

89. E. Clar: Das Anellierungsprinzip und die Resonanz in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Aromatische Kohlenwasserstoffe, LIV. Mitteil.*)).

[Aus dem Department of Chemistry, The University, Glasgow, Schottland.]

(Eingegangen am 18. Juni 1949.)

Die Absorptionsbanden der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden nach ihrem Verhalten klassifiziert und als *para*-, α - und β -Banden bezeichnet. Die Frequenz der beiden letztgenannten läßt sich in einfacher Weise berechnen, nur von Rydbergs Konstante und einer Ordnungszahl ausgehend, die eine einfache Funktion der Ringzahl ist. Die Differenzen der Resonanzenergien zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern der Anellierungsreihen ergeben sich aus den Differenzen der Frequenzen der β - und α -Banden. Die so berechneten Resonanzenergien der Acene und Phene werden in guter Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden, besonders bei der Anwendung auf die Isomeren der Dihydroacene und auf das Gleichgewicht Methyl-acen \rightleftharpoons Methylen-dihydroacene.

Das Anellierungsverfahren beginnt mit der Zuordnung in ihrem Verhalten übereinstimmender Banden zu übereinstimmenden Anregungszuständen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Danach unterscheidet man drei Klassen von Banden, die wie folgt charakterisiert werden:

1.) *para*-Banden: Diese werden mit steigender Temperatur nach Violett und mit fallender Temperatur beträchtlich nach Rot verschoben¹). Die Frequenzverminderung beim Übergang vom Dampfzustand zur Lösung in Alkohol oder Hexan beträgt 900 cm^{-1} . Sehr starke Rotverschiebung erfahren die *p*-Banden bei linearer Anellierung in der Reihe der Acene und geringere Violettverschiebung bei angularer Anellierung in der Reihe der Phene (positiver und negativer Anellierungseffekt²). Diese Verschiebungen gehen parallel mit bedeutender Erhöhung bzw. Verminderung in der Reaktivität, z. B. bei der Photooxydation, der Addition von Maleinsäureanhydrid und anderen Additionsreaktionen. Die *p*-Banden wurden daher der Anregung eines Elektrons in einer *p*- (oder *meso*-)Bindung zugeordnet. Der Typus tritt besonders im Absorptionsspektrum des Anthracens und der höheren Acene in der ersten Bandengruppe hervor. Die Intensität der *p*-Banden liegt bei den Acenen meist zwischen $\log \varepsilon = 3.5 - 4.3$.

2.) α -Banden: Hier wird mit steigender Temperatur schwache Rot- und mit fallender Temperatur schwache Violettverschiebung beobachtet. Die Frequenzverminderung beim Übergang vom Dampfzustand zur Lösung in Alkohol oder Hexan beträgt hier nur 250 cm^{-1} . Sehr starke Rotverschiebung wird bei angularer Anellierung in der Reihe der Phene festgestellt, gleichzeitig mit einer

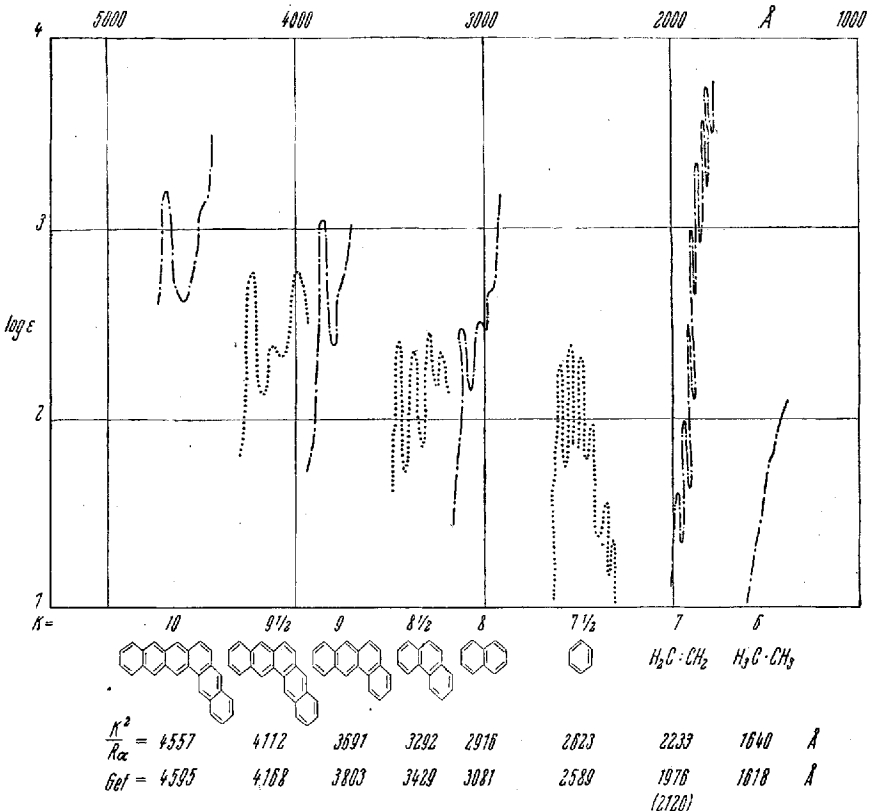
*) Nach einem Vortrag, gehalten auf Einladung der Chemischen Gesellschaften in Zürich am 6. 7., in Basel am 7. 7., im Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung in Heidelberg am 11. 7. und an der Universität Frankfurt am 12. 7. 1949.

¹) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen bei hohen und sehr tiefen Temperaturen (E. Clar, Spectrochimica Acta 4 [1949], im Druck).

²) Zusammenfassung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin 1941, S. 20; E. Clar, Journ. Chem. Physics 17, 741 [1949].

Erhöhung der Reaktivität im Mittelkern. Typus: erste Gruppe im Absorptionsspektrum des Benzols, Phenanthrens und anderer Phene. Bei den Acenen sind diese Gruppe zwar auch vorhanden, zumeist aber durch die intensiveren *p*-Banden überlagert, da die Intensität der α -Bandenmaxima zwischen $\log \epsilon = 2-3$, die der *p*-Banden zwischen $\log \epsilon = 3.5-4.5$ liegt.

3.) β -Banden: Diese werden mit steigender Temperatur beträchtlich nach Violett und mit fallender Temperatur nach Rot verschoben. Die Rotverschiebung beim Übergang vom Dampf zu Hexan- oder Alkohol-Lösung beträgt 900 cm^{-1} . Der Anellierungseffekt und die Änderung der Reaktivität sind die gleichen wie bei den α -Banden, mit denen sie im festen Verhältnis der Frequenzen $\nu_\alpha : \nu_\beta = 1 : 1.35$ stehen. Sie stellen nach den α -Banden den nächst höheren Elektronenübergang dar und werden deshalb β -Banden genannt; sie sind zumeist die intensivsten Banden im Absorptionsspektrum ($\log \epsilon \approx 5$).



Abbild. 1. Gegenüberstellung der α -Banden von Hexaphen, Pentaphen, Tetraphen, Phenanthren, Naphthalin, Benzol, Äthylen und Äthan mit den dazugehörigen Ordnungszahlen K. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf den Dampfzustand. Die Wellenzahlen für alkohol. Lösung liegen um 250 cm^{-1} , die für die Lösung in Benzol um 350 cm^{-1} tiefer. Konstante $R_\alpha = 2194600 \text{ cm}^{-1}$. Die in Klammer stehende Wellenlänge bezieht sich auf Cyclohexen.

Die p -Banden, die bei Anellierung und bei Substitution unabhängig von den α - und β -Banden verschoben werden, sollen hier nicht behandelt werden. Sie werden besser im Zusammenhang mit dem Kondensationsprinzip³⁾ untersucht.

In der Abbild. 1 sind die α -Banden der Phene einander gegenübergestellt. Die Ähnlichkeit des Typus ist unverkennbar. Darüber hinaus sieht man die besondere Verwandtschaft zwischen jeder zweiten Gruppe. Die Wellenlänge der ersten Bande einer solchen Gruppe läßt sich sehr leicht aus einer Laufzahl K^4), genannt Ordnungszahl, und einer Konstanten R_α berechnen nach $\frac{K^2}{R_\alpha} = \lambda$. Mit anderen Worten: die Differenzen in $\sqrt{\lambda}$ sind konstant. Wird die Reihe weiter nach unten ausgedehnt, so kommt man zu der ersten Bandengruppe im Spektrum des Äthylens und zum Beginn der diffusen Absorption des Äthans. Hierzu ist zu bemerken, daß beim Äthylen die hinzukommenden 2 H-Atome den Vergleich beeinträchtigen, da sie die Polarität der C-H-Bindung und die Hyperkonjugation verändern⁵⁾. Einen besseren Vergleich erlaubt Cyclohexen⁶⁾; die Wellenlänge seiner ersten Bande ist in Klammern angegeben. Dieselbe Bemerkung muß auch für Äthan zutreffen, nur ist hier die genaue Bestimmung der Lage der ersten Bande wegen der diffusen Absorption nicht möglich.

Der auffällige Unterschied zwischen der Phen- und der Acen-Reihe ist, daß im ersten Fall zwei hinzukommende Benzolkerne für das Fortschreiten der Ordnungszahl um eine Einheit nötig sind, während bei den p -Banden der Acene ein hinzukommender Benzolkern dieselbe Wirkung hat. Die Erklärung für diese Tatsache ist offenbar im Anellierungswinkel zu suchen. Dieser ist bei den linearen Acenen 0° und bei den gewinkelten Phenen 120° bzw. 60° . Da $\cos 60^\circ = \frac{1}{2}$ ist, ist die Anellierungswirkung bei den Phenen nur halb so groß.

