

Die Ultraviolettaborption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe

(4. Mitteilung)

Zur Konstitution des Hexahydropyrens

Von

M. PESTEMER und F. MANCHEN

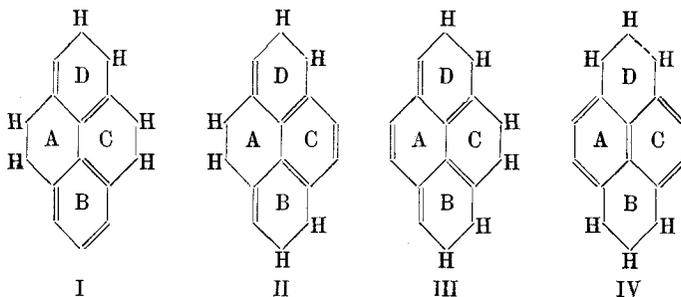
Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Textfiguren

(Eingegangen am 20. 4. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

Die Hydrierung von Pyren mit naszierendem Wasserstoff läuft nach ZINKE und RISTIC¹ bis zu einem Produkt, das nach dem Ergebnis der Elementaranalyse (vgl. Tab. 1) einem Hexahydropyren entspricht, das mit dem von GRAEBE² durch Hydrieren von Pyren mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Hexahydropyren im Schmelzpunkt übereinstimmt.

Für die Konstitution eines solchen Körpers bestehen von vornherein verschiedene Möglichkeiten, je nach den Stellen, an denen die Hydrierung angreift, und man kann die folgenden vier Konstitutionsformeln zur Diskussion stellen:



Diese Formelbilder unterscheiden sich dadurch, daß sie in gleicher Anordnung durch verschiedene zum Teil unveränderte aromatische Ringe, zum Teil durch Ringe, die noch Doppelbindungen enthalten und schließlich durch rein aliphatische Ringe aufgebaut

¹ A. ZINKE und J. RISTIC, Dissertation J. RISTIC, Univ. Graz (1936). Siehe auch G. GOLDSCHMIEDT, Liebigs Ann. Chem. 351 (1907) 226.

² C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. 158 (1871) 285.

Tabelle 1.
Elementaranalysen¹.

	F. P.	experim. best.		berechnet	
		% H	% C	% H	% C
Pyren	149°	—	—	—	—
Hexahydropyren	129°	7'80	92'54	7'69	92'31
„Dihydropyren“	106°	6'30	94'23	5'88	94'12
„Tetrahydropyren“	84°	7'09	93'16	6'80	93'20

sind. Die Ultraviolettabsorption durch solche kondensierte Ringssysteme wird nun erfahrungsgemäß ausschließlich durch die aromatischen Ringe oder durch solche bewirkt, die noch Doppelbindungen enthalten, während Ringe, die durch die Aufspaltung aller Doppelbindungen vollständig alizyklisch geworden sind, keine Eigenabsorption im Sichtbaren und Ultraviolett aufweisen und ihre Wirkung, vergleichbar mit der substituierter Alkylgruppen, sich nur in einer Verschiebung der Absorptionsbanden von Chromophoren im gleichen Molekül (aromatische Ringe gegen niedrigere Wellenzahlen) äußert, wobei die Höhe der Extinktion meist keine oder nur sehr geringfügige Änderungen erleidet und der Kurventypus jedenfalls erhalten bleibt. So verhält sich z. B. das Tetrahydronaphthalin³ (Tetralin) wie ein Benzolderivat mit gesättigter Seitenkette und das Hexahydroperylen wie ein substituiertes Phenanthren⁴. Demnach darf man erwarten, daß die in den Formeln I bis IV enthaltenen Konstellationen von aromatischen Ringen und Doppelbindungen im Wesentlichen unbeeinflusst durch aliphatische Brücken sich im Absorptionsspektrum äußern werden und man wird durch den Vergleich mit den Spektren analog gebauter Substanzen die tatsächlich vorhandene Konstitution herausfinden können.

Nach Formel I ist nur ein Benzolkern (*B*) intakt, zu dem zwei Doppelbindungen in einer Weise konjugiert sind, daß der Kohlenwasserstoff seinen ungesättigten und aromatischen Bestandteilen nach einen dem Dihydrodiphenyl gleichen Typus zeigen müßte.

