

## Beziehungen

## zwischen Konstitution, Reaktivität und Farbe von aromatischen Kohlenwasserstoffen\*)

Von Doz. Dr. E. CLAR, Privatlaboratorium, Herrnskretschen (Sudetenland)

Bekanntlich führten die vergleichenden Untersuchungen Kekulé's in der aliphatischen Reihe zur Erkennung der Verkettung der C-Atome und weiterhin zum Aufbau der Strukturchemie. Diese Studien konnten aber nur auf homologe Reihen in der aromatischen Chemie ausgedehnt werden und ergaben hier dieselben Gesetzmäßigkeiten wie in der aliphatischen Reihe.

Vergleichende Untersuchungen von benzogenen Reihen, d. h. aromatischen Kohlenwasserstoffen, die durch Verschmelzung mehrerer Benzol-Kerne in verschiedener Weise entstanden sind, wurden aber erst seit kurzem möglich, nachdem das letzte Jahrzehnt eine große Anzahl Synthesen neuer aromatischer Kohlenwasserstoffe gebracht hatte. Es sei nun hier gezeigt, wie durch vergleichende Untersuchungen von benzogenen Reihen ein Einblick in den Feinbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe möglich ist, ohne zunächst Gedanken- gut von der neuen Quantenmechanik zu entlehnen.

Zunächst seien die Änderungen betrachtet, welche die Disubstitution der Aromaten bei linearer Anellierung erleidet. Für die o- und p-dirigierenden Gruppen sei als Beispiel Brom, für die m-dirigierenden Gruppen die Nitro-Gruppe gewählt:

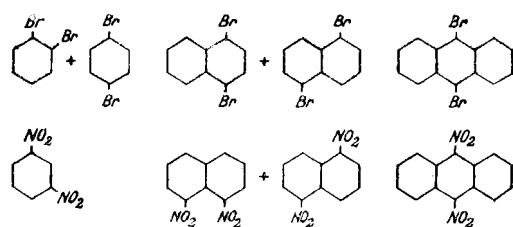


Abb. 1. Vereinfachung des Substitutionsprozesses mit der Zahl der kondensierten Ringe.

Benzol ergibt mit Brom p- neben weniger o-Dibrom-benzol, Naphthalin liefert 1,4- neben 1,5-Dibrom-naphthalin und Anthracen nur 9,10-Dibrom-anthracen. Man kann also feststellen, daß sich bei linearer Anellierung der Substitutionsprozeß vereinfacht. Gleichzeitig wird die Reaktivität in der gleichen Richtung sehr stark erhöht und nimmt bei weiterer Anellierung noch viel mehr zu.

Ganz ähnliche Beobachtungen lassen sich bei der Substitution durch die Nitro-Gruppe machen (Abb. 1). Die Neigung zur Vereinfachung des Reaktionsverlaufes und die Zunahme der Reaktivität der p-Stellung geht hier so weit, daß die m-dirigierenden Nitro-Gruppen beim Anthracen schließlich nur noch in p-Stellung zueinander gezwungen werden.

Interessant ist auch das Verhalten dieser Reihe gegen naszierenden Wasserstoff (Abb. 2). Während Benzol davon noch nicht angegriffen wird, ist 1,4-Dihydro-naphthalin auf diese Weise schon erhältlich. Die höheren Acene, wie die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe bezeichnet werden, sind noch leichter hydrierbar. So wird bei der Darstellung des Pentacens oder Hexacens immer zuerst das Dihydro-Derivat erhalten, das sich noch dehydrieren läßt<sup>1,2)</sup>. Dihydro-heptacen ist aber nur unter besonderen Bedingungen mit wechselndem Erfolg dehydrierbar<sup>3)</sup>. Die Dihydro-Verbindungen bilden sich mit fortschreitender linearer Anellierung nicht nur leichter, sie werden in derselben Richtung auch stabiler. Ähnliches läßt sich auch in der o-Reihe beobachten (Abb. 2). Diese Feststellung ist im Hinblick auf die Möglichkeit der Bildung von Additionsverbindungen vor der Substitution in der Benzol-Reihe besonders interessant, denn die Additionsverbindungen sind ja auch Abkömmlinge der Dihydro-Verbindungen. Man wird

daher eine Zunahme der Stabilität in derselben Richtung erwarten müssen.

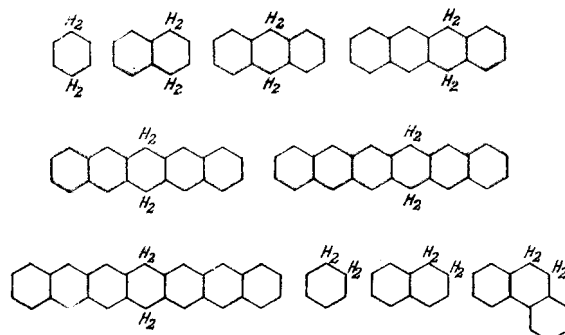


Abb. 2. Zunahme der Stabilität und Leichtigkeit der Bildung der p- und o-Dihydro-Verbindungen mit der Zahl der kondensierten Ringe.

Beim Benzol sind mehrfach Halogen-Additionsverbindungen dieser Art angenommen worden (Abb. 3). Sie konnten aber nicht isoliert werden, da sie offenbar zu schnell Halogenwasserstoff abspalten. Vom Naphthalin ist ein zersetzliches Dichlorid, vermutlich das p-Derivat, bekannt<sup>4)</sup>. Leichter kann schon das Anthracen-dichlorid oder -bromid erhalten werden<sup>5)</sup>.

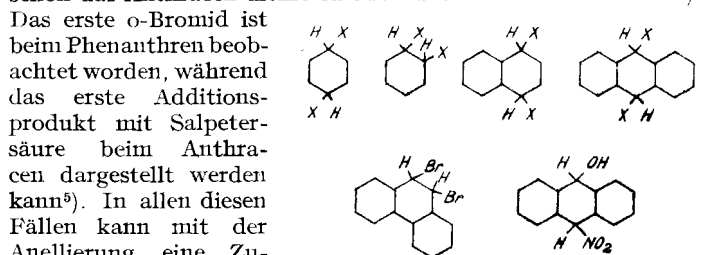


Abb. 3. Zunahme der Stabilität der Dihydro- und der Additionsverbindungen mit der Zahl der kondensierten Ringe.

Überblickt man diese Zusammenhänge, die Zunahme der Beständigkeit der Halogenide parallel mit jener der Dihydro-Verbindungen bei der Anellierung, so fällt es schwer, der oft gemachten Annahme, daß auch der Substitution des Benzols die Bildung von Additionsverbindungen vorausgehe, ihre Berechtigung abzusprechen, nur weil solche Verbindungen bisher nicht isoliert werden konnten.

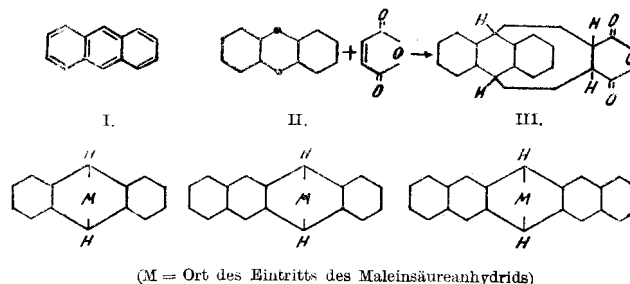


Abb. 