

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 kann<sup>1</sup>). Bei den Dibenzo-Derivaten der Acene liegen bis zum 1.2,8,9-Dibenz-pentacen vollständige Untersuchungen vor<sup>2</sup>), während bei den Monobenz-Derivaten die Synthese des 1.2-Benz-pentacens oder besser Isohexaphens<sup>3</sup>) und die Beschreibung seines Absorptionsspektrums noch aussteht. Die im folgenden beschriebene Untersuchung füllt diese Lücke aus.

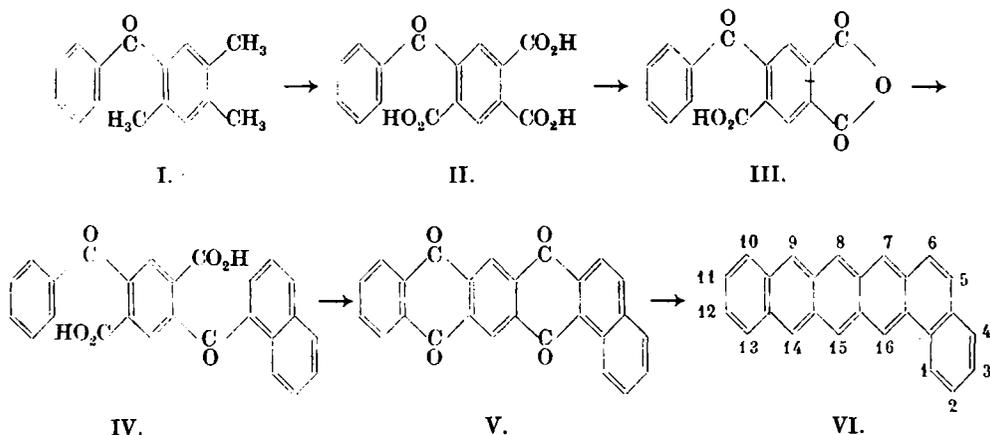
Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Isohexaphen diente Pseudocumol, das mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung in 5-Benzoyl-pseudocumol (I) übergeführt wurde. Diese Reaktion ist bereits von K. Elbs<sup>4</sup>) beschrieben worden. Weiter ist auch dort die Oxydation 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

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

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

Gemisch von Monocarbonsäuren oxydiert und das vollkommen alkalilösliche Rohprodukt ohne weiteres mit der berechneten Menge Kaliumpermanganatlösung weiteroxydiert. Man bekommt so aus 224 g (1 Mol) Benzoylpseudocumol (I) 262 g rein weiße, kristallisierte Tricarbonsäure II und daraus durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen 230 g kristallisiertes Anhydrid III, das für die weiteren Reaktionen rein genug ist.



Das Anhydrid III kann ähnlich wie Phthalsäureanhydrid zu zahlreichen Friedel-Craftsschen Reaktionen verwendet werden. Zur Synthese des Isohexaphens (VI) wurde es mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Da die Reaktion in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung des Naphthalins angreifen kann, sind dabei 4 isomere Dioxo-dicarbonsäuren (IV) zu erwarten, die alle zum Ringschluß zu V geeignet sind, weshalb von ihrer vorherigen Trennung abgesehen wurde. In dem zur Analyse verwendeten, umkristallisierten Teil dürfte die Terephthalsäure IV rein oder wenigstens angereichert vorliegen, da deren Löslichkeit aller Voraussicht nach am geringsten und ihr Schmelzpunkt der höchste sein dürfte.

