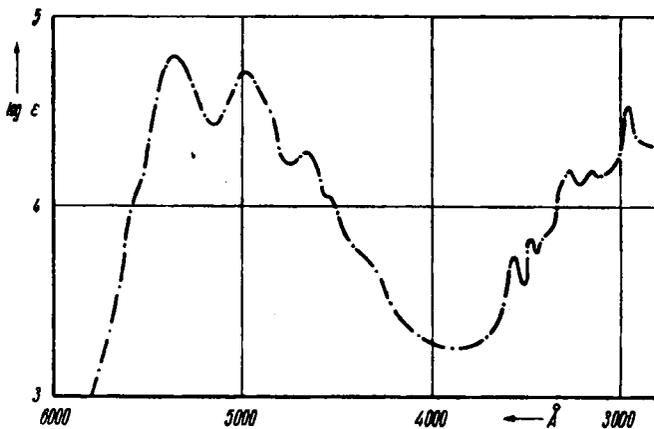
⁴⁾ Für die freundliche Überlassung von Proben der Kohlenwasserstoffe bin ich Hrn. K. Dzięwónski zu Dank verpflichtet.

vorhandenen Wasserstoff-Überschusses ein bromhaltiges Terrylen sehr störend bemerkbar, das wir nach anfänglich mühsamen Krystallisationen schließlich leicht dadurch entfernen konnten, daß wir das Gemisch in siedendem Xylol solange mit feinverteiltem Natrium erhitzten, bis die erste sehr auffällige Absorptionsbande des Bromterrylens bei der Betrachtung einer Probe im Spektroskop verschwunden war.

Obwohl die Menge dieser Bromverbindung zur vollständigen Analyse nicht ausreichte, glauben wir auf Grund der geringen Löslichkeit und des hohen Schmelzpunktes, daß es sich um das symmetrische 3.11-Dibrom-terrylen handelte. Sein Absorptionsspektrum ist neben dem des Terrylens in Abbild. 1 wiedergegeben. Es ist dem des Terrylens sehr ähnlich, nur beträchtlich nach Rot verschoben.

Weiterhin gelang es auch, ein höheres Naphthologes in der Reihe der Rylene, wie die aus Naphthalinresten durch *peri*-Kondensation aufgebauten Kohlenwasserstoffe bezeichnet seien, darzustellen. Durch Einwirkung von 1 Atom Brom auf 1 Mol. Perylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol, sowie durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Perylen gleichfalls bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol konnte eine *peri*-Verknüpfung zweier Perylenreste bewirkt und so der dem Terrylen folgende Kohlenwasserstoff 7, IV, das Quaterrylen, gewonnen werden. Diese Bildungsweise entspricht der des Dibenzperylens aus Phenanthren⁵⁾.

Das Absorptionsspektrum des Quaterrylens ist in Abbild. 2 wiedergegeben.



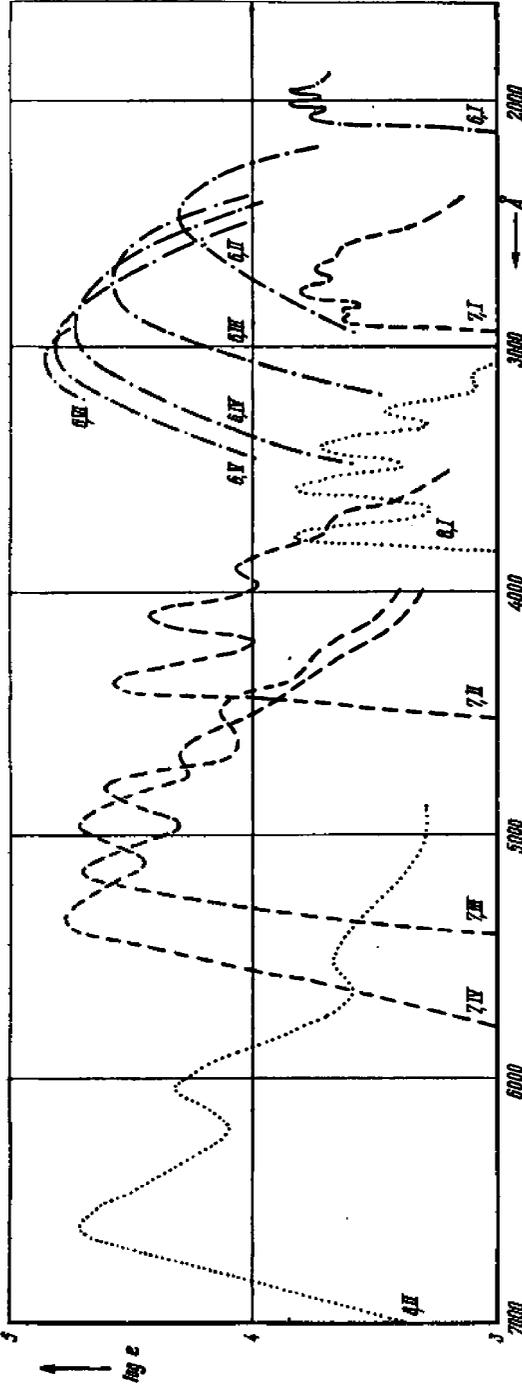
Abbild. 2.

