

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

$C_{26}H_{16}O_6$ (424.4) Ber. C 73.58 H 3.80 Gef. C 73.68 H 4.10.

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. Röhren) 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.

$C_{26}H_{12}O_4$ (388.4) Ber. C 80.40 H 3.12 Gef. C 80.80 H 3.41.

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 $\frac{1}{4}$ 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.) aufgekocht. 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. Röhren bei 357° (unkorr.) schmelzen. Die orangefarbene Lösung in Benzol zeigt eine lebhaft gelbgrüne Fluorescenz.

$C_{26}H_{16}$ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91 Gef. C 95.04 H 5.09.

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 Triphenylen¹⁾ ist trotz einiger Verbesserungen in seiner Darstellung²⁾ ein in größerer Menge nicht leicht zugänglicher Kohlenwasserstoff geblieben und daher nur wenig untersucht worden. Vor einigen Jahren ist es auch im Steinkohlenteer aufgefunden worden³⁾ und dort anscheinend in größerer Menge in den leicht löslichen Teilen der Chrysen-Fraktion vorhanden.

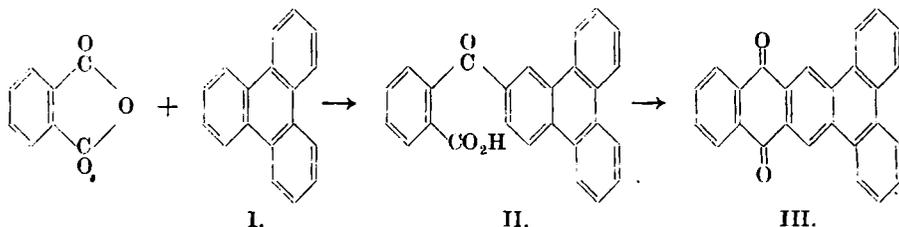
Bisher sind nur wenig Derivate des Triphenylens dargestellt worden, so daß man nicht sagen kann, welche der beiden für ein Monosubstitutionsprodukt möglichen Stellungen bevorzugt wird. Es wurde nun gefunden, daß Triphenylen (I) in Gegenwart von Aluminiumchlorid in benzolischer Lösung glatt mit

¹⁾ A. 203, 135 [1880].

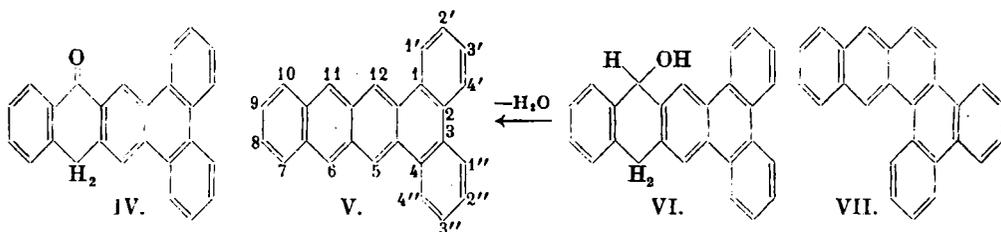
²⁾ C. Mannich, B. 40, 163 [1907]; I. G. Farbenindustrie A. G., Engl. Pat. 440285 [1934], Französ. Pat. 790565 [1935], C. 1936 I, 4214.

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

Phthalsäureanhydrid allein in der 2-Stellung reagiert. Die entstandene *o*-Triphenylenoyl-(2)-benzoesäure (II) gibt beim Ringschluß in siedendem Nitrobenzol mit Benzoylchlorid und etwas Chlorzink ausschließlich 1.2,3.4-Dibenz-tetracen-chinon-(6.11) (III).