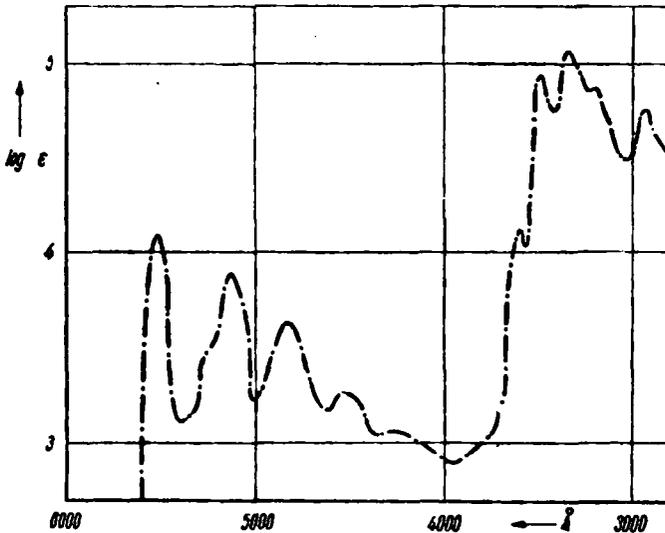
Der Ringschluß des Säuregemisches zum Dichinon<sup>5)</sup> wurde wie beim 1.2.8.9-Dibenz-pentacen-dichinon<sup>2)</sup> mit Benzoylchlorid unter Zusatz einer geringen Menge konz. Schwefelsäure vollzogen. Das orangefelbe Isohexaphendichinon-(7.16.9.14) (V) wird in der Zinkstaubschmelze<sup>5)</sup> zu einem Gemisch von Dihydroverbindungen reduziert, das sich in siedendem Xylol mit Chloranil nach dem Verfahren von E. Clar u. Fr. John<sup>6)</sup> zum Isohexaphen VI (1.2-Benz-pentacen) dehydrieren läßt. Dieser violette Kohlenwasserstoff ist ebenso wie das violettblaue Pentacen sehr reaktiv, doch wird die Reaktivität des letztgenannten nicht ganz erreicht. Isohexaphen ist in Lösung leicht photooxydabel und reagiert rasch unter Entfärbung mit Maleinsäureanhydrid.

Die Abbildung gibt das Absorptionsspektrum des Isohexaphens (1.2-Benz-pentacens) wieder. Es hat ganz den Typus der höheren Acene. Im langwelligen

<sup>5)</sup> E. Clar, B. 72, 1645 [1939].

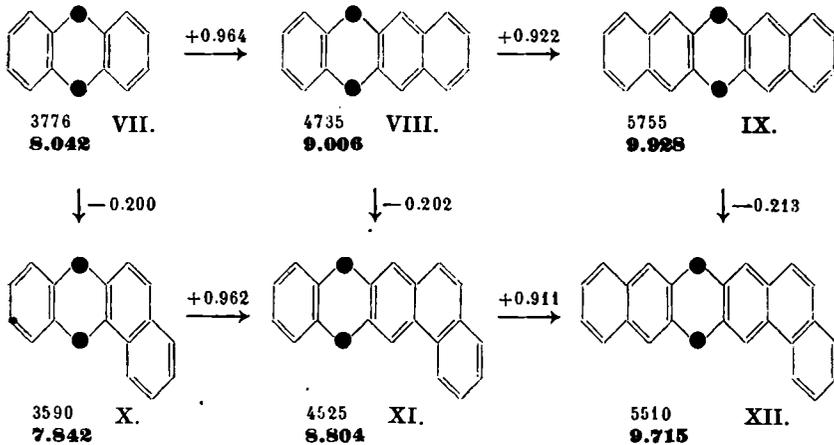
<sup>6)</sup> B. 63, 2975 [1930].

Teil bemerkt man 5 *p*-Banden, die der *p*-Form XII zukommen, sodann weiter im Ultraviolett eine Gruppe von aufgespaltenen *o*- $\beta$ -Banden.



Abbild. Absorptionsspektrum des Isohexaphens (1.2-Benz-pentacens) in Benzol. Lage der Banden in Å: 5510, 5110, 4820, 4520, 4260; 3600; 3480, 3320 (3190 schwach); 2910.

Die folgende Gegenüberstellung der *p*-Formen zeigt, wie weit das Spektrum mit der Erwartung übereinstimmt.