Absorptionsspektrum des Quaterrylens in Benzol. Lage der Banden in Å: 5370, 4980, 4660; 3570, 3480; 3280, 3170; 2970.

Vergleicht man nun die *p*-Banden⁶⁾ in den Absorptionsspektren von Naphthalin (7, I), Perylen (7, II), Terrylen (7, III) und Quaterrylen (7, IV; Abbild. 3: ---), so ergibt sich ein völlig anderes Bild als bei den Acenen: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Hexacen und Heptacen¹⁾. Während im letzt-

⁵⁾ E. Clar, B. 65, 846 [1932].

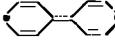
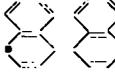
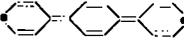
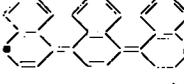
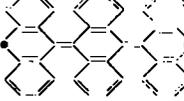
⁶⁾ Mit *para*-Banden werden in dieser Arbeit auch jene Banden bezeichnet, die von den weiter entfernten, durch Punkte bezeichneten C-Atomen bzw. den zwischen diesen befindlichen Bindungen herrühren.



Abbild. 3. Absorptionsspektren der *p*-Formen von Benzol und den Polyphenylen: --- Lage der Banden in Å: Benzol (6, I): 2068, 2034, 1978, in Pentan (nach V. Henri, Journ. Phys. Rad. 3, 180 [1922]); Diphenyl (6, II): 2460; Terphenyl (6, III): 2760; Quaterphenyl (6, IV): 2920; Quiniquiphenyl (6, V): 3010; Sexiphenyl (6, VI): 3080 (nach A. E. Gillam und D. H. Hey, Journ. chem. Soc. London 1939, 1170).

Absorptionsspektren der *p*-Formen von Naphthalin und den Polyrylenen: - - - - - Lage der Banden in Å: Naphthalin (7, I): 2890, 2846 (in Benzol), 2750 (in Alkohol, kor. für Benzol 2770 Å), 2660, 2670 (in Alkohol); Perylen (7, II): 4390, 4110, 3900 (in Benzol); Terrylen (7, III): 5160, 4830, 4530 (in Benzol); Quaterrylen (7, IV): 5370, 4980, 4660 (in Benzol).
 Absorptionsspektren der *p*-Formen der Anthene (in Benzol): ····· Anthracen (8, I): 3878, 3680, 3418, 3260 Å; Bisanthenen (*meso*-Naphtho-dianthren) (8, II): 6625, 6030, 5560 Å.

Tafel I. Polyphenyle, Polyrylene und Polyanthene.

Polyphenyle				Polyrylene			Polyanthene				
Ordnungszahl	Formel	Absorption der 1. Bande in cm^{-1}	Differenz	Ordnungszahl	Formel	Absorption der 1. Bande in cm^{-1}	Differenz	Ordnungszahl	Formel	Absorption der 1. Bande in cm^{-1}	Differenz
6, I.	 Benzol	Gef. 48356 (1) " 49160 (2) Ber. 49576	Gef. 8510 Ber. 8726	7, I.	 Naphthalin	Gef. 34840 (1) " 36100 (2) Ber. 36124	Gef. 13320 Ber. 13344	8, I.	 Anthracen	Gef. 26480	Gef. 11390
6, II.	 Diphenyl	Gef. 40650 Ber. 40650	Gef. 4420 Ber. 4364	7, II.	 Perylon	Gef. 22780 Ber. 22780	Gef. 3400 Ber. 3336	8, II.	 Bisanthracen	Gef. 15090	Ber. 1424
6, III.	 Terphenyl	Gef. 36230 Ber. 36286	Gef. 1980 Ber. 2182	7, III.	 Terrylen	Gef. 19380 Ber. 19444	Gef. 770 Ber. 834	8, III.	 Teranthracen	Ber. 13666	Ber. 178