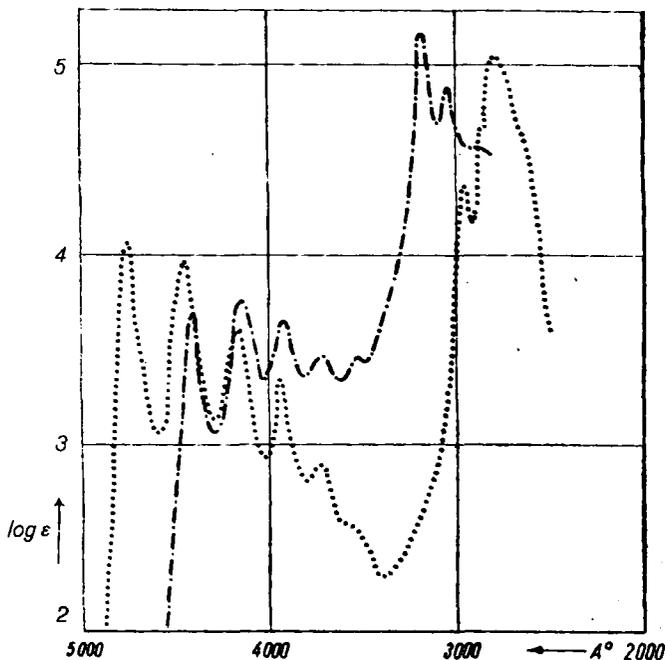
Dieses Chinon gibt bei der Zinkstaubschmelze in der üblichen Ausführungsform ein Gemisch von 1.2,3.4-Dibenz-tetracen (V) und 6.11-Dihydro-1.2,3.4-dibenz-tetracenon-(6) (IV), das sich, da beide Verbindungen mit Maleinsäureanhydrid reagieren (erstere *endo*- und letztere *exo*-cyclisch am H₂), nur durch mehrfache Krystallisationen trennen läßt. Leichter erhält man das Dibenz-tetracen V, wenn man das Chinon einige Stunden mit Zinkstaub, Pyridin, Eisessig und etwas Wasser zum Sieden erhitzt. Diese Reduktion, die in der mildesten Form bei Zimmertemperatur und kurzer Dauer von R. Kuhn u. A. Winterstein⁴⁾ zur Darstellung von Leukoverbindungen verwendet wurde, eignet sich, wie auch noch weiter gezeigt werden wird, gut zur Herstellung von Dihydroacenolen und ähnlichen Verbindungen, die leicht Wasser abspalten und in die aromatischen Kohlenwasserstoffe übergehen. Im vorliegenden Fall wurde das anscheinend gebildete Dihydrodibenz-tetracenol VI ohne weiteres in vorzüglicher Ausbeute durch Sublimation i. Vak. in 1.2,3.4-Dibenz-tetracen (V) übergeführt.



1.2,3.4-Dibenz-tetracen (V) ist ein orangegelber Kohlenwasserstoff, dessen Reaktionsfähigkeit durch die beiden Benzolkerne gegenüber Tetracen etwas herabgesetzt ist. Dementsprechend liegen auch die *p*-Banden in seinem Absorptionsspektrum etwas weiter gegen Ultraviolett verschoben (s. die Abbild.). Eine genauere Analyse des Absorptionsspektrums wird im Zusammenhang mit verwandten Kohlenwasserstoffen in der nächsten Mitteilung gegeben werden. Hier soll nur gezeigt werden, daß es ein Tetracenbenzologes und kein Anthra-

⁴⁾ B. 65, 1737 [1932].

cenbenzologes nach Formel der VII ist, welches ein ganz anderes Absorptionsspektrum haben müßte.



Abbild. Absorptionsspektrum des 1.2,3.4-Dibenz-tetracens in Benzol ----. Lage der Banden in Å: 4415, 4140, 3920, 3720, 3520; 3180, 3045, 2910. Tetracens in Benzol ab 3000 Å in Alkohol⁵⁾.

1.2,3.4-Dibenz-tetracens krystallisiert in Nadeln und teilt diese bei Aromaten verhältnismäßig seltene Form mit Triphenylen, Trinaphthylen und 1.2,3.4-Dibenz-anthracen. Anscheinend ist der Grund dafür in der sternförmigen Anordnung von 4 Benzolkernen zu suchen.

1.2,3.4-Dibenz-tetracens-chinon-(6.11) (III) ist wie das grün küpende Tetracenchinon-(5.12) nur schwer, zunächst violett, bald braun werdend, verküpfbar.

Beschreibung der Versuche.

o-Triphenylenoyl-(2)-benzoesäure (II): 11 g Triphenylen und 8 g Phthalsäureanhydrid in 50 ccm Benzol werden unter Rühren mit 15 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, wird die orangefarbene Doppelverbindung mit verd. Salzsäure zerlegt und das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand erstarrt sofort krystallin. Beim Aufnehmen mit verd. Natronlauge oder Ammoniaklösung bilden sich schwerlösliche Salze, welche zur Reinigung dienen können. Aus diesen wird die Ketosäure mit Salzsäure krystallin ausgefällt; Aush. 18 g. Aus Xylol farblose Nadeln, die bei 248—250° (evak. Röhren, unkor.) unter Gasentwicklung schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst kurz braun, dann violett werdend lösen.

$C_{26}H_{16}O_3$ (376.4) Ber. C 82.96 H 4.29 Gef. C 82.41 H 4.44.

⁵⁾ Nach E. Clar, B. 65, 515 [1932].