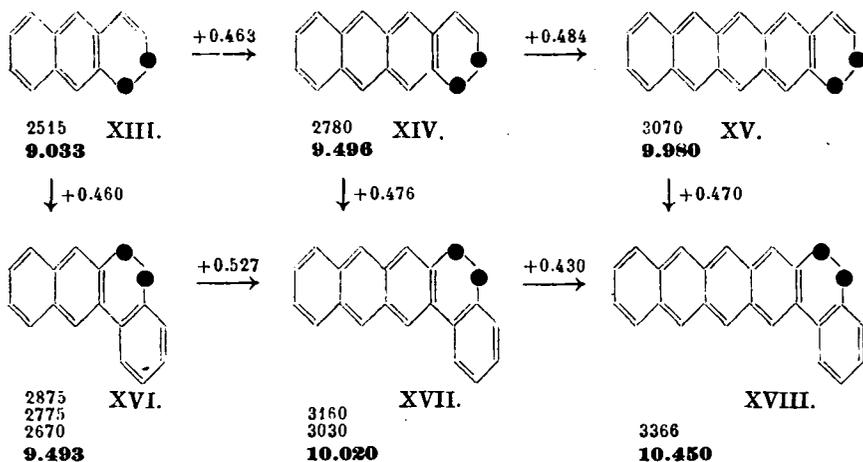


Die erste Zahl unter den Formeln ist die Wellenlänge der 1. Bande der *p*-Absorption der *p*-Formen der Kohlenwasserstoffe. Die 2. fettgedruckte Zahl ist die dazugehörige Ordnungszahl, ber. nach  $K_p = \sqrt{R_p \times \lambda}$ , worin  $K_p$  die Ordnungszahl der *p*-Formen,

$R_p$  die Konstante der  $p$ -Reihen = 1712800 und  $\lambda$  die Wellenlänge der 1. Bande für Benzol als Lösungsmittel sind. Die Differenzen an den Pfeilen beziehen sich auf Ordnungszahlen und sind Ordnungszahleneinheiten KE.

Das Ergebnis ist einfach und klar. Die *angulare Anellierung* eines Benzolkerns beim Übergang vom Pentacen IX zum Isohexaphen XII bringt ebenso eine Verminderung der Ordnungszahl um rund 0.2 KE (Ordnungszahleneinheiten), wie die Anellierung von VII zu X und VIII zu XI. Die erste Anellierung hat also in allen diesen Fällen denselben Effekt. Anders wird dies erst beim Hinzukommen des 2. Benzolkerns bei heteronuclearer Anellierung, wie bereits beschrieben<sup>2)</sup>, und bei homonuclearer Anellierung, wie in Kürze gezeigt werden wird.

Der Anellierungseffekt in der *o*-Reihe wird durch das nachstehende Formelschema dargestellt. Danach wurde bereits früher für das damals noch unbekannte Isohexaphen die Ordnungszahl 10.5 in der *o*-Reihe vorausgesagt<sup>2)</sup>. Aus der ausgespaltenen *o*- $\beta$ -Bande bei 3480 und 3320 Å, im Mittel 3400 Å für Benzol als Lösungsmittel und 3366 Å für Alkohol als Lösungsmittel, berechnet sich eine Ordnungszahl von 10.45 statt 10.5, wie berechnet. Vorausgesagt wurde eine Lage der *o*- $\beta$ -Bande bei 3399 Å<sup>2)</sup>, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Befund steht.



Die 1. Zahl unter den Formeln ist die Wellenlänge der einfachen oder aufgespaltenen *o*- $\beta$ -Banden in Alkohol. Wo die Messung nur in Benzol vorgenommen werden konnte, wurde der Wert zur Korrektur für Alkohol um 1% vermindert. Die fettgedruckten Zahlen sind die Ordnungszahlen  $K_0$  ber. nach  $K_0 = \sqrt{R_{o\beta} \times \lambda}$ , worin  $R_{o\beta} = 3244000$ , die Konstante der *o*-Reihen, und  $\lambda$  die Wellenlänge (in cm) für die *o*- $\beta$ -Banden in Alkohol als Lösungsmittel ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ordnungszahl beim Übergang vom Pentacen XV wie vom Isopentaphen XVII zum Isohexaphen XVIII, ebenso wie bei den anderen Anellierungen in den *o*-Reihen der Acene und Phene, pro Ring um rund 0.5 Ordnungszahleneinheiten entsprechend den Erwartungen zunimmt.