In der Abbild. 2 sind die β -Banden zusammengestellt. Da sie im festen Verhältnis zu den α -Banden stehen, muß natürlich auch derselbe Anellierungseffekt beobachtet werden; dies ist der Fall. Die berechneten Plätze sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet, und man erkennt, daß die Abstände in $\sqrt{\lambda}$ gleich sind. Die Ordnungszahlen sind dieselben wie bei den α -Banden, nur die Konstante ist hier eine andere, so daß sich die erste Bande der β -Absorption berechnet nach $\lambda = \frac{K^2}{R_\beta}$. Die Konstanten R_β und R_α stehen im Verhältnis von $\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) : \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = 1 : 1.35$. Darüber hinaus sieht man noch, daß auch die Acene und die unsymmetrischen Phene solche Banden haben. Die Absorption liegt bei gleicher Anzahl der Benzolkerne bei fast derselben Wellenlänge. Es ist also nur die Anzahl der anellierten Benzolkerne für die Erreichung derselben

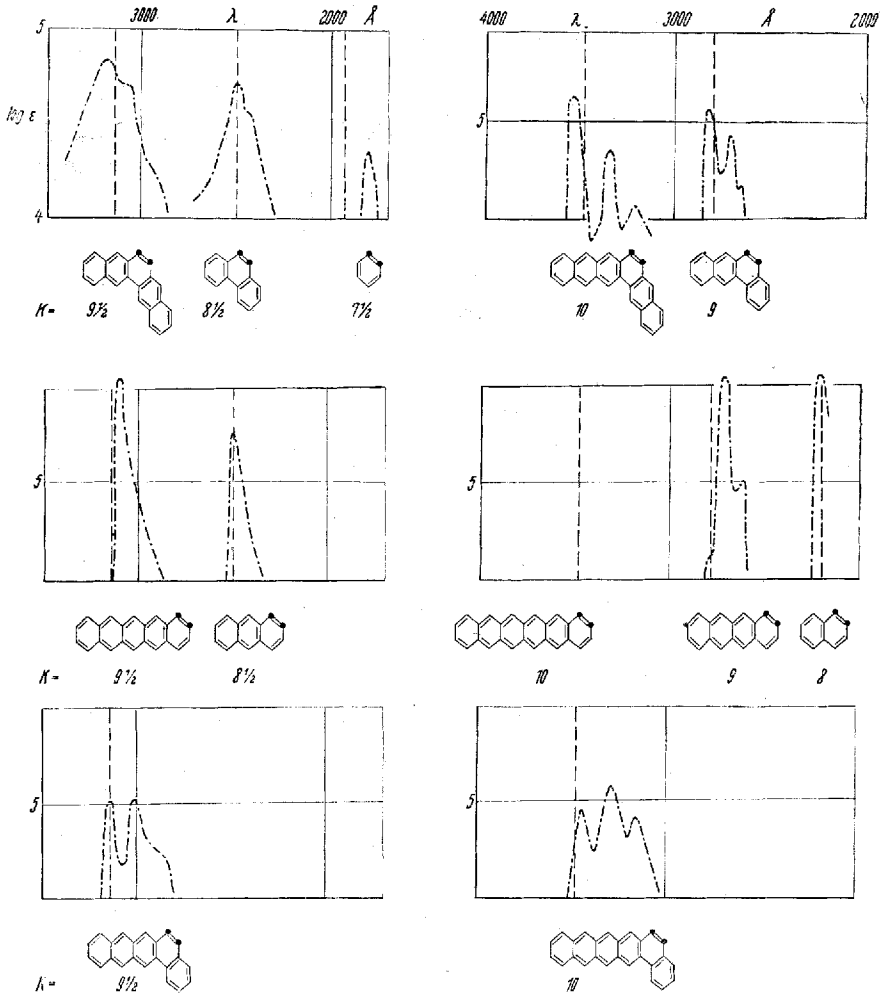
³⁾ E. Clar, B. 81, 52 [1948].

⁴⁾ Die hier angegebenen Werte für K sind bei den Aromaten um $\frac{1}{2}$ Einheit niedriger als die früher (Zusammenfassung s. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe) angegebenen. Während dadurch die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Wellenlängen nicht wesentlich geändert wird, hat dies den Vorteil, daß ein unmittelbarer Zusammenhang der Konstante R_α mit Rydbergs Konstante hergestellt wird.

⁵⁾ W. L. G. Gent, Quaterly Reviews 1948, 383.

⁶⁾ E. P. Carr u. H. Stücklein, Journ. Chem. Physics 6, 55 [1938].

Ordnungszahl maßgebend. Doch ist es gleichgültig, in welcher der beiden Anellierungsrichtungen die Ringe sich befinden. Nur die Struktur der Banden ändert sich dann in charakteristischer Weise. So haben die höchst symmetrischen Acene nur eine schmale, fast strukturlose Bande, die sich bei den symmetrischen Phenen verbreitert und bei den unsymmetrischen Phenen zu Doublets und Triplets aufgespalten wird.



Abbild. 2. Gegenüberstellung der β -Banden von Pentaphen, Phenanthren, Benzol, Hexaphen, Tetraphen, Pentacen, Anthracen, Tetracen, Naphthalin, 1,2-Benz-tetracen und 1,2-Benz-pentacen mit den dazugehörigen Ordnungszahlen K . Die gestrichelten Linien bezeichnen die berechneten Wellenlängen nach $\lambda = \frac{K^2}{R_{\beta}^2}$, worin die Konstante $R_{\beta} =$

2962700 cm^{-1} ist und sich auf den Dampfzustand bezieht. Die Wellenzahlen für alkohol. Lösung liegen um 900 cm^{-1} , die für die Lösung in Benzol um 1200 cm^{-1} tiefer.

Die Absorptionskurve des Hexacens ist noch nicht genau bestimmt; vergl. E. Clar, B. 72, 1819 [1939].

Man könnte Kohlenwasserstoffe mit derselben Ringzahl und derselben Ordnungszahl als „aromatische Isotope“ bezeichnen.

Überblickt man den ganzen Anellierungsprozeß, so stellt man fest, daß das absorbierende Elektron zunehmend unter Quantenbedingungen gelockert wird. Dabei bleibt es aber immer noch in der L-Schale, wie aus dem festen Verhältnis der α - zu den β -Banden hervorgeht. Diese Abstoßung des Elektrons wird durch die Ordnungszahl K quantitativ beschrieben. K bezeichnet also Abstoßungseinheiten, die der Kernladung äquivalent, in ihrer Wirkung aber entgegengesetzt sind. Die Abstoßung kommt nun dadurch zustande, daß die bei der Anellierung neu hinzukommenden Elektronen das absorbierende Elektron abstoßen. Damit wird die Ordnungszahl eine einfache Funktion der Zahl der π -Elektronen, und die Energie des absorbierenden Elektrons läßt sich aus der Wechselwirkung der elektrostatischen Anziehung und Abstoßung berechnen.

Die Bedeutung der Ordnungszahl K zeigt sich darin, daß sich mit ihrer Hilfe die beiden Konstanten R_α und R_β in einfacher Weise auf Rydbergs Konstante R zurückführen lassen nach:

$$\nu_\alpha = \frac{N^2}{K^2} \cdot R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad \nu_\beta = \frac{N^2}{K^2} \cdot R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right),$$

worin die Kernladung $N = 12$, das ist die doppelte des Kohlenstoffs, ist. Es werden also zwei Kohlenstoffatome in einer Bindung betrachtet, worauf noch näher eingegangen werden wird. Zunächst seien die beiden Gleichungen mit Moseleys Gleichung zur Berechnung der Röntgenspektren der Elemente verglichen:

$$\nu = (N-s)^2 \cdot R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

In dieser Gleichung wird der Verminderung der Kernladung N durch den Abschirmeffekt (screening) der Elektronen durch ein empirisches Glied s Rechnung getragen. Eine Verminderung der Kernladung läßt sich formal mathematisch korrekt durch eine Subtraktion darstellen. Dem physikalischen Sinn einer Abstoßung wird man damit aber nicht gerecht. Weder die Wirkung entgegengesetzter elektrischer Felder noch die dazugehörigen Partikel lassen sich subtrahieren. Bei gleicher Größe müßte dabei null erhalten werden. Das Ergebnis ist aber immer ein Energieniveau. Ein solches wird hier durch einen Bruch mit der Anziehung (Kernladung) N im Zähler und der Abstoßung durch die gleichnamige Ladung der Elektronen K im Nenner dargestellt, wie dies in den obigen beiden Gleichungen geschehen ist.

Der unmittelbare Vorteil dieser Betrachtungsweise ist, daß das empirische Glied s bei den Kohlenwasserstoffen durch die Quantenzahl K ersetzt wird.

Es sei dies am einfachsten Beispiel der Bildung einer C-C-Bindung näher erläutert. Befinden sich zwei C-Atome mit je drei Substituenten in unendlicher Entfernung, so wirken auf das eine ungepaarte Elektron, das mit a bezeichnet sei, die 6 Kernladungen N des Kohlenstoffs und drei Abstoßungskräfte K , die von den 2 Elektronen in der K-Schale und dem Drehmoment des ungepaarten Elektrons, das die Anziehung seiner Ladung genau kompensiert, herrühren. Die Zahl der Abstoßungseinheiten ist also stets gleich der Zahl der s -Elektronen.

Dabei werden die anderen 3 Elektronen in der L-Schale außer acht gelassen, da sie in einfachen Bindungen festgelegt sind, die nicht oder nur wenig aufeinander einwirken (Hyperkonjugation), z. B. bei den Paraffinen. Die Energie des Elektrons a ist also $\frac{6^2}{3^2} \cdot \frac{R}{4}$, worin 6 die Zahl der Kernladungen und 3 die Zahl der Abstoßungseinheiten K ist; R ist Rydbergs-Konstante und der Bruch $\frac{R}{4}$ entspricht dem Quantenzustand des Elektrons a in der L-Schale. Bei unendlicher Entfernung muß die Energie des Elektrons b in einem zweiten gleichartigen Atom dieselbe sein.