6, IV.		Gef. 34250 Ber. 34104	Gef. 1030 Ber. 1091	7, IV.		Gef. 18610 Ber. 18610	8, IV.		Ber. 13488
6, n		Gef. 33220 Ber. 33013	Gef. 750 Ber. 545	7, ∞		Ber. 18332	8, ∞		Ber. 13473

Bemerkungen zur Reihe der

- 1) Polyphenyle: Die Messungen vom Diphenyl an beziehen sich auf Alkohol als Lösungsmittel. Der Wert für Quinquephenyl wurde aus der Versuchsreihe mit Chloroform als Lösungsmittel interpoliert. Die Übereinstimmung der beiden Reihen ist etwa gleich gut. Beim Benzol trifft der ber. Wert mit der 2. Bande bei 49164 cm^{-1} (in Hexan nach Henri) zusammen. Diese Bande entspricht dem Schwerpunkt der gesamten *p*-Absorption, der mit der diffusen Absorption der Polyphenyle verglichen werden muß.
- 2) Polyrylene: Der aus Perylen, Terrylen und Quaterrylen ber. Wert fällt beim Naphthalin auf die 2. Bande (in Alkohol bei 2750 Å, nach entspr. Korrektur in Benzol bei 2770 Å). Eine neue, besonders genaue Untersuchung der in Benzol eben noch beobachtbaren 1. Bande (in Benzol bei 2890 u. 2845 Å, in Alkohol bei 2850 Å) hat ergeben, daß sie aus zwei Banden besteht. Dies hängt offenbar mit der Änderung der Symmetrie-Verhältnisse beim Übergang vom Naphthalin zu den Polyrylenen zusammen, welche noch später zu behandeln sein wird.

Quaterphenyl

Quinquephenyl $n=5$

Sexiphenyl $n=6$

Polyphenyl $n=\infty$

genannten Falle die Quadratwurzeln der Wellenlänge der ersten Banden der *p*-Formen dieser Kohlenwasserstoffe proportional mit den Zahlen 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 sind, wird die Rotverschiebung bei den Rylönen immer geringer und konvergiert anscheinend gegen 0. Nimmt man hier die Differenzen der Frequenzen der ersten *p*-Banden, so kann man feststellen, daß diese von Glied zu Glied in der Kondensationsreihe der Polyrylene geviertelt werden. Man hat also eine konvergierende unendliche geometrische Reihe, aus der sich die Frequenz für das *n*-te Glied ν_n berechnet nach:

$$\nu_n = \nu_1 - d_1 \left(\frac{1 - q^n}{1 - q} \right), \quad (1)$$

worin ν_1 die Frequenz für das 1. Glied (Naphthalin), d_1 die Differenz der Frequenzen vom 1. zum 2. Glied bedeutet und q für die Polyrylene $\frac{1}{4}$ ist. Für das letzte Polyrylen des Kondensationsgrades $n = \infty$ ergibt sich danach:

$$\nu_\infty = \nu_1 - d_1 \left(\frac{1}{1 - q} \right) = \nu_1 - \frac{4}{3} d_1 = 18332 \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

Man sieht also, daß der Absorptionsbeginn für ein Polyrylen von unendlichem Kondensationsgrad noch mitten im sichtbaren Spektrum liegt. Eine Zusammenfassung sämtlicher Daten der Polyrylene befindet sich in der mittleren Spalte des Formelschemas (vergl. S. 56). Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist ausgezeichnet und überschreitet kaum die Fehlergrenze der Methode. Durch die Gleichung 1 für die geometrische Reihe läßt sich also die *p*-Absorption für alle Polyrylene aufs genaueste wiedergeben.