## Beschreibung der Versuche.

5-Benzoyl-pseudocumol (I): Zu 120 g Pseudocumol und 140 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 120 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man ohne Kühlung in dem Maße, wie die lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung stattfindet, 145 g Benzoylchlorid zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion wird verd. Salzsäure zugetropft, wobei der Schwefelkohlenstoff durch die Reaktionswärme abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Es geht in Übereinstimmung mit Elbs<sup>4)</sup> bei 328—329° über. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

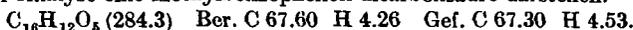
Oxydation des 5-Benzoyl-pseudocumols: Die Oxydation wurde in zwei Ansätzen mit Salpetersäure verschiedener Konzentration durchgeführt:

1.) 224 g Keton werden mit 600 ccm konz. Salpetersäure (d 1.4) und 1200 ccm Wasser 2½ Tage gekocht.

2.) 100 g Keton läßt man mit 120 ccm konz. Salpetersäure und 500 ccm Wasser 5 Tage kochen.

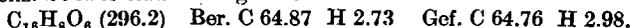
In beiden Fällen sinkt das anfangs schwimmende Öl allmählich zu Boden und ist zu Ende der Reaktion vollkommen alkalilöslich geworden. Im 2. Fall ist das gelbe Reaktionsprodukt heller als im 1. Ansatz.

Versucht man das Rohprodukt aus Alkohol umzukristallisieren, so erhält man eine kleine Menge farbloser Krystalle, die nach weiterer Reinigung bei 268—273° schmelzen und nach der Analyse eine Methylbenzophenon-dicarbonensäure darstellen.



Der weitaus größte Teil des Oxydationsproduktes ist jedoch ein Gemisch von Monocarbonensäuren, das nach dem Erstarren in der Kälte von der Salpetersäure abgetrennt, gewaschen und ohne weitere Reinigung weiter oxydiert wird.

Benzophenon-tricarbonensäure-(2.4.5) (II): Das Oxydationsprodukt aus den beiden obigen Ansätzen wurde in verd. Natronlauge gelöst und siedend heiß mit 950 g Kaliumpermanganat in Anteilen von je 50 g im Verlauf von 2 Stdn. versetzt. Am zweckmäßigsten erweist sich dabei ein offener Eisentopf mit Rührer. Zu heftige Reaktion kann dann leicht durch Zugabe von kaltem Wasser gemäßigt werden. Nach dem Absaugen vom Mangandioxyd und dessen Auswaschen wird das Filtrat mit überschüss. Salzsäure versetzt. Aus den insgesamt 5 l Lösung kristallisieren beim Erkalten 262 g reinweiße Tricarbonensäure, die in Wasser beträchtlich löslich ist. Zur Überführung in das Anhydrid wird sie auf 275° erhitzt und dabei zum Schmelzen gebracht. Beim Erstarren kristallisiert das Anhydrid III; aus Nitrobenzol farblose Krystalle, die bei 220—222° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure blaßgelb lösen.



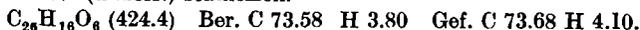
Beim Umkristallisieren aus Wasser bildet das Anhydrid die Tricarbonensäure II zurück, welche im evak. Röhrchen bei 255—260° und im offenen Röhrchen bei 231—238° unter Zersetzung schmilzt.

2-Benzoyl-5- $\alpha$ -naphthoyl-terephthalsäure (IV): Bei der Kondensation von Benzophenon-tricarbonensäureanhydrid mit Naphthalin wurde nach zwei Methoden verfahren:

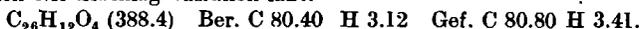
1.) 10 g geschmolzenes und gepulvertes Anhydrid werden mit 6 g Naphthalin und 20 g Aluminiumchlorid verrieben, wobei bereits eine Chlorwasserstoff-Entwicklung zu bemerken ist. Nach dem Zufügen von 30 ccm Benzol wird kurz gelinde erwärmt und dann mit verd. Salzsäure zerlegt. Man treibt Benzol und überschüss. Naphthalin mit Wasserdampf ab und nimmt den Rückstand mit verd. Natronlauge auf. Nach dem Filtrieren wird in der Siedehitze mit überschüss. Salzsäure versetzt, wobei 8.5 g farblose Säure ausfallen.