Nähert man nun die beiden Atome einander, so muß in einer bestimmten Entfernung die normale C—C-Bindung hergestellt werden. Nähert man die Kerne noch mehr, so erhält man im extremen Fall bei Kernverschmelzung ein neues imaginäres Atom mit der doppelten Kernladung $N = 12$. Hinsichtlich des am weitesten vom Kern abliegenden Elektrons a werden auch die Abstoßungseinheiten verdoppelt $K = 6$. Diese sechs Abstoßungseinheiten setzen sich zusammen aus 4 inneren s-Elektronen, dem näher dem Kern zu liegenden Elektron b und dem Drehmoment des Elektrons a, dessen Energie nunmehr gegeben ist durch $\frac{12^2}{6^2} \cdot \frac{R}{4}$. Da das Verhältnis gleich groß ist wie bei den isolierten Atomen, hat dieses Elektron keinen Beitrag zur Energie der Bindung geliefert.

Man versteht nunmehr, warum die Kernladung in den beiden Gleichungen zur Berechnung der α - und β -Banden (S. 499) 12, und die niedrigste Ordnungszahl 6 ist. Es werden also zwei verschmolzene C-Atome betrachtet. Man könnte genau so gut ein einzelnes Atom mit $N = 6$ und $K = 3$ oder irgendein Vielfaches dieser Zahlen als Ausgangspunkt der Anellierungsreihe nehmen, die Energie des Elektrons a bleibt immer dieselbe, und es ist nur eine Sache der Zweckmäßigkeit, welches Vielfache man wählt. Das verschmolzene Doppelatom hat sich als das zweckmäßigste erwiesen, da man dabei nur ganze und halbe Ordnungszahleneinheiten erhält.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Elektron b, das dem Elektron a in der Richtung zum Kern im „Doppelatom“ folgt. Hier verdoppelt sich zwar auch die Kernladung $N = 12$, die Abstoßungseinheiten erhöhen sich aber nur von 3 auf 5, herrührend von den 4 inneren s-Elektronen und dem Drehmoment des Elektrons b.

Die Energie des Elektrons b ist so $\frac{12^2}{5^2} \cdot \frac{R}{4}$. Da nun die Bindungsenergie allein von der Energieänderung dieses Elektrons abhängt, ist die Bindungsenergie gegeben durch den Unterschied der Energieniveaus der Elektronen b und a:

$$E_R = \frac{12^2}{5^2} \cdot \frac{R}{4} - \frac{12^2}{6^2} \cdot \frac{R}{4} = 48281 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Betrag ist mehr als doppelt so groß, wie die ermittelte Bindungsenergie der C—C-Bindung, was nicht anders zu erwarten ist, wenn man bedenkt, daß die Molekülbildung an einer bestimmten früheren Phase des Prozesses der Annäherung der beiden einzelnen Atome vor ihrer Verschmelzung stattfinden muß.

Das wird dort der Fall sein, wo die gewonnene Energie dieser Wechselwirkung von Kernen und Elektronen gleich groß ist der zu überwindenden Abstoßung der beiden C-Kerne, die bei obigen Betrachtungen noch nicht berücksichtigt wurde. Die Schwierigkeit ist, diese Phase der Molekülbildung zu finden.

Eine überraschend einfache Lösung des Problems der Bindungs- und Resonanzenergien hat sich nun aus dem Studium der Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe ergeben. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Differenz der Frequenzen der α - und β -Banden gleich ist der Differenz der Bindungs- bzw. Resonanzenergien zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern der Anellierungsreihe, z. B. der Differenz Äthan—2Methyl, Äthylen—Äthan, Benzol—3 nicht konjugierte Doppelbindungen, Naphthalin—Benzol, Anthracen—Naphthalin, Phenanthren—Diphenyl usw.

Da sich nun die Frequenzen der α - und β -Banden, wie oben angegeben, von Rydbergs Konstante als einzig experimentell ermitteltem Wert ausgehend, berechnen lassen, so sind deren Differenzen, d. i. die Bindungsenergie, gegeben durch:

$$E_R = \nu_\beta - \nu_\alpha = \frac{12^2}{K^2} R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) - \frac{12^2}{K^2} R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{7R}{K^2}.$$

Setzt man in dieser Gleichung für K die Ordnungszahl 6 des Äthans ein, so erhält man für die C—C-Bindung einen Wert von 21337 cm^{-1} oder 60.67 kcal, während 60.3 kcal aus der Verbrennungswärme gefunden werden⁷⁾. Dieser Wert ist der 2.2629te Teil des Wertes von 48281 cm^{-1} (s. o.) für 2 verschmolzene C-Atome. Mit Hilfe dieses Quotienten läßt sich nun der absolute Wert der im Molekül auf die Elektronen a und b wirkenden Kernladungen und der Abstoßungseinheiten leicht berechnen. Man erhält so für das Elektron (a) $\frac{7.9722}{3.9886}$ rund $\frac{N=8}{K=4}$ und für das Elektron (b) $\frac{7.9722}{3.6496}$ oder rund $\frac{K=8}{N=3\frac{2}{3}}$.

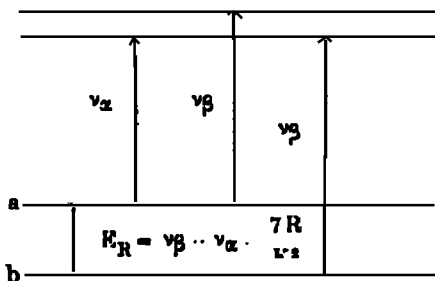
Das bedeutet also, daß sich die Atome soweit genähert haben, daß auf Elektron a und b außer der Kernladung 6 des eigenen Atoms noch $\frac{1}{3}$ der Kernladung (2) des anderen Atoms, zusammen 8 Kernladungen im Quadrat, wirksam geworden sind. Das erscheint bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß der Abstand C—C ($1.55 \pm 0.01 \text{ \AA}$) dreimal so groß ist, wie der Abstand Proton—Elektron (0.528 \AA) im Wasserstoffatom.

Die Bedeutung der Ordnungszahl ergibt sich ferner daraus, daß sie umgekehrt proportional dem Abstand C—C ist, soweit es sich um lokalisierte Bindungen handelt; der C—C-Abstand ist z. B. in Äthan $1.55 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ⁸⁾, die Ordnungszahl 6, im Äthylen ist der C—C-Abstand 1.33 \AA ⁸⁾, $K = 7$. Die umgekehrte Proportionalität ist innerhalb der Meßgenauigkeit genau erfüllt.

⁷⁾ Infolge der Ungewißheit der Atomisierungswärme des Kohlenstoffes gibt es bekanntlich einen oberen und einen unteren Wert für die C—C-Bindung, die beide mit beträchtlicher Genauigkeit bekannt sind. Eine ausgezeichnete Übersicht über das Problem geben G. E. Coates u. L. E. Sutton, Journ. chem. Soc. London 1948, 1187. Der oben angegebene untere Wert scheint nach dem Anellierungsverfahren den Vorzug zu verdienen und stimmt auch mit den anderen Werten in der Tafel (s. u.) ausgezeichnet überein.

⁸⁾ L. Pauling, The Nature of Chemical Bond 1948, 160.

Die Möglichkeit, die Bindungsenergie E_R aus der Differenz von ν_β und ν_α zu berechnen, ist nur dann gegeben, wenn das obere Niveau des ersten Anregungszustandes des Elektrons b gleich ist dem des Elektrons a und ferner der zweite Übergang ν_β von a gleich ist dem ersten Übergang von Elektron b , wie aus dem folgenden Termenschema ersichtlich ist:



Da das Elektron b allein die Bindungsenergie liefert, ist diese bei einem Übergang von b auf ein Niveau von a nicht mehr vorhanden, die Bindung muß also bei der geringsten weiteren Energiezufuhr aufgelöst werden.

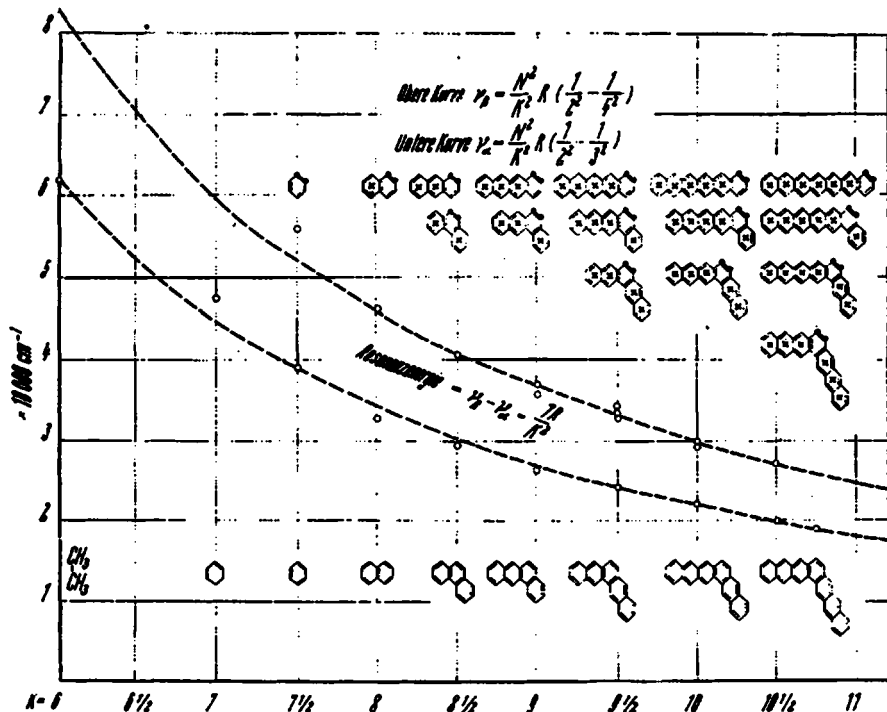
Diese Bedingung wird von allen untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen erfüllt. Das obige Termenschema ist also ein Charakteristikum für die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Es sei hier vorweggenommen, daß gestörte aromatische Resonanz, hervorgerufen durch Millis-Nixon-Effekt oder durch Deformation der Ringebene, sich in einer deutlichen Verminderung der Differenz $\nu_\beta - \nu_\alpha$ gegenüber der Berechnung und damit in einer Verminderung der Resonanzenergie zu erkennen gibt; doch das sei späteren Mitteilungen vorbehalten.