Ermutigt dadurch wurde nunmehr auch die Reihe der Polyphenyle genauer untersucht. Hier liegen bereits bis zum Sexiphenyl genaue Absorptionsspektren von A. E. Gillam und D. H. Hey⁷⁾ vor (Abbild. 3: ---). Die Frequenzen der Absorptionsmaxima lassen sich auch hier sehr genau durch die Gleichung 1 wiedergeben, nur ist q hier $\frac{1}{2}$. Für ein Polyphenyl des Kondensationsgrades $n = \infty$ errechnet sich dann

$$\nu_\infty = \nu_1 - 2d_1 = 31924 \text{ cm}^{-1}.$$

Das Maximum der Absorption dieses Endgliedes der Polyphenyle liegt demnach noch im Ultraviolett. Eine übersichtliche Darstellung befindet sich in der 1. Spalte des Formelschemas. Die Fehlergrenzen der Methode werden auch hier nicht überschritten.

Es lag nun auf der Hand, die gewonnenen Erkenntnisse auch auf die Reihe der aus *peri*-kondensierten Anthracenresten bestehenden Kohlenwasserstoffe (3. Spalte des Formelschemas) anzuwenden. Leider sind in dieser Reihe der als Polyanthene⁸⁾ zu bezeichnenden Aromaten nur die ersten beiden Glieder, das Anthracen und das *meso*-Naphthodianthren, einfacher Bisanthen,

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1939, 1170.

⁸⁾ Die Bezeichnung Anthrene ist bereits für die Benzologen des Benzanthrens vorweggenommen, z. B. Naphthoanthren.

bekannt (die p -Banden der Absorptionsspektren s. Abbild. 3:). Somit kann auch nur eine Differenz ermittelt werden. Nun ist aber aus den Werten für q in Gleichung 1, welches für die Polyphenyle $\frac{1}{2}$ und für die Polyrylene $\frac{1}{4}$ ist, anzunehmen, daß q für die Polyanthene $\frac{1}{8}$ sein würde. Damit würde sich für ein Polyanthen $n = \infty$ berechnen

$$\nu_{\infty} = \nu_1 - \frac{8}{7} d = 13473 \text{ cm}^{-1}.$$

Die p -Absorption für das Endglied der Polyanthene, das dem Graphit schon sehr nahe steht, liegt demnach noch im sichtbaren Rot, was bemerkenswert erscheint, wenn man bedenkt, daß Heptacen bereits im Ultrarot absorbiert⁹⁾.

Es gibt noch eine Möglichkeit der Kontrolle für die Richtigkeit der Voraussetzung, daß q für die Polyanthene $\frac{1}{8}$ ist. Man kann nämlich durch Verdoppelung der 1. Differenz d_1 bei den Polyphenylen, durch Vervierfachung dieses Wertes bei den Polyrylenen und Verachtfachung bei den Polyanthenen die zu den 0-ten Gliedern dieser drei Reihen führenden Differenzen d_0 berechnen. Addiert man nun diese Differenzen zu den Frequenzen ν_1 von Benzol, Naphthalin und Anthracen, so erhält man die Frequenzen ν_0 der entsprechenden Kohlenwasserstoffe des 0-ten Kondensationsgrades. Dabei kann man überraschenderweise feststellen, daß diese Frequenzen sehr genau proportional sind mit den Quadraten der ganzen Zahlen 6, 7, 8. Das Kondensationsprinzip führt also auf ganz unabhängigem Wege zu denselben Ordnungszahlen wie das Anellierungsverfahren. Die Ordnungszahlen K berechnen sich so nach:

$$K = \sqrt{R_p} \cdot \lambda = \sqrt{R_p / \nu_1}$$

Anellierungsverfahren (R_p , die
Konstante der p -Reihe ist
1 712 800 cm^{-1})

$$K = \sqrt{R_k} \cdot \nu_0$$

Kondensationsverfahren (R_k , die
Konstante der Kondensationsreihen
ist 1829.9 cm^{-1}).

Während nach dem Anellierungsverfahren die Ordnungszahlen den Wurzeln aus den Frequenzen der Acene (1. Glieder) umgekehrt proportional sind, besteht nach dem Kondensationsverfahren direkte Proportionalität mit den Wurzeln der Frequenzen der 0-ten Glieder.