1.2,3,4-Dibenz-tetracen-chinon-(6.11) (III): 8 g Ketonsäure II in 50 ccm Nitrobenzol und 10 g Benzoylchlorid werden unter Zusatz von 0.5 g Chlorzink auf 210° erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Das Gemisch ist zuerst rot und wird dann braun. Beim Erkalten krystallisieren 3 g Chinon aus, die mit Nitrobenzol und Äther gewaschen werden. Aus Nitrobenzol oder beim Sublimieren i. Vak. von 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom erhält man lange gelbe Nadeln, die bei 350—351° scharf schmelzen (evak. Röhrechen, unkor.) und sich in konz. Schwefelsäure braunviolett lösen. Im feinverteilten Zustand bildet sich mit alkal. Hydrosulfit langsam eine violette Küpe, die bald braun wird.

$C_{26}H_{14}O_2$ (358.4) Ber. C 87.13 H 3.94 Gef. C 87.63 H 4.26.

1.2,3,4-Dibenz-tetracen (V): 3 g Chinon III und 10 g Zinkstaub werden in 25 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt und im Verlauf von 3 Stdn. tropfenweise mit 15 ccm 75-proz. Essigsäure versetzt. Wenn die Lösung nur noch ganz schwach gelblich ist, wird vom Zinkstaub abgetrennt und heiß mit Wasser versetzt. Das ausgefallene blaßgelbe Rohprodukt wird nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimiert. Die orangegelben Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 265—266° (evak. Röhrechen, unkor.) und lösen sich in konz. Schwefelsäure erst rot, beim Erhitzen grünbraun werdend. Die Lösung in Benzol zeigt eine blaugrüne Fluoreszenz. In siedendem Xylol tritt mit Maleinsäureanhydrid alsbald Entfärbung der gelben Lösung des Kohlenwasserstoffs ein.

$C_{26}H_{16}$ (328.4) Ber. C 95.09 H 4.91 Gef. C 94.60 H 4.82.

6.11-Dihydro-1.2,3,4-dibenz-tetracenon-(6) (IV): 5 g Chinon III, 5 g Natriumchlorid, 10 g Zinkstaub und 30 g feuchtes Zinkchlorid werden zusammen verrieben und unter Rühren innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in verd. Salzsäure und sublimiert den gewaschenen und getrockneten Rückstand bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom. Aus dem Sublimat läßt sich das 6.11-Dihydro-1.2,3,4-dibenz-tetracenon-(6) durch mehrfaches fraktioniertes Umkrystallisieren aus Xylol als schwerlöslicher Teil rein erhalten, während das 1.2,3,4-Dibenz-tetracen in den Mutterlaugen bleibt. Eine Trennung über das Addukt mit Maleinsäureanhydrid ist nicht möglich, da hierbei beide Verbindungen reagieren und auch beim Sublimieren wieder regeneriert werden. 6.11-Dihydro-1.2,3,4-dibenz-tetracenon-(6) bildet blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 296—298° (evak. Röhrechen, unkor.), die sich in konz. Schwefelsäure gelb, beim Erhitzen braun lösen. Beim Kochen mit alkohol. Kalilauge entsteht eine violettrote Lösung.

$C_{26}H_{16}O$ (344.4) Ber. C 90.67 H 4.68 Gef. C 91.09 H 4.90.

12. Walter Hückel und Wolfgang Rothkegel: Assoziation von Phenolen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 5. März 1947.)

Die Assoziation der 1.2.4-, 1.3.4-, 1.3.5- und 1.4.5-Xylenole, von Thymol und den Tetralolen wird auf kryoskopischem Wege und durch die Orientierungspolarisation sowie an der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung verfolgt. Alkyl in Nachbarschaft zum Hydroxyl setzt diese herab und erniedrigt gleichzeitig die Orientierungspolarisation unter den Wert des Phenols. Das aus der Polarisation berechnete Dipolmoment erscheint über einen weiten Konzentrationsbereich fast unabhängig von der Konzentration. Außerdem werden noch Messungen am *p*-Methyl-benzylalkohol, α -Naphthylcarbinol, *ar*- α -Tetralol und Fluorenol mitgeteilt.

Die Assoziation des Phenols ist der Gegenstand eingehender Untersuchungen¹⁾ gewesen und mit Hilfe verschiedener Verfahren genau verfolgt worden.

¹⁾ K. L. Wolf, H. Dunker u. K. Merkel, Ztschr. physik. Chem. [B.] 46, 300 [1940]; H. Kempter u. R. Mecke, Naturwiss. 27, 583 [1939]; Ztschr. physik. Chem. [B.] 46, 229 [1940]; J. Kreuzer, Ztschr. physik. Chem. [B.] 53, 213 [1943].