Es muß noch auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß die Elektronen a und b nicht immer verschiedene Energie haben müssen. Es kann ein Energieaustausch bis zu einem Mittelwert stattfinden. Während der sehr kurzen Zeit der Lichtabsorption ist es aber wahrscheinlicher das Elektron, ähnlich wie ein Pendel, in einer extremen Phase dieses Austausches vorzufinden, wodurch das Bandenmaximum gebildet wird, während an dem Minimum auch Zwischenphasen beteiligt sein können.

In der Abbild. 3 sind die Frequenzen der α - und β -Banden für Kohlenwasserstoffe mit steigender Ordnungszahl aufgetragen. Die obere Kurve gilt für die berechneten Frequenzen der β -Banden, die untere für die α -Banden.

Die gefundenen Werte sind durch kleine Kreise gekennzeichnet. Zunächst fällt auf, daß der Wert für die β -Bande des Benzols um 3189 cm^{-1} zu hoch liegt. Diese Abweichung wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß die Aufhebung der aromatischen Resonanz mit einer beträchtlichen Vergrößerung des C-C-Abstandes verbunden sein muß. Da nun der Elektronenübergang so schnell vor sich geht, daß diese Erweiterung des Ringes nicht erfolgen kann, muß unter Anwendung des Franck-Condon-Prinzips mehr Energie zu-

geführt werden, als bei gleichzeitiger Ringverweiterung nötig wäre. Auf sechs Bindungen verteilt, ergibt dies pro Bindung 563 cm^{-1} , ein Wert, der sehr wahrscheinlich erscheint.



Abbild. 3. Die Wellenzahlen der α - und β -Banden der Kohlenwasserstoffe aufgetragen gegen die Ordnungszahlen K . Durch die in den Formeln befindlichen Kreuzchen werden diejenigen Ringe gekennzeichnet, in denen aromatische Resonanz vorhanden ist.

Dasselbe gilt in stark abnehmendem Maße wegen der zunehmenden Starrheit des Gerüsts auch für die höheren Kohlenwasserstoffe. Im weiteren Verlauf der Kurve werden andere geringe Abweichungen bemerkbar, die Aufmerksamkeit verdienen. Es zeigt sich nämlich z. B., daß bei den „isotopen“ Kohlenwasserstoffen Pentaacen, 1,2-Benz-tetraacen und Hexaphen die β -Banden in der Reihenfolge wie die Kohlenwasserstoffe mehr angular werden, um ein Geringes nach niederen Frequenzen verschoben werden. Bei den höheren Kohlenwasserstoffen sind noch nicht alle Glieder der „Isotopen“-Familie vermessen worden, doch liegt hier anscheinend eine Regel vor, die in Zusammenhang mit einer geringen Änderung der Resonanzenergie steht.

Die Frequenzen der α -Banden lassen sich nur bei den Phenolen genau feststellen, während sie bei den Aconen durch Überlagerung durch die intensiveren p -Banden überdeckt werden. Sie lassen sich dann nur durch geringfügige Deformationen der p -Banden-Minima mit mäßiger Genauigkeit erkennen. Soweit bis jetzt festgestellt, scheinen die Absorptionsspektren bei sehr

tiefen Temperaturen, wegen der sehr starken Verschmälerung der Banden, des Auftretens von Feinstruktur und der sehr starken Verlängerung der Maxima und Minima, die Feststellung solcher Überlagerungen sehr zu erleichtern.

In der Abbild. 3 sind die Benzolkerne, in denen nach dem β -Übergang noch aromatische Resonanz vorhanden ist, mit Kreuzchen und die Bindung, in der die Absorption stattfindet, durch Punkte gekennzeichnet. Aus dem Verlauf der beiden sich nähernden Kurven ersieht man, daß die Resonanzenergie pro Ring bei den Kohlenwasserstoffen mit steigender Ordnungszahl immer geringer wird.

In der Tafel sind die entsprechenden Zahlen verzeichnet. In der 4. Kolonne ist die Summe der 4 s-Elektronen in den beiden K-Schalen und der 2 σ -Elektronen der C-C-Bindung, zusammen 6, angegeben. Sie sind die Ursache für den Beginn der Anellierungsreihe mit der Ordnungszahl $K=6$. In den folgenden Spalten ist die Zahl der π -Elektronen angegeben, die in der abstoßenden Wirkung auf das absorbierende Elektron gleich sind einem s- oder σ -Elektron und damit die Ordnungszahl und eine bzw. $\frac{1}{2}$ Einheit erhöhen. Es sind dies in der Doppelbindung 2 und dann immer 8 π -Elektronen pro Ordnungszahleneinheit. Dies erweckt eigenartige Erinnerungen an die Elektronenschalenbesetzungen bei den Elementen.

Tafel.

Zahl der Ringe	Ordnungszahl	Kohlenwasserstoff	Zahl der s- u. σ -Elektronen K = 6..	Zahl der π -Elektronen äquivalent im Abschirmeffekt einem s-Elektron, pro K Einheit						Resonanzenergie				
				7	7½	8	8½	9	9½	10	10½	E_R ber.	ΔE_R = $\frac{7R}{K^2}$	gef. Kcal
	6	Äthan	6									60.67	60.67	60.3
	7	Äthylen	6	2								105.25	44.58	102.9
1	7½	Benzol	6	2	4							38.83	38.83	39
2	8	Naphthalin	6	2		8						72.96	34.13	75
3	8½	Anthracen	6	2		8	4					103.19	30.23	105
		Phenanthren	6	2		8	4							110
4	9	Tetracen	6	2		8		8				130.16	26.97	
		Tetraphen	6	2		8		8						
5	9½	Pentacen	6	2		8		8	4			154.36	24.20	
		1.2-Benz-tetracen .	6	2		8		8	4					
		Pentaphen	6	2		8		8	4					
6	10	Hexacen	6	2		8		8		8		176.20	21.84	
	10	1.2-Benz-pentacen .	6	2		8		8		8				
	10	Hexaphen	6	2		8		8		8				
7	10½	Heptacen	6	2		8		8		8	4	196.01	19.81	
		1.2-Benzheptaphen	6	2		8		8		8	4			
		Naphtho-pentacen .	6	2		8		8		8	4			
		Heptaphen	6	2		8		8		8	4			

In der '14. Spalte stehen die Differenzen $v_\alpha - v_\beta$, berechnet nach $E_R = \frac{7R}{K^2}$. Die 13. Spalte enthält beim Äthan und Äthylen die Bindungsenergie und von

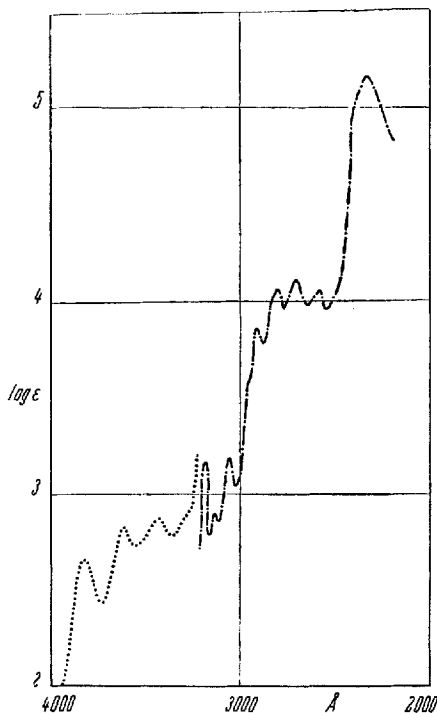
Benzol ab die Summe der aromatischen Resonanzenergien in kcal. Die 15. Spalte gibt die aus den Verbrennungswärmen gefundenen Werte, die innerhalb der Meßgenauigkeit in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten stehen.

Die hier berechneten Resonanzenergien stimmen mit den von L. Pauling⁹⁾ und von E. Hückel¹⁰⁾ angegebenen recht gut überein, während die für die höheren Kohlenwasserstoffe berechneten¹¹⁾ höher liegen als die hier angegebenen. Diese Unterschiede wirken sich bei den im folgenden beschriebenen Anwendungen sehr stark aus.

Die Isomerie der Dihydroacene.

Das Studium der Isomerie der Dihydroacene eignet sich besonders, um die Richtigkeit berechneter Resonanzenergien zu prüfen; Fehler wirken sich bei den relativ geringen Differenzen besonders stark aus.