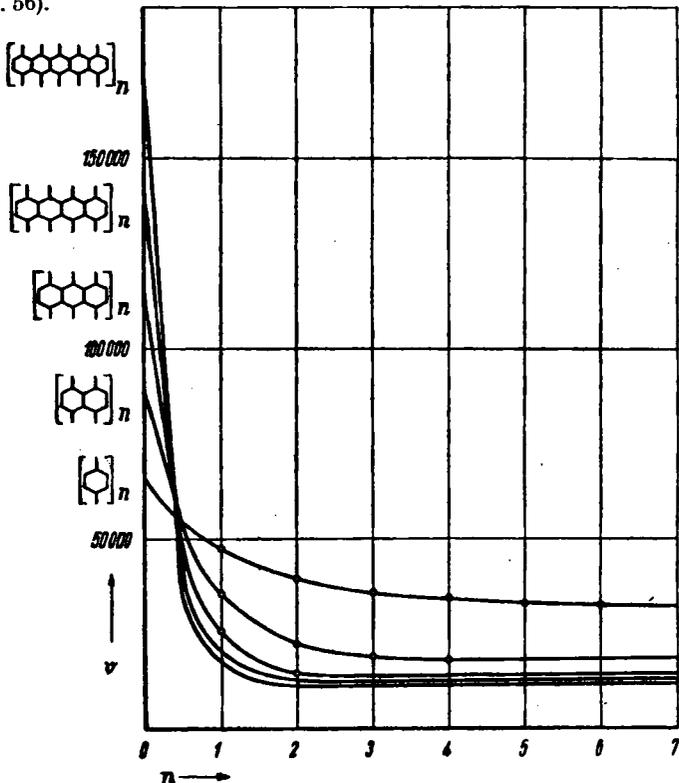
Da sich das 0-te Glied der Anthene völlig in die Reihe einfügt, ergibt sich daraus die Richtigkeit für die Voraussetzung, daß der Quotient $q = \frac{1}{8}$ ist. Man muß nun ferner schließen, daß q auch bei weiterer Anellierung zum Tetracen, Pentacen usw. jedesmal halbiert wird. Der Quotient läßt sich also in Potenzen von $\frac{1}{2}$ darstellen nach: $q = (\frac{1}{2})^m$, worin m die Zahl der kondensierten Benzolkern in den 1. Gliedern der Kondensationsreihen bedeutet. So kann man also die p -Absorption eines beliebigen Kohlenwasserstoffes vom Benzol an bis zu einem Kohlenwasserstoff mit unendlich vielen linear kondensierten Benzolkernen nach dem Anellierungsverfahren und von diesen 1. Gliedern ausgehend nach dem Kondensationsprinzip die p -Absorption der weiteren *peri*- und *para*-kondensierten Kohlenwasserstoffe bis zum Graphit berechnen und ihr chemisches Verhalten voraussagen. Die Ergebnisse sind bis zur 5. Reihe (Ordnungszahlen 6—10) in der folgenden Tafel 2 wiedergegeben und in der Abbild. 4 graphisch dargestellt.

⁹⁾ E. CLAR, B. 75, 1330 [1942].

Tafel 2. Zusammenstellung der Ordnungszahlen der Frequenzen der 0., 1. und ∞ -ten Glieder der Kondensationsreihen und der entsprechenden Differenzen.

Ordnungszahl der Reihe K_p	1. p -Bande d. 0. Glied. ν_0	Ordnungszahl aus ν_0 gef.	1. p -Bande d. 1. Glied. ν gef.	$d_0 = \nu_0 - \nu_1$	1. p -Bande d. Endgliedes ν_∞ endonuclearer Bindungsanteil	$\nu_1 - \nu_\infty$ exonuclearer Bindungsanteil
6	65809	5.997	48356 (1*) 49160 (2)	17453	31924	17236 = 2 d_1
7	89476	6.993	36100	53376	18332	17768 = $\frac{4}{3} d_1$
8	117600	8.017	26480	91120	13473	13017 = $\frac{8}{7} d_1$
9	148200 ber.	9.- ber.	21120	127080	12648	8473 = $\frac{16}{15} d_1$
10	182990 ber.	10.- ber.	17380	165610	12038	5342 = $\frac{32}{31} d_1$