Der Formel II entspricht ebenfalls ein unveränderter Benzolkern (*C*) mit zwei konjugierten Doppelbindungen, hier jedoch in

³ Siehe H. LEY, Hdbch. d. Physik XXI (Berlin 1929), Kap. 2, S. 134, sowie R. A. MORTON und A. J. A. GONVEIA, J. chem. Soc. London, (1934), 916.

⁴ Nach CHENG HUA-CHIH und H. CONRAD-BILLROTH, Z. physik. Chem. B, 20 (1933) 339.

einer Anordnung, die dem *o*-Divinylbenzol entspricht. Nach Messungen am Styrol, Tetrahydrodiphenyl⁵, sowie am Propenylbenzol⁶ tritt bei substituierten Benzolen, die in der Seitenkette eine zum Benzolkern konjugierte Doppelbindung enthalten, eine bedeutende

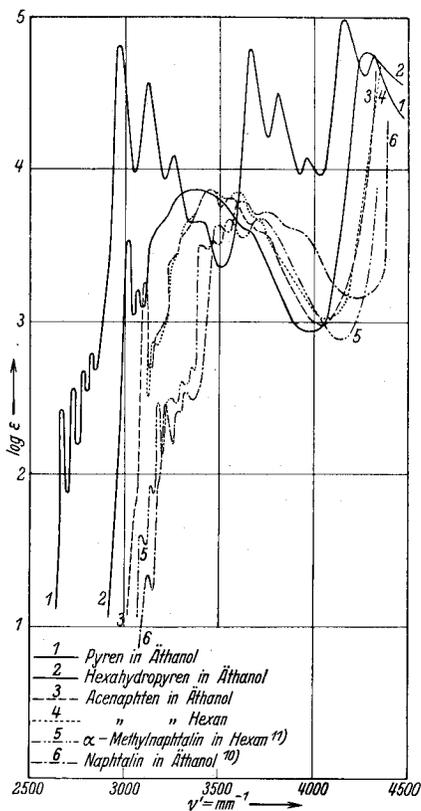


Fig. 1.

Erhöhung der Extinktion der Absorptionsbande auf, die mindestens eine Einheit im $\log \varepsilon$ ⁷ gegenüber Benzol beträgt, der Bandentypus ist wie beim Benzol im betrachteten Wellenzahlenbereich der einer einzigen Elektronensprungbande. Für Formel I oder II wäre also, da mutmaßlich die Konjugation einer zweiten Doppelbindung sich nur in einer weiteren Erhöhung und Frequenzverschiebung ausdrücken dürfte, eine einzige Absorptionsbande mit einer Extinktionshöhe $\log \varepsilon > 3.4$ zu erwarten. Das deutliche Auftreten zweier Absorptionsbanden beim Hexahydopyren (Fig. 1, Kurve 2) macht es daher sehr unwahrscheinlich, daß eines der beiden Formelbilder I und II der tatsächlichen Konstitution entspricht.

Die auf Grund von Überlegungen über den Verlauf der

Hydrierungsreaktionen unwahrscheinlichste Konstitution gibt das Formelbild III wieder. Verlaufen doch die Hydrierungen kondensierter Kohlenwasserstoffe stets so, daß bei Anlagerung von Wasserstoff ein einmal angegriffener Kern zuerst vollständig

⁵ 3. Mitt. dieser Reihe: M. PESTEMER u. L. WILIGUT, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **144** (1935) 251 bzw. Monatsh. Chem. **66** (1935) 119.

⁶ Dissertation P. SCHORNING, Berlin (1933), Kurven in der 3. Mitt., Zitat 5.