5.14-Dihydro-pentacen (I) und 6.13-Dihydro-pentacen (II) sind bereits bekannt¹²⁾. Ihre Darstellung wurde wiederholt, die Beschreibung ihrer Eigenschaften ergänzt (s. Beschreibung der Versuche); die Absorptionsspektren sind in der Abbild. 4 wiedergegeben. Mit Hilfe der letztgenannten lassen sich die beiden Kohlenwasserstoffe besonders leicht unterscheiden und im Gemisch feststellen. I ist ein Anthracen-Derivat und II ein Naphthalin-Derivat; beide zeigen daher die charakteristische Absorption von Anthracen bzw. Naphthalin. I läßt sich als Anthracen-Derivat aus dem Gemisch mit II durch Kochen mit Maleinsäureanhydrid in Xylol entfernen. II, dessen Reinheit sich durch das Spektrum genau prüfen läßt, kann durch Sublimation i. Vak. bei ungefähr 250⁰ zu etwa 5% in I übergeführt



Abbild. 4. ———— Absorptionsspektrum des 6.13-Dihydro-pentacens (II) in Alkohol. Lage der Banden in Å: 3195, 3150, 3055, 2920; 2810, 2710, 2610; 2345.

..... Dasselbe in Benzol nach der Sublimation, 5% 5.14-Dihydro-pentacen (I) enthaltend. Lage der Banden in Å: 3830, 3620, 3450.

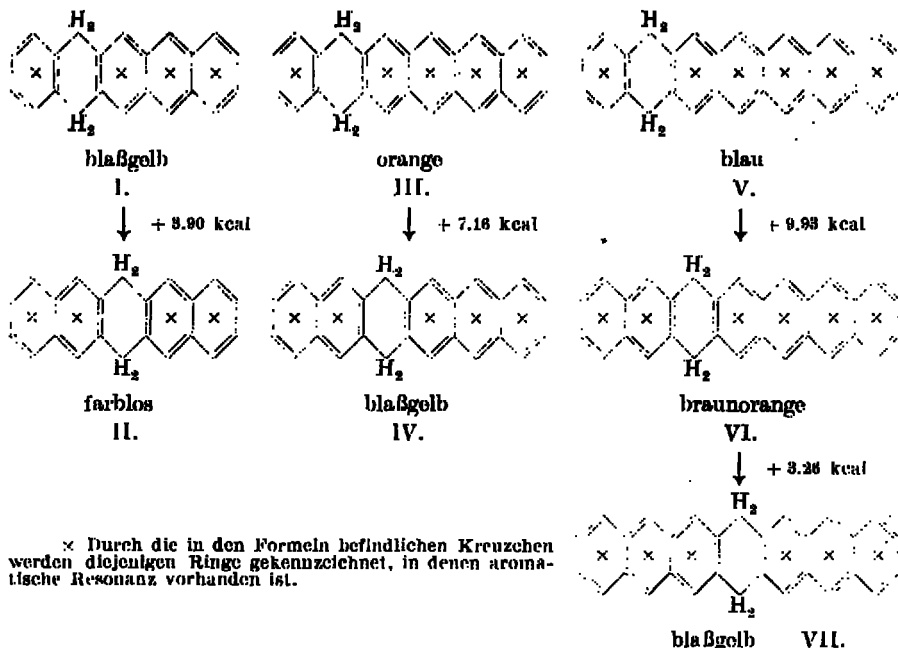
⁹⁾ The Nature of Chemical Bond 1948, 136.

¹⁰⁾ Grundzüge der Theorie ungesättigter u. aromatischer Verbindungen, 1938, S. 82, 92.

¹¹⁾ G. Berthier, C. A. Coulson, H. H. Greenwood u. A. Pullman, Compt. rend. Acad. Sciences 226, 1906 [1948].

¹²⁾ E. Clar u. Fr. John, B. 62, 3027 [1929]; 63, 2967 [1930].

werden, wie sich durch das Spektrum feststellen läßt. Die Resonanzenergie von II setzt sich aus der doppelten des Naphthalins ($72.96 \times 2 = 145.92$ kcal) zusammen. Sie ist um 3.90 kcal größer als die von I, die aus der des Anthracens und Benzols ($103.19 + 38.83 = 142.02$ kcal) besteht. Dieser Unterschied in den Resonanzenergien stimmt sehr gut mit der hier beschriebenen Umwandlung überein.



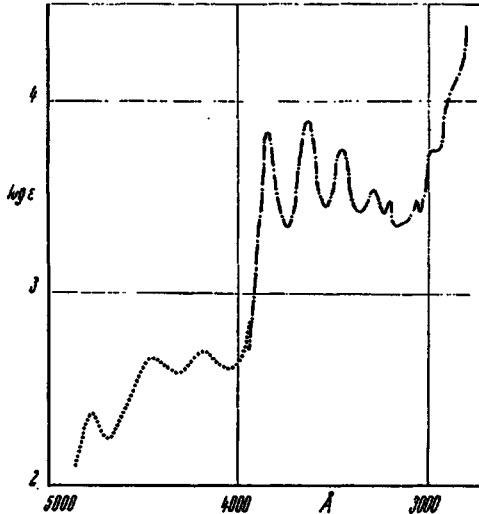
Das als Tetracen-Derivat orangefarbene 5.16-Dihydro-hexacen (III) läßt sich durch Sublimation bei etwa 300° in etwa 2% Ausbeute neben dem überwiegenden, blaßgelben 6.15-Dihydro-hexacen (IV), das ein Anthracen-Derivat ist, gewinnen und an seinem Spektrum erkennen¹³⁾ (Abbild. 5). Schon Kochen mit Xylol allein bringt zum größten Teil Umwandlung in IV. Die letzten Spuren von III werden durch vorsichtige Behandlung mit Maleinsäureanhydrid entfernt. Die Resonanzenergie von III setzt sich aus der des Tetracens und des Benzols zusammen ($130.16 + 38.83 = 168.99$ kcal) und liegt um 7.16 kcal niedriger als die von IV, die sich aus den Resonanzenergien des Anthracens und des Naphthalins ($103.19 + 72.96 = 176.15$ kcal) ergibt. Daraus erklärt sich die fast vollständige Umwandlung von III in IV.

Das blaue 5.18-Dihydro-heptacen (V) wurde von Ch. Marschalk¹⁴⁾ durch Dehydrierung von 5.7.9.14.16.18-Hexahydro-heptacen in Nitrobenzol erhalten. Durch längeres Kochen mit Nitrobenzol und durch Sublimation wird es irreversibel in 6.17-Dihydro-heptacen (VI) verwandelt. Die Nichtumkehrbarkeit der Umwandlung wird durch die hohe Umwandlungswärme von 9.93 kcal erklärt,

¹³⁾ E. Clar, B. 72, 1817 [1939], 75, 1283 [1942].

¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 5, 306 [1938]; 8, 354 [1941].

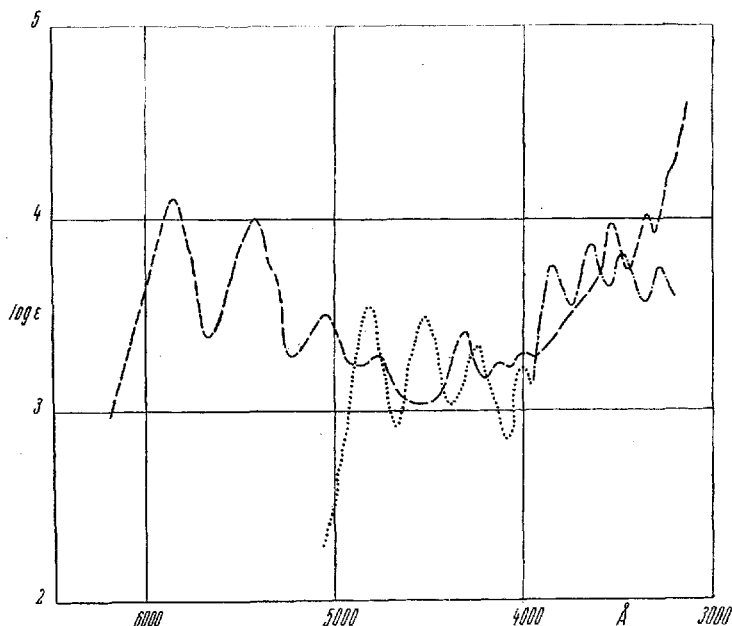
die sich aus der Differenz der Summen der Resonanzenergien von Pentacen und Benzol ($154.36 + 38.83 = 193.19$ kcal) und Tetracen und Naphthalin ($130.16 + 72.96 = 203.12$ kcal) ergibt.



Abbild. 5. ----- Absorptionsspektrum des 6.15-Dihydro-hexacens (IV) in Benzol.
Lage der Banden in Å: 3830, 3630, 3450, 3290; 3200, 3060, 2960 Å.
..... Dasselbe nach der Sublimation, 2% 5.16-Dihydro-hexacen (III) enthaltend.
Lage der Banden in Å: 4790, 4430, 4160.

Das so erhaltene braunorange 6.17-Dihydro-heptacen (VI) enthält aber, wie hier durch das Spektrum (Abbild. 6) festgestellt wird, bereits 50% des weiteren Umwandlungsproduktes des blaßgelben Anthracen-Derivates VII (7.16-Dihydro-heptacen). Es läßt sich durch vorsichtige Behandlung des Gemisches mit Maleinsäureanhydrid rein gewinnen, wird aber schon beim Umkrystallisieren aus siedendem Trichlorbenzol im merklichen Maße wieder in VI verwandelt, was bei der verhältnismäßig geringen Umwandlungswärme von 3.26 kcal verständlich erscheint. Dieser Betrag errechnet sich aus der Differenz der Resonanzenergien von VI und VII. Sie setzt sich aus der doppelten Resonanzenergie des Anthracens ($2 \times 103.19 = 206.38$ kcal) zusammen.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der die Wasserstoff-Atome ihren Platz schon in siedenden Lösungsmitteln wechseln. Eine Spaltung der C-H-Bindung wird dabei wegen der großen Bindungsenergie von 87.15 kcal sicher nicht stattfinden, vielmehr wird man an eine H-Bindung in einer Molekülverbindung als Zwischenstufe denken müssen. Im kristallisierten Zustand treten diese Isomerisierungen auch in Jahren nicht ein. Jedoch ändert das symmetrische Dihydropentacen seinen Schmelzpunkt manchmal nach einigen Monaten von 270° auf 310° , ohne daß damit eine Rückbildung des unsymmetrischen Dihydropentacens, des Anthracen-Derivates, verbunden wäre. Die Natur dieser Umwandlung ist noch nicht aufgeklärt. Andere Präparate änderten ihren Schmelzpunkt auch in 10 Jahren nicht.