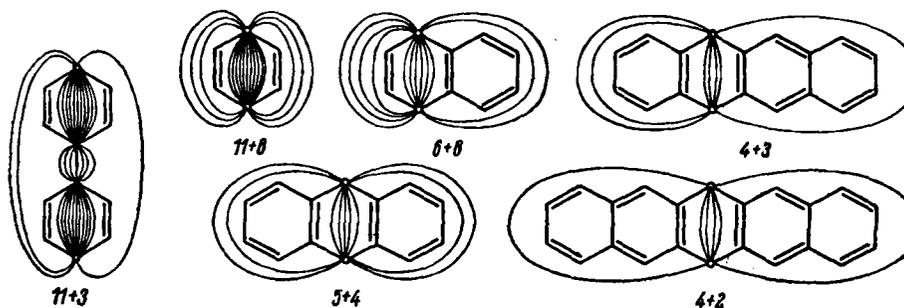
*) Zur Berechnung von d_0 wurde beim Benzol wegen des besseren Vergleiches der Reihen untereinander die 1. p -Bande genommen, für $\nu_1 - \nu_\infty$ jedoch wegen des Vergleiches in der Reihe der mehr diffus absorbierenden Polyphenyle die dem Absorptionsschwerpunkt mehr entsprechende 2. Bande. Vergl. auch die Bemerkungen zum Formelschema (Tafel 1, S. 56).



Abbild. 4. Kondensationszahl n , aufgetragen gegen die Frequenz der 1. p -Bande des Absorptionsspektrums.

Aus der Entwicklung der Anellierungs- und Kondensationsreihen ergibt sich noch die Möglichkeit, ein anderes Problem quantitativ zu behandeln, über das bisher nur Vermutungen angestellt werden konnten. Es ist dies das Wesen der Bindungen über größere Entfernungen innerhalb eines Moleküls. Aus der endlichen Absorption ν_{∞} der Endglieder der konvergierenden Reihen ergibt sich, daß die Bindung zwischen den mit Punkten gekennzeichneten C-Atomen einen mit zunehmender Entfernung nicht veränderlichen Anteil (ν_{∞}) enthalten muß. Somit bleiben für den variablen Anteil der Bindung nur die sich halbierenden, viertelnden, achtelnden usw. Differenzen (d), die schließlich bei unendlicher Entfernung der C-Atome in den Endgliedern 0 werden. Nun kann man sich die Unterbringung dieser beiden Anteile so vorstellen, daß sich der unveränderliche Bindungsanteil im Inneren der Ringe flankiert und abgeschirmt durch die Doppelbindungen, der variable Anteil außerhalb des Bindungssystems befindet. Der erste sei daher als endonuclearer Bindungsanteil ν_{∞} und der letztere als exonuclearer Bindungsanteil ($\nu_1 - \nu_{\infty}$) bezeichnet.

Man kann sich die Verhältnisse in einer dem Organiker geläufigeren Weise veranschaulichen, wenn man an Stelle der molekularen Eigenfunktionen der Quantenmechanik Valenzlinien benützt, wie sie von H. Kauffmann¹⁰⁾ vor längerer Zeit verwendet worden sind, allerdings mit der Einschränkung, daß sie sich nur in der Ringebene der Moleküle befinden sollen.



Jede Valenzlinie soll eine Bindungsenergie von rund 3000 cm^{-1} darstellen. Dann hat man nach den Daten der obigen Tafel für die Dewar-Form des Benzols 11 Valenzlinien für den endonuclearen und 6 Valenzlinien für den exonuclearen Bindungsanteil. Bei der Anellierung zum Naphthalin bleibt der exonucleare Anteil ungefähr unverändert, während der endonucleare sich auf 6 Valenzlinien vermindert. Im Anthracen sind 5 endonucleare und 4 exonucleare Valenzlinien, beim Tetracen sind es 4 und 3 und beim Pentacen 4 und 2. Der Anellierungseffekt ist demnach gekennzeichnet durch eine stetige Abnahme der endonuclearen und eine mehr sprunghafte Abnahme der exonuclearen Valenzlinien, wodurch im letzteren Fall in überraschend einfacher Weise die alternierende Zerstörung der Symmetrie (Benzol \rightarrow Naphthalin, Anthracen \rightarrow Tetracen) und ihre Wiederherstellung (Naphthalin \rightarrow Anthracen, Tetracen \rightarrow Pentacen) bei der linearen Anellierung zum Ausdruck kommt. Man hat so den Eindruck, daß die äußeren Valenzlinien in beiden Anellierungsrichtungen abwechselnd abgedrängt und infolge der sich vergrößernden Entfernung vermindert werden.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse beim Übergang von Benzol zu den Polyphenylen. Hierbei müssen im Kerninnern bis zum Endglied 11 Valenzlinien erhalten bleiben, während die Zahl der exonuclearen Valenzlinien von Glied zu Glied halbiert wird. So sind