2.) 60 g Anhydrid und 40 g Naphthalin werden mit 100 g Aluminiumchlorid zusammen gepulvert und in 150 g Tetrachloräthan eingetragen. Die nach einiger Zeit plötzlich eintretende Chlorwasserstoff-Entwicklung wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt; dann wird wie bei 1.) zerlegt und aufgearbeitet. Man erhält 45 g farblose Säure.

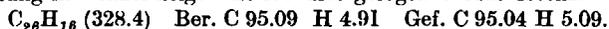
Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet das Kondensationsprodukt farblose Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure braungelb lösen und im evak. Röhrchen bei 265—267° (unkorr.) schmelzen.



Isohexaphen-dichinon-(7.16, 9.14) (V): 20 g der Säure IV werden mit 60 g Benzoylchlorid und 2 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Äther und Ammoniakwasser gewaschen. Man erhält 13 g braungelbes Dichinon, das nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol bei 350—352° (unkorr., evak. Röhrchen) schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure braun löst. Mit alkal. Natriumhydrosulfit entsteht eine zuerst violette, dann braune Küpe, die mit Luft einen chinhydrontypischen grünen Niederschlag ausfallen läßt.



Isohexaphen (1.2-Benz-pentacen) (VI): 10 g Dichinon V, 20 g Zinkstaub, 15 g Natriumchlorid und 65 g schwach feuchtes Zinkchlorid werden unter Rühren innerhalb einer ¼ Stde. auf etwa 300° erhitzt. Die erkaltete Schmelze löst man in verd. Salzsäure und entfernt den überschüss. Zinkstaub aus dem Rückstand mit konz. Salzsäure. Dieser wird nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser und verd. Ammoniaklösung i. Vak. von 1 Torr im Kohlendioxid-Strom bei etwa 300° sublimiert. Das übergegangene Gemisch von Dihydroverbindungen wird in wenig siedendem Xylol gelöst, filtriert und dann kurz mit Chloranil (1 Mol.) aufgeköcht. Das Isohexaphen fällt alsbald in violettblauen Blättchen aus der roten Lösung. Es wird noch rasch aus wenig siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und bildet dann violettblaue Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure erst violett, dann braun lösen und im evak. Röhrchen bei 357° (unkorr.) schmelzen. Die orangefarbene Lösung in Benzol zeigt eine lebhaft gelbgrüne Fluorescenz.



## 11. Erich Clar: Die Synthese des 1,2,3,4-Dibenz-tetracens (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLIV. Mitteilung).

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A.G.]

(Eingegangen am 6. Juni 1947.)

Es wird die Synthese des 1,2,3,4-Dibenz-tetracens aus Triphenylen und Phthalsäureanhydrid beschrieben.

Das von H. Schmidt u. G. Schultz 1880 entdeckte Triphenylen<sup>1)</sup> ist trotz einiger Verbesserungen in seiner Darstellung<sup>2)</sup> ein in größerer Menge nicht leicht zugänglicher Kohlenwasserstoff geblieben und daher nur wenig untersucht worden. Vor einigen Jahren ist es auch im Steinkohlenteer aufgefunden worden<sup>3)</sup> und dort anscheinend in größerer Menge in den leicht löslichen Teilen der Chrysen-Fraktion vorhanden.

Bisher sind nur wenig Derivate des Triphenylens dargestellt worden, so daß man nicht sagen kann, welche der beiden für ein Monosubstitutionsprodukt möglichen Stellungen bevorzugt wird. Es wurde nun gefunden, daß Triphenylen (I) in Gegenwart von Aluminiumchlorid in benzolischer Lösung glatt mit

<sup>1)</sup> A. 203, 135 [1880].

<sup>2)</sup> C. Mannich, B. 40, 163 [1907]; I. G. Farbenindustrie A. G., Engl. Pat. 440285 [1934], Französ. Pat. 790565 [1935], C. 1936 I, 4214.

<sup>3)</sup> H. Kaffor, B. 68, 1812 [1935]. Auch von den Rütgerswerken A. G. ist es in größerer Menge dargestellt worden.