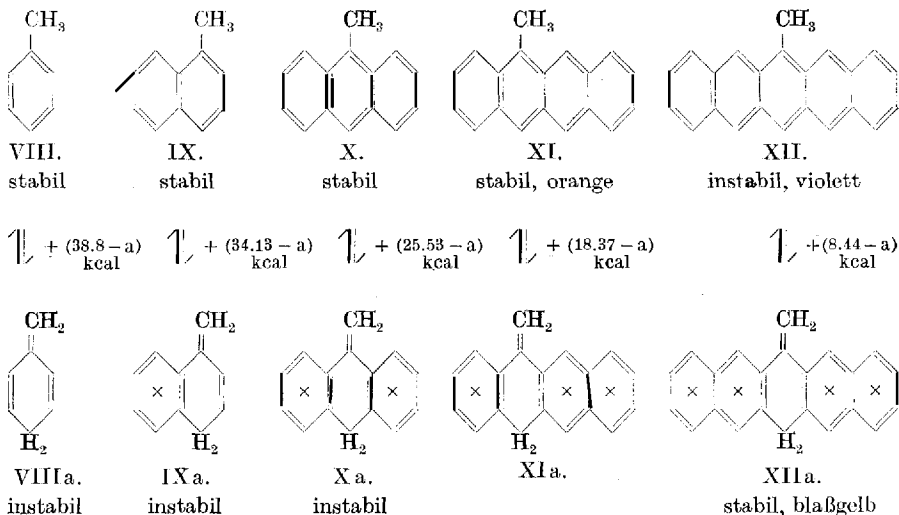
Abbild. 6. Absorptionsspektrum eines Gemisches oder einer Molekülverbindung aus gleichen Tln. 6.17-Dihydro-heptacen (VI) (Banden bei: 4820, 4520, 4240, 4090 \AA) und 7.16-Dihydro-heptacen (VII) - - - - - (Banden bei: 3850, 3640, 3470, 3300 \AA) in Trichlorbenzol. ————— Absorptionsspektrum des 5.18-Dihydro-heptacens (V) in Trichlorbenzol. Lage der Banden bei: 5870, 5430, 5010, 4780; 4300, 3530, 3360, 3210 \AA . Die Intensitäten sind bei der letzten Kurve wegen der Schwierigkeiten des Arbeitens in übersättigter Lösung unsicher.

Das Gleichgewicht zwischen Methylacenen und Methylene-dihydroacenen¹⁵⁾.

Eine Tautomerie zwischen Methylacenen (VIII–XII) und Methylene-dihydroacenen (VIIIa–XIIa) ist schon oft zur Erklärung für Seitenkettenreaktionen angenommen worden, aber noch nie ist es gelungen, ein solches Methylene-dihydroacen zu isolieren. Nach dem Anellierungsprinzip schienen die Aussichten für seine Synthese nicht schlecht zu sein, denn danach werden die Dihydro-Verbindungen der Acene mit zunehmender Ringzahl zunehmend stabiler als die Aromaten. Da die Zahl der Doppelbindungen in den an dem bisher hypothetischen Gleichgewicht beteiligten Kohlenwasserstoffpaaren jeweils dieselbe ist, wird das Gleichgewicht durch die Resonanzenergie bestimmt. Es ist also der Punkt zu erwarten, an dem die Resonanzenergie der Methylene-Verbindung, bestehend aus „aliphatischer“ Resonanz (a) zwischen der Methylene-Gruppe und den aromatischen Komplexen, und der aromatischen Resonanz in letzteren größer wird als die aromatische Resonanz in den entsprechenden Acenen mit durchlaufender Konjugation.

¹⁵⁾ Vorläufige Mitteil. s. Nature (London) 163, 921 [1949].

Da die Resonanzenergien der Acene und die der aromatischen Komplexe in den Methylen-acenen aus der Tafel (S. 504) bekannt sind, bleibt zunächst



× Durch die in den Formeln befindlichen Kreuzchen werden diejenigen Ringe gekennzeichnet, in denen aromatische Resonanz vorhanden ist.

nur der Anteil der „aliphatischen Resonanz“ unbekannt und sei mit a bezeichnet. Man erhält so das obige Bild mit den Energiedifferenzen in kcal.

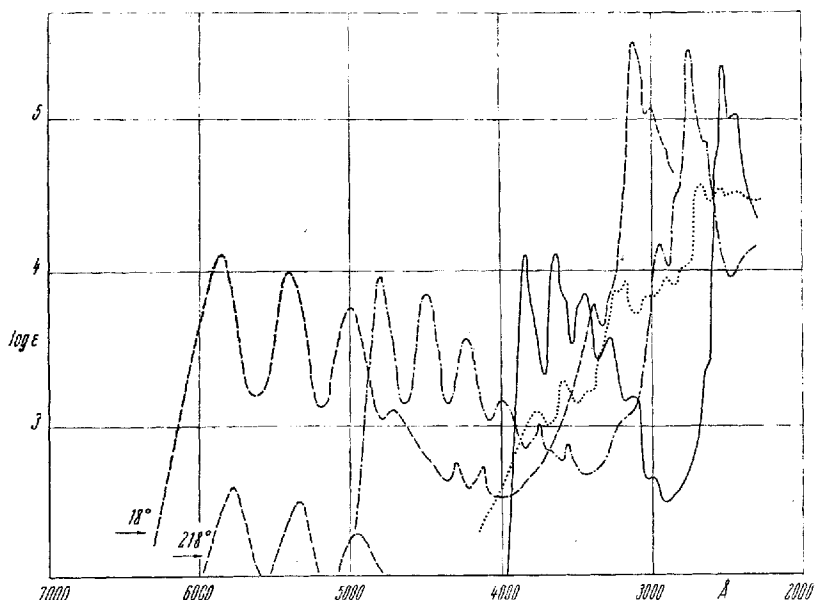
Bezüglich der Stabilitätsverhältnisse dieser Kohlenwasserstoffpaare liegt bereits eine quantenmechanische Voraussage von J. K. Sirkin und M. E. Diatkina¹⁶⁾ vor. Danach sollen sich die Energiedifferenzen mit zunehmender Ringzahl so vermindern, daß sie mit unendlicher Ringzahl null werden, die beiden Formen also dann zu gleichen Teilen am Gleichgewicht beteiligt sind¹⁷⁾.

Wir zogen es vor, die höheren Kohlenwasserstoffe tatsächlich zu synthetisieren und sind dabei zu einem ganz anderen Ergebnis gekommen. Das Absorptionsspektrum des bereits bekannten 9-Methyl-anthracens (X) ist in der Abbild. 7 wiedergegeben. Es ist dem des Anthracens sehr nahe verwandt und gibt noch keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer merklichen Menge der Methylen-Form Xa. 5-Methyl-tetracens (XI) wurde erstmalig dargestellt¹⁸⁾. Sein Absorptionsspektrum (Abbild. 7) steht zwar dem des Tetracens sehr nahe, doch läßt eine deutlich merkliche Intensitätsverminderung der Bandenmaxima gegenüber Tetracens die Möglichkeit offen, daß es in geringem Prozentsatz auch in einer schwach absorbierenden Methylen-Form XIa existieren könnte.

¹⁶⁾ Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Cl. Sci. Chim. 1946, 153; Brit. Abstr. 1946, A I 365.

¹⁷⁾ Diese Ansicht wurde in freundlichen Privatmitteilungen von führenden Autoritäten auf diesem Gebiet unterstützt; in einigen Fällen wurde sogar noch eine größere Stabilität für die Acene vorausgesetzt.

¹⁸⁾ E. Clar u. J. Wright, Nature (London) 163, 921 [1949].



Abbild. 7. ——— Absorptionsspektrum von 9-Methyl-anthracen (X) in Alkohol. Lage der Banden in Å: 3860, 3650, 3470, 3300, 3150, 3010; 2560, 2480.

----- Absorptionsspektrum des 5-Methyl-tetracens (XI) in Alkohol. Lage der Banden in Å: 4805, 4490, 4220, 3980; 3760, 3570; 2960, 2770, 2670.

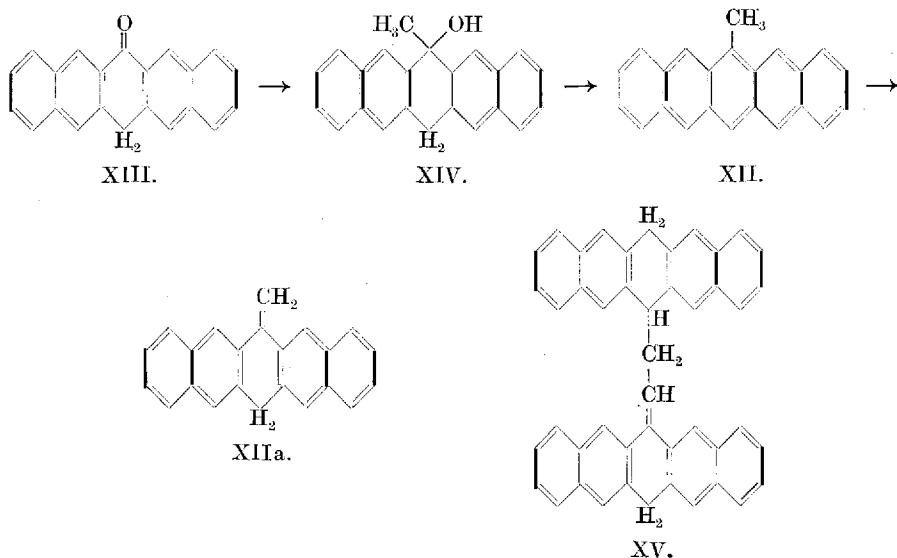
----- Berechnetes Absorptionsspektrum von 6-Methyl-pentacen (XII) in 1-Methyl-naphthalin bei 18°. Lage der Banden in Å: 5850, 5410, 5010; 4300, 4120; 3400; 3160.