¹⁰⁾ Valenzlehre, Verlag Encke, Stuttgart 1911.

es beim Diphenyl nur noch 3. Die beim Benzol vorhandenen 6 exonuclearen Doppelbindungen haben beim Diphenyl Gelegenheit, sich zwischen den beiden Kernen zu kompensieren und verleihen der dort vorhandenen Einfachbindung einen gewissen Doppelbindungscharakter, wie er sich durch die festgestellte Verminderung der C-C-Entfernung tatsächlich zu erkennen gibt.

Diese Darstellungsweise läßt sich natürlich auch auf die Polyrylene und Polyanthene übertragen und man sieht weiter, daß diese bei der linearen Anellierung wiederum den Anellierungseffekt zeigen müssen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die im Anellierungs- und Kondensationsprinzip zusammengefaßten Tatsachen sich leicht mit Hilfe der klassischen Formeln, wie sie uns von Kekulé und seiner Schule gegeben wurden, darstellen und veranschaulichen lassen, deren Ausdrucksvermögen anscheinend noch lange nicht erschöpft ist.

Darstellung der Präparate.

(Mitbearbeitet von R. Sandke.)

Terrylen: 5 g Perylen und 4 g 1-Brom-naphthalin werden innig verrieben und teilweise in eine 130° warme Schmelze von 6 g Natriumchlorid und 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nachdem man noch $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt hat, wird die Schmelze in verd. Salzsäure gegeben, aufgekocht, abgesaugt und gründlich mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wird mehrmals mit siedendem Xylol ausgezogen und nach dem Einengen zur Krystallisation gebracht. Dann wird i.Vak. im Kohlendioxyd-Strom bei 1 Torr sublimiert. Aus dem Sublimat läßt sich das schwerer lösliche Dibromterrylen durch mehrfaches Umlösen aus Xylol rein erhalten. Es bildet dunkelviolett glänzende Blättchen, die bei 447—450° (evak. Röhrechen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann blau lösen.

Zur Reindarstellung des Terrylens wird das Sublimat in siedendem Xylol solange mit fein verteiltem Natrium gekocht, bis die Bande des Brom-Derivates bei 5600 Å im Spektroskop nicht mehr zu sehen ist. Man krystallisiert noch mehrmals aus Xylol und erhält braune Blättchen, die bei 384—386° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure violett lösen. Beim Eingießen in Wasser entsteht ein orangebrauner Niederschlag, der eine grüne Küpe gibt. Die orangefarbene Lösung in Xylol zeigt eine stark gelbgrüne Fluorescenz. Mit Pikrinsäure bildet sich ein braunes seidiges Pikrat vom Schmp. 270° (Zers.), nach Sintern bei 250°. In siedendem Nitrobenzol mit Maleinsäureanhydrid erhitzt, reagiert es ähnlich wie Perylen unter Bildung einer bräunlichen Dicarbonsäure, über die noch zu berichten sein wird.

$C_{30}H_{18}$ (376.4) Ber. C 95.71 H 4.29 Gef. C 96.04 H 4.37.

Quaterrylen: 2.5 g Perylen werden in 50 ccm Benzol suspendiert und mit 3 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter gutem Rühren läßt man allmählich 1 g Brom in 20 ccm Benzol zulaufen und kocht $\frac{1}{4}$ Stde. Man zerlegt mit verd. Salzsäure, wobei das Quaterrylen sofort als orangebrauner Niederschlag ausfällt, den man zur weiteren Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Leuchtend kupferrote Blättchen, die bei 483° (evak. Röhrechen, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann violett lösen. Die orangefarbene Lösung in Xylol zeigt eine stark gelbe Fluorescenz.