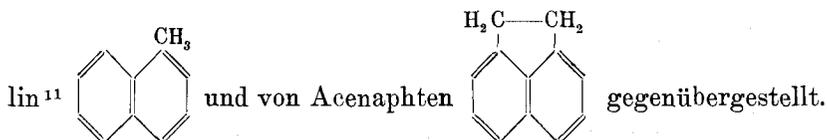
⁷ $\varepsilon = \frac{\log \frac{I_0}{I_D}}{c \cdot d}$, I_0 Intensität des eintretenden, I_D des austretenden Lichtes,

c Konzentration in Molen je Liter Lösung, d Schichtdicke in Zentimetern, ε dekadischer, molarer Extinktionskoeffizient.

hydriert wird, bevor ein nächster angegriffen wird, bzw. daß bei innermolekularen Umlagerungen möglichst lange aromatische Kerne erhalten bleiben, die dann oft durch die angelagerten hydrierten Brücken weitgehend gegen weitere Hydrierung geschützt sind⁸. Demnach ist die Konstitution nach Formel III, wo drei Ringe gleichzeitig hydriert und keiner der vier Ringe mehr aromatisch wäre, äußerst unwahrscheinlich.

Aus denselben Überlegungen heraus kommt dagegen der Formel IV die größte Wahrscheinlichkeit zu. Nach dieser greift die Hydrierung an den in Peristellung zum Naphthalinkern (AC) kondensierten Ringen an, also an Stellen, die nach aller Erfahrung am reaktionsfähigsten sind, und diese Ringe werden vollkommen hydriert, während der Naphthalinkern selbst unberührt und vollkommen aromatisch bleibt. Da er durch die beiden kondensierten alizyklischen Ringe (B und D) dann abgeschirmt ist, wird auch verständlich, warum die Reduktion mit naszierendem Wasserstoff oder Jodwasserstoffsäure nicht weiterläuft, sondern beim Hexahydrokörper stehen bleibt.

Nach dem oben Gesagten müßte die Absorptionskurve des Hexahydropyrens, wenn dessen Konstitution der Formel IV entspricht, den Typus der Absorptionskurve des Naphthalins zeigen, mit solchen Änderungen, wie sie durch aliphatische Substituenten bewirkt werden. In Fig. 1 ist die Absorptionskurve des Hexahydropyrens einerseits, um den markanten Unterschied gegenüber der nicht hydrierten Substanz zu zeigen, der des Pyrens⁹, andererseits um die Übereinstimmung mit der Struktur alkylsubstituierter Naphthaline darzutun, denen von Naphthalin¹⁰, α -Methylnaphtha-



Wie man sieht, hat die Absorptionskurve des Hexahydropyrens durchaus den Typus der Naphthalinkurve und ihr Verlauf ent-

⁸ Vgl. W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig (1934), 2. Aufl., 1. Bd., S. 374 ff.

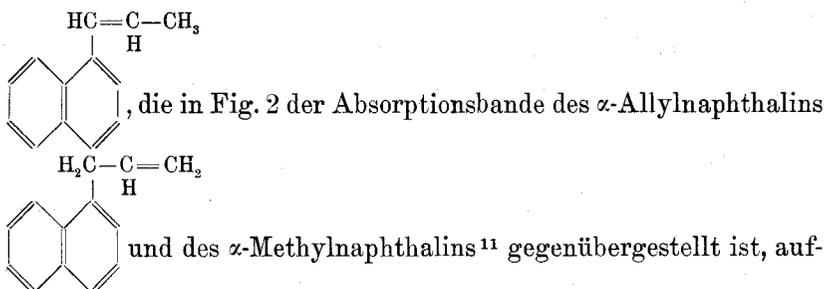
⁹ In guter Übereinstimmung mit den Messungen von J. RADULESCU, Ber. dtsh. chem. Ges. 64 (1931) 2238, während die von E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. 65 (1932) 1426 gemessene Kurve eine kleine Verschiebung nach höheren Frequenzen zeigt.

¹⁰ E. CLAR u. LOMBARDI, Ber. dtsh. chem. Ges. 65 (1932) 1412.

¹¹ H. DE LASZLO, Z. physik. Chem. 118 (1925) 400.

spricht sowohl nach der allgemeinen Lage der beiden großen Elektronensprungbanden, als auch in den Einzelheiten der Feinstruktur der Schwingungsteilbanden durchaus den Erwartungen, die unter schätzungsweiser Extrapolation von dem Einfluß der einfachen Alkylsubstitution im α -Methylnaphthalin über den der doppelten im Acenaphten zu dem der vierfachen im Hexahydropyren auf den Bandenverlauf des Naphthalins zu stellen sind. Demnach kann man mit ziemlicher Sicherheit, insbesondere im Hinblick auf die Übereinstimmung mit den Überlegungen über den Reaktionsablauf, dem Hexahydropyren die in Formel IV wiedergegebene Konstitution zuschreiben.

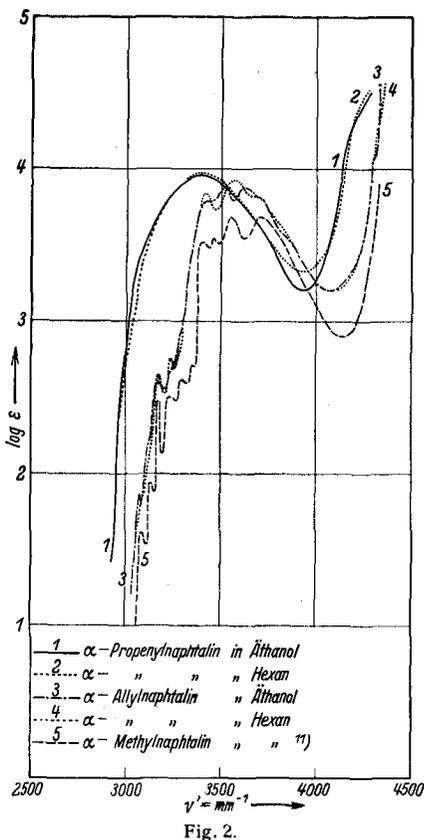
Bei der von ZINKE und RISTIC¹ durchgeführten Hydrierung von Pyren mit naszierendem Wasserstoff ließen sich zwei schwächer als das Hexahydropyren hydrierte Zwischenprodukte mit konstantem Schmelzpunkt fassen. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte der Elementaranalyse stimmen innerhalb der hier allerdings nicht geringen Fehlergrenze der *H*-Bestimmung mit den für Di- und Tetrahydropyren berechneten Werten überein, so daß man auf das Vorliegen solcher einheitlicher Substanzen schließen könnte. Nach den Ergebnissen der Untersuchung am Hexahydropyren wären bei diesen Substanzen Konstellationen zu erwarten, bei denen im Dihydro- zwei, im Tetrahydropyren eine Doppelbindung in Konjugation zu einem Naphthalinkern stehen. Zum Vergleich wurde deshalb die Absorptionskurve des α -Propenylnaphthalins



genommen. Das Vorhandensein einer Doppelbindung im α -Allyl- und -Propenylnaphthalin äußert sich in einer deutlichen Erhöhung der Gesamtabsorption, wobei jedoch das Allylnaphthalin, in dem die Doppelbindung nicht mit dem Naphthalinkern konjugiert ist, keine merkliche Wellenzahlenverschiebung der Absorption gegenüber dem Methylnaphthalin zeigt. In gleicher Weise wie bei den analog konstituierten Benzolderivaten bewirkt die Konjugation der Doppelbindung im α -Propenylnaphthalin eine deutliche Verschie-

bung nach niedrigeren Wellenzahlen sowie ein Verwaschen der Feinstruktur. Die Extinktionserhöhung bei der Konjugation einer Doppelbindung mit dem Benzolkern, die sehr beträchtlich ist und mehr als eine Zehnerpotenz im Extinktionskoeffizienten beträgt⁵, ist bei Konjugation mit Naphthalin jedoch nur sehr gering, wie aus dem Vergleich der Kurve des α -Propenyl- mit der des α -Allylnaphthalins hervorgeht, offenbar deshalb, weil durch die Kondensation zweier Benzolkerne zum Naphthalin dieses dem Benzol gegenüber schon eine mehr als eine Zehnerpotenz betragende Extinktionserhöhung aufweist, die sich durch die weitere Konjugation mit einer Doppelbindung nicht mehr stark beeinflussen läßt.

Vergleicht man nun mit der Absorptionskurve des α -Propenyl-naphthalins die Kurven der als „Dihydro-“ und „Tetrahydropyren“ angesprochenen Substanzen, die in Fig. 3 und 4 wiedergegeben sind, so sieht man, daß von einer Ähnlichkeit keine Rede sein kann, sondern daß die Kurven dieser Substanzen vielmehr weitgehend in ihrer Struktur mit dem Pyren übereinstimmen. Nur in dem Bereiche von $\nu = 3200 \text{ mm}^{-1}$ bis 3600 mm^{-1} , wo beim Hexa-



hydropyren das Maximum auftritt, ist eine relative Änderung der Extinktionshöhe zu beobachten. Es ist daher anzunehmen, daß die beiden isolierten Zwischenprodukte kein Di- bzw. Tetrahydropyren sind, sondern daß hier Mischungen von Pyren und Hexahydro-pyren in einem bestimmten Verhältnisse vorliegen. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß die additiv bestimmten Absorptionskurven der auf Grund der analytischen Zusammensetzung nach der Mischungsregel zu 52:48 bzw. 25:75% Pyren zu Hexahydro-pyren ermittelten entsprechenden Gemische (Kurven 3

in Fig. 3 und 4) mit den gemessenen Kurven so gut übereinstimmen, wie man es bei der hier infolge der Unsicherheit sowohl in der Bestimmung des *H*-Gehaltes wie des Extinktionskoeffizienten etwas größeren Fehlergrenze erwarten kann. Der Umstand, daß beide Zwischenkörper recht konstante Schmelzpunkte zeigen, dürfte dahin zu deuten sein, daß im binären System Pyren-Hexahydroxyren vielleicht eine konstante Reihe von Misch-

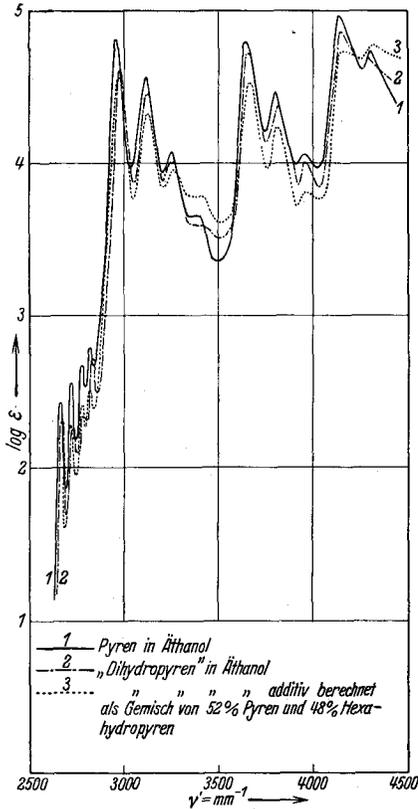


Fig. 3.

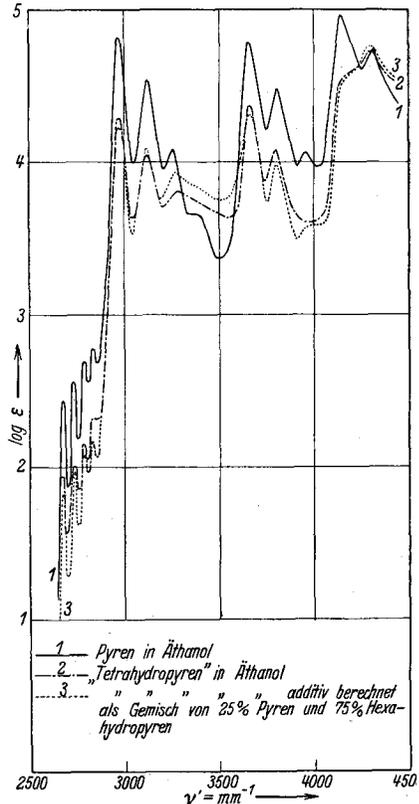


Fig. 4.

kristallen mit kleinen Umwandlungsintervallen oder auch singuläre Molekülverbindungen 1:3 bzw. 2:3 vorliegen, worüber durch Aufnahme eines Zustandsdiagramms nähere Aufklärung zu erhalten wäre.

Experimentelles.

Die Methodik der Aufnahmen war dieselbe wie bei der dritten Mitteilung dieser Reihe⁵.

Pyren, Hexahydroxyren sowie die als Di- und Tetrahydroxyren bezeichneten Hydrierungsprodukte wurden uns von Herrn Prof. Dr. A. ZINKE zur Verfügung gestellt. Sie wurden mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und ihre

Tabelle 2. Lage der Bandenmaxima von:

Pyren 0'000693 bzw.													
0'007865 molar in													
Äthanol	2670	2735	2780	2830	2975	3125	3260	3670	3812	3970	4155	4318	ν' mm ⁻¹
	(2'43)	(2'56)	(2'67)	(2'78)	(4'81)	(4'58)	(4'10)	(4'81)	(4'51)	(4'08)	(4'99)	(4'77)	log ϵ
„Dihydropyren“													
0'00140 molar in													
Äthanol	2675	2738	—	2830	2980	3130	3260	3660	3824	3960	4154	4297	ν' mm ⁻¹
	(2'26)	(2'26)	—	(2'72)	(4'59)	(4'42)	(3'96)	(4'71)	(4'36)	(4'00)	(4'86)	(4'69)	log ϵ
„Tetrahydropyren“													
0'00698 bzw.													
0'000558 molar in													
Äthanol	2670	2745	2790	2840	2978	3120	3270	3670	3840	—	—	4290	ν' mm ⁻¹
	(1'94)	(2'03)	(2'16)	(2'32)	(4'28)	(4'04)	(3'79)	(4'31)	(4'09)	—	—	(4'74)	log ϵ

Hexahydropyren 0'00632 bzw.

0'000506 molar in Äthanol	3022	3070	3382	—	—	4280	ν' mm ⁻¹
	(3'51)	(3'20)	(3'88)	—	—	(4'78)	log ϵ

Acenaphten 0'00852 bzw. 0'000682

molar in Äthanol	3110	—	3460	3565	—	—	ν' mm ⁻¹
	(3'26)	—	(3'88)	(3'81)	—	—	log ϵ

Acenaphten 0'00892 bzw. 0'000713

molar in Hexan	3110	4146	3450	3584	—	—	ν' mm ⁻¹
	(3'25)	(2'89)	(3'86)	(3'85)	—	—	log ϵ

 α -Allylnaphtalin 0'000697 bzw.

0'00872 molar in Äthanol	3175	—	3442	3525	3630	—	ν' mm ⁻¹
	(2'66)	—	(3'79)	(3'87)	(3'87)	—	log ϵ

 α -Allylnaphtalin 0'000787 bzw.

0'00984 molar in Hexan	3186	3250	3430	3560	—	—	ν' mm ⁻¹
	(2'61)	(2'75)	(3'83)	(3'92)	—	—	log ϵ

 α -Propenylaphtalin 0'0004208

bzw. 0'01052 molar in Äthanol	—	—	3380	—	—	—	ν' mm ⁻¹
	—	—	(3'95)	—	—	—	log ϵ

 α -Propenylaphtalin 0'0003824

bzw. 0'00956 molar in Hexan	—	—	3420	—	—	—	ν' mm ⁻¹
	—	—	(3'95)	—	—	—	log ϵ

Reinheit durch die Feststellung der Konstanz des Schmelzpunktes kontrolliert. Acenaphten, reinst (Kahlbaum), wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 95'0° (korr.). Die Herstellung von α -Allyl- und -Propenylaphtalin, die nach den Angaben von TIFFENAU und DAUDEL¹² durchgeführt wurde, verdanken wir den Herren Doz. Dr. A. PON-

¹² TIFFENAU und DAUDEL, Compt. rend. 147 (1908) 678.

GRATZ und E. MAYER. α -Allylnaphthalin wurde durch Grignadierung von α -Bromnaphthalin mit Allylbromid erhalten und dreimal im Vakuum destilliert (Kp. 12 mm: 130–131°). Durch Umlagerung unter dem Einfluß von alkoholischer Kalilauge wurde daraus das α -Propenyl-naphthalin gewonnen, das bei dreimaliger Vakuumdestillation den Kp. 12 mm: 135–136° zeigte.

Die Lage der Bandenmaxima in den Absorptionskurven der von uns untersuchten Substanzen ist in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Herrn Prof. Dr. A. ZINKE bringen wir für Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit unseren aufrichtigen Dank zum Ausdruck.