----- (untere Kurve). Beobachtetes Absorptionsspektrum von 6-Methyl-pentacen (XII) bei 218° in 1-Methyl-naphthalin: 5790, 5360, 4960 Å. Intensität qualitativ. Bei rascher Abkühlung werden die schwächer werdenden Banden verschoben nach: 5850, 5410, 5010 Å.

----- Absorptionsspektrum des 6-Methylen-6.13-dihydro-pentacens (XIIa) in Alkohol. Lage der Banden in Å: 3780, 3595, 3430; 3190, 3035, 2915; 2710, 2590.

Der Versuch zur Synthese des 6-Methyl-pentacens (XII), ausgehend vom Pentacenon-(6) (XIII) (Darstellung s. im Versuchsteil S. 513), lieferte unter Bildung eines Nebenproduktes, dem vermutlich die Formel XV zukommt, über das Carbinol XIV einen blaßgelben Kohlenwasserstoff, dessen Absorptionsspektrum (Abbild. 7) nicht die geringste Ähnlichkeit mit der nach dem Anellierungsprinzip berechneten Kurve aufweist. Hier ist es offenbar, daß die Methylen-Form XIIa bei Zimmertemperatur die stabile ist. Wird die sehr schwach gelbe Lösung der Methylen-Form in 1-Methyl-naphthalin oder Trichlorbenzol unter Ausschluß von Luft auf etwa 200° erhitzt, so wird sie violettrot und läßt nun deutlich die drei ersten für Methylpentacen berechneten Banden erkennen. Beim Abkühlen verschwinden sie wieder langsam. Der

Vorgang läßt sich etwa 12 bis 15mal wiederholen, worauf dann der Kohlenwasserstoff zu einem braunen Produkt polymerisiert oder zersetzt worden ist.



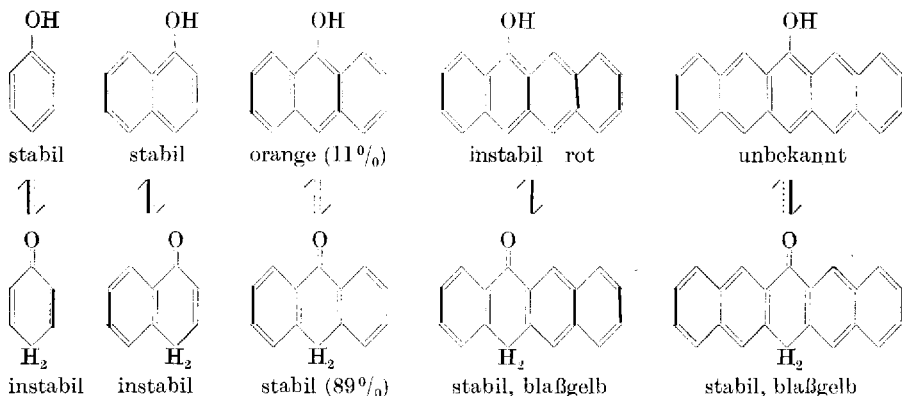
Durch Belichtung unter Luftausschluß läßt sich die rotviolette Lösung des Methylpentacens sehr schnell ausbleichen. Hier scheint sich wieder die alte Regel zu bewähren, daß Licht die Reaktionen in der Seitenkette begünstigt, d. h. die aromatische Resonanz zerstört und so die Bildung der Methylen-Formen fördert. Die Konzentration des Methylpentacens im Gleichgewicht mit der Methylen-Form beträgt bei 218°, wie durch halbquantitativen Vergleich spektroskopisch festgestellt wurde, nicht mehr als 1% und gibt damit einen ungefähren Anhaltspunkt für das thermodynamische Gleichgewicht und für die Ermittlung der Größe a . Da die Methylen-Form demnach bedeutend stabiler ist als Methylpentacene, muß a erheblich größer als 8.44 kcal und kleiner als 18.37 kcal sein. Die „aliphatische“ Resonanz zwischen der Doppelbindung und den beiden Phenylresten in dem ungefähr vergleichbaren Stilben liefert nach L. Pauling¹⁹⁾ eine Energie von 15 kcal. Setzt man diesen Betrag für a , so wird die Methylen-Form um rund 6.5 kcal stabiler als Methylpentacene. Das ist mit obigen Beobachtungen wohl vereinbar. In Wirklichkeit dürfte der Wert für a eher etwas tiefer, etwa bei 14 kcal, liegen²⁰⁾.

Es ist der Mühe wert, die Anellierungsreihe der Methylacene mit der Reihe der entsprechenden Phenole zu vergleichen. Man kann hier feststellen, daß ein meßbarer Übergang in die Keto-Verbindung schon beim Anthranol eintritt. Der Energieunterschied der beiden Reihen ist im wesentlichen durch die gefundene Energiedifferenz zwischen der Doppelbindung (in der Methylen-

¹⁹⁾ The Nature of Chemical Bond 1948, S. 137.

²⁰⁾ Die genaue Messung dieses Wertes sowie der thermodynamischen Gleichgewichte bei den Dihydroacenen wird in Angriff genommen werden, sobald eine zu diesem Zwecke gebaute Apparatur fertiggestellt ist.

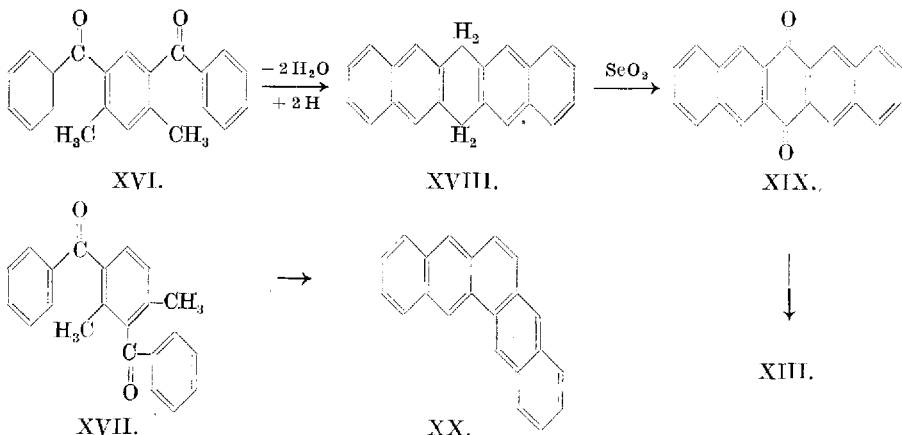
gruppe) und dem Ketoncarbonyl gegeben: sie beträgt 53.1 kcal²¹⁾. Das steht in sehr guter Übereinstimmung mit der Differenz der in der Tafel (S. 504) angegebenen Resonanzenergien von Pentacen und Anthracen von 51.17 kcal. Damit wird verständlich, warum meßbare Tautomerie bei den Phenolen schon um eine ganze Anellierungseinheit früher, beim Anthronol \rightleftharpoons Anthron, zu beobachten ist als bei den Methylacenen.



Ähnliche Anellierungsreihen, verbunden mit Tautomerie, werden sich auch für die Gleichgewichte Amin \rightleftharpoons Ketoimin und Thiophenol \rightleftharpoons Thioacenen u. a. aufstellen lassen. Das Anellierungsprinzip wird sich auch hier bewähren müssen.

Vereinfachte Synthese des Pentacen-chinons-(6.13) (XIX) und des Pentacenons-(6) (XIII).

Die Synthese von E. Clar und Fr. John²²⁾ wurde in der Weise vereinfacht, daß das rohe Keton-Gemisch XVI und XVII, wie es durch die Einwirkung von überschüssigem



Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf *m*-Xylol erhalten wird, pyrolysiert und das Kohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus Dihydropentacen (XVIII), Pentaphen (XX) und

²¹⁾ G. E. Coates u. L. E. Sutton, Journ. chem. Soc. London 1948, 1187.

²²⁾ B. 62, 3027 [1929]; 63, 2967 [1930].

etwas 2-Methyl-anthracen, mit Selenioxyd in siedendem Nitrobenzol oxydiert wird. Dabei wird fast nur Pentacenchinon-(6.13) (XIX) kristallisiert erhalten. Die anderen Kohlenwasserstoffe bleiben meist, oxydiert oder nicht oxydiert, in der Mutterlauge. Die letzten Reste davon werden bei der folgenden Behandlung mit konz. Schwefelsäure, Fällung mit Wasser und Reduktion mit alkal. Dithionit nach Ch. Marschalk²³⁾ entfernt. Pentacenchinon wird zum unlöslichen Pentacenon-(6) (XIII) und die Begleitstoffe werden zu löslichen Kúpen reduziert.

Diese Arbeit wurde während einer I. C. I. Research Fellowship an der Universität Glasgow ausgeführt. Mein besonderer Dank gebührt Hrn. Prof. Dr. J. W. Cook F. R. S. für seine dauernde Förderung und Hilfsbereitschaft.