Die Darstellung des Quaterrylens gelingt auch, wenn man an Stelle von Brom 5 g Zinntetrachlorid verwendet. Der Kohlenwasserstoff ist aber dann bei gleichem Schmelzpunkt nicht ganz so schön in Krystallform und Farbe.

$C_{40}H_{20}$ (500.6) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.86 H 4.49.

Bisanthen (*meso*-Naphtho-dianthren) wurde auf die übliche Weise nach der Zinkstaubschmelze¹¹⁾ dargestellt und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem im Schrifttum beschriebenen Kohlenwasserstoff überein¹²⁾. Daneben wurde aber auch bisweilen ein

¹¹⁾ E. Clar, B. 72, 1645 [1939].

¹²⁾ R. Scholl u. K. Meyer, B. 67, 1237 [1934]; H. Brockmann, F. Pohl, K. Maier u. M. N. Haschad, A. 553, 14 [1942].

Hydro-Derivat erhalten, das nach den H-Werten der Analyse ein Tetrahydrobisanthren sein könnte. Es krystallisiert aus Xylol in gelben Blättchen, die i. Vak. von 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimierbar sind, bei 383° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann violett lösen. Beim Sublimieren über Kupfer i. Vak. ist der Kohlenwasserstoff zu Bisanthren dehydrierbar. Sein Absorptionsspektrum wird in anderem Zusammenhang wiedergegeben werden.

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.19 H 5.23.

10. Erich Clar: Die Synthese des Isohexaphens (1.2-Benz-pentacens) und die Analyse seines Absorptionsspektrums nach dem Anellierungsverfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLIII. Mitteilung).

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A. G.]

(Eingegangen am 6. Juni 1947.)

Es wird eine einfache Darstellung der Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5.) angegeben und die Synthese des Isohexaphens (1.2-Benz-pentacens) sowie sein Absorptionsspektrum beschrieben.

Bei der systematischen Untersuchung der Acene hat sich ergeben, daß bei angularer Anellierung eine Ultraviolettverschiebung der *para*-Banden zu beobachten ist, wie sie sonst bei keiner linearen Anellierung festgestellt werden kann¹). Bei den Dibenzo-Derivaten der Acene liegen bis zum 1.2,8,9-Dibenz-pentacen vollständige Untersuchungen vor²), während bei den Monobenz-Derivaten die Synthese des 1.2-Benz-pentacens oder besser Isohexaphens³) und die Beschreibung seines Absorptionsspektrums noch aussteht. Die im folgenden beschriebene Untersuchung füllt diese Lücke aus.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Isohexaphen diente Pseudocumol, das mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in 5-Benzoyl-pseudocumol (I) übergeführt wurde. Diese Reaktion ist bereits von K. Elbs⁴) beschrieben worden. Weiter ist auch dort die Oxydation von I mit verd. Salpetersäure unter Druck bei 200° oder mit Kaliumpermanganatlösung bei 100° angegeben. Nach langwierigen Trennungsversuchen wurde dabei das Silbersalz einer zweibasischen und das Bariumsalz einer dreibasischen Säure erhalten. Nähere Angaben, wie Schmelzpunkte der freien Säuren oder ihrer Anhydride sowie deren Elementaranalysen, fehlen.

Es wurde nun gefunden, daß 5-Benzoyl-pseudocumol (I) beim starken Rühren mit der berechneten Menge siedender gesättigter Kaliumpermanganatlösung zwar leicht oxydiert wird, daß die Ausbeute indes nur etwa 10% an Säure, die sich als reine Tricarbonsäure II erwies, beträgt; 45% Keton werden unverändert zurückgewonnen. Ein großer Teil der Substanz wird wegen dieser Arbeitsweise im inhomogenen System verbrannt. Eine sehr gute Ausbeute an Tricarbonsäure II erhält man jedoch, wenn man das Keton I zunächst durch etwa 3-tägiges Kochen mit verd. Salpetersäure unter norm. Druck zu einem

¹) Zusammenfassung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 30. ²) E. Clar, B. 76, 257 [1943].

³) Nomenklatur s. E. Clar, B. 72, 2137 [1939]. ⁴) Journ. prakt. Chem. [2] 85, 491.