Beschreibung der Versuche.

Pentacen-chinon-(6.13) (XIX) und Pentacenon-(6) (XIII): 53 g *m*-Xylol und 160 g Benzoylchlorid werden bei Zimmertemperatur allmählich mit 150 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem sich die heftige Reaktion etwas beruhigt hat, wird 1 Stde. auf 170° erhitzt. Man zerlegt in der bekannten Weise mit Eis und verd. Salzsäure und nimmt das Diketon-Gemisch (XVI u. XVII) mit warmem Xylol auf. Die Xylol-schicht wird im Scheidetrichter gründlich mit warmer verd. Salzsäure, Wasser und dann mit verd. Ammoniak-Lösung gewaschen. Man trennt vom wäbr. Teil ab, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert das Xylol ab. Über 300° gehen etwa 20 g *m*-Xylophenon über, die bei dem nächsten Ansatz zur Friedel-Crafttschen Reaktion zugefügt werden können.

Bei 370–406° vollzieht sich die Pyrolyse innerhalb 1 Stde. Nachdem Wasser, ein öliges Destillat und etwas 2-Methyl-anthracen überdestilliert sind, erhält man 80 g Rückstand, der i. Vak. sublimiert wird und dabei 26 g Sublimationsprodukt und 54 g Koks liefert.

Das Sublimationsprodukt wird in 300 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 25 g Selenioxyd $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht. Man filtriert heiß; beim Erkalten kristallisieren 7 g schon ziemlich reines Pentacenchinon XIX aus. Es wird in 150 ccm konz. Schwefelsäure kalt gelöst und in Wasser gegossen. Der Niederschlag wird gründlich mit heißem Wasser gewaschen und noch feucht in 500 ccm Wasser suspendiert. Man setzt 100 ccm 30-proz. Natronlauge und 40 g Natriumdithionit zu und erhitzt 1 Stde. bis nahe zum Sieden unter Luftabschluß. Das Pentacenon XIII wird rasch von der blaßroten Kúpe abgesaugt und gründlich mit alkal. Dithionit und heißem Wasser gewaschen. Man erhält etwa 6 g fast farbloses Pentacenon, das sich in konz. Schwefelsäure zuerst rein braun lösen muß. Eine sofortige Grün- oder Blaufärbung zeigt unvollständige Reduktion an. Man kristallisiert noch aus Pyridin um; Schmp. 290–291° (evak. Capillare).

6-Methyl-pentacen (XII) bzw. 6-Methylen-6.13-dihydro-pentacen (XIIa): 5 g Pentacenon-(6) (XIII) werden fein gepulvert in trockenem Benzol suspendiert und mit einer Grignard-Lösung aus 5 g Magnesium und überschüss. Methyljodid versetzt. Das Pentacenon geht alsbald in Lösung. Sodann wird im Scheidetrichter mit Eis und verd. Essigsäure zerlegt. Die folgenden Umsetzungen werden unter Kohlendioxyd vorgenommen. Man trennt die wäbr. Schicht ab, wäscht mit Wasser und filtriert die Benzolschicht von den feinen farblosen Krystallen der vermutlichen Formel XV. Sie sind sehr schwer löslich, lösen sich in konz. Schwefelsäure grüngelb und schmelzen unter Zersetzung bei 420° (unkorr. evak. Capillare); sie haben wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$.

$C_{16}H_{12}$ (584.7) Ber. C 94.48 H 5.52 Gef. C 94.20 H 5.78.

Das Filtrat wird stark eingeeengt, wobei es zunächst tief violettrot und bald viel blasser wird. Dies zeigt an, daß die Wasserabspaltung aus dem Carbinol XIV zunächst zum Methylpentacen und dann durch Umlagerung zur Methylen-Form führt, die beim Erkalten auskristallisiert. Zur Entfernung der letzten Spuren Methylpentacen wird die Ausscheidung unter Zusatz von wenig Maleinsäureanhydrid aus Xylol umkristallisiert. Die Methylen-Form XIIa bildet blaßgelbe Nadeln, die nicht empfindlich gegen diffuses Licht und Sauerstoff sind und sich in konz. Schwefelsäure zuerst blau, dann bald braun werdend lösen. Sie schmelzen in evakuierter Capillare zwischen 244 und 254° zu einer tiefroten Flüssigkeit.

$C_{23}H_{16}$ (292.4) Ber. C 94.48 H 5.51 Gef. C 94.43 H 5.65.

²³⁾ Bull. Soc. chim. Franco [5] 4, 1547 [1937].

Bei der Oxydation mit Selendioxyd in siedendem Nitrobenzol gibt der Kohlenwasserstoff Pentacen-chinon-(6.13), welches durch den Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt 386° (unkorr.) identifiziert wurde.

6.13-Dihydro-pentacen (II): Um diesen Kohlenwasserstoff absolut frei von Pentaphen zu erhalten, gewinnt man ihn am besten durch Zinkstaubschmelze in der üblichen Ausführungsform²⁴) von Pentacenon-(6) (XIII) oder aus dem leicht erhältlichen 5.7.12.14-Tetraoxy-6.13-dihydro-pentacen²⁵).

Das sublimierte Produkt wird unter Zusatz von etwas Maleinsäureanhydrid 1 Stde. in Xylol gekocht. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 270–271° (unkorr., evak. Capillare) und bleiben viele Jahre lang farblos. Der Schmelzpunkt steigt jedoch manchmal schon nach 1 Monat auf 310°. Bei der Vakuumsublimation entstehen etwa 5% 5.14-Dihydro-pentacen (I) (s. Abbild. 4), die sich wieder mit Maleinsäureanhydrid entfernen lassen.

Hexaphen: Der früher dargestellte Kohlenwasserstoff²⁶) enthält eine Spur Tetracen, das sich in der ersten Absorptionsbande bemerkbar machte. Ein spektralreines Produkt konnte nunmehr durch eine allerdings verlustbringende fraktionierte Behandlung mit kleinen Anteilen Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol gewonnen werden. Der Schmelzpunkt des goldgelben Kohlenwasserstoffes konnte dabei auf 325° (unkorr., evak. Capillare) gesteigert werden.

6.15-Dihydro-hexacen (IV): Mehrfache Wiederholungen der früheren Synthesen haben gezeigt, daß das erste Verfahren²⁷) sicherer spektralreinen Kohlenwasserstoff liefert als das zweite²⁸), bei dem in einigen Fällen die Bildung von etwas Hexaphen und 3.4-Benz-pentaphen nebenher durch das Absorptionsspektrum festgestellt werden konnte.

Reines 6.15-Dihydro-hexacen gibt bei der Vakuumsublimation etwas 5.16-Dihydro-hexacen (III; s. Absorptionsspektrum, Abbild. 6), das durch vorsichtige Behandlung mit wenig Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol wieder entfernt werden kann. Als Krystall blieb es bis jetzt (nach 10 Jahren) unverändert.

5.18-Dihydro-heptacen (V): Eine Probe des mir von Hrn. Ch. Marschalk freundlichst zur Verfügung gestellten Kohlenwasserstoffes zeigt in Trichlorbenzol die typischen Pentacen-Banden bei 5870, 5430, 5010 Å (Abbild. 6).

6.17-Dihydro-heptacen (VI) und 7.16-Dihydro-heptacen (VII): Dieses Kohlenwasserstoff-Gemisch läßt sich in vereinfachter Weise darstellen, wenn man das Reduktionsprodukt, das nach Marschalk²⁹) aus Tetrachlor-heptacen-dichinon mit alkalischem Dithionit gewonnen wird, der Zinkstaubschmelze unterwirft.

5 g des obigen Reduktionsproduktes werden mit 10 g Zinkstaub fein verrieben, mit 10 g Natriumchlorid und 50 g feuchtem Zinkchlorid versetzt und unter Rühren innerhalb einiger Minuten auf 310° erhitzt. Man löst die Schmelze in verd. Salzsäure und sublimiert den gründlich gewaschenen Rückstand i. Vak. Das Sublimationsprodukt liefert nach dem Umkrystallisieren aus 1-Methyl-naphthalin schöne braunorangefarbene Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure erst braun, dann grün lösen und auch sonst alle Eigenschaften des von Marschalk beschriebenen Kohlenwasserstoffes zeigen.

Obwohl der Kohlenwasserstoff einen einheitlichen Eindruck macht, besteht er nach dem Absorptionsspektrum (Abbild. 6) aus gleichen Teilen 6.17-Dihydro- (VI) und 7.16-Dihydro-heptacen (VII). Dieses, ein Anthracen-Derivat von etwas geringerer Reaktivität als VI, kann man unter beträchtlichen Verlusten fast rein erhalten, wenn man die Lösung des Kohlenwasserstoffgemisches in siedendem Trichlorbenzol mit kleinen Mengen Maleinsäureanhydrid behandelt. 7.16-Dihydro-heptacen (VII) krystallisiert beim Erkalten in blaßgelben Blättchen aus, die schon beim Umkrystallisieren aus siedendem Trichlorbenzol wieder teilweise die orange Farbe des 6.17-Dihydro-heptacens annehmen.

Die einheitliche Erscheinung des in orangebraunen Nadeln krystallisierenden Gemisches aus gleichen Teilen der isomeren Kohlenwasserstoffe läßt die Vermutung aufkommen, daß es sich um eine Molekülverbindung handeln könnte.

²⁴) E. Clar, B. 72, 1645 [1939]. ²⁵) E. Clar, B. 73, 409 [1940]. ²⁶) E. Clar, B. 73, 81 [1940].

²⁷) E. Clar, B. 72, 1817 [1939]. ²⁸) E. Clar, B. 75, 1283 [1942].

²⁹) Bull. Soc. chim. France [5] 8, 360 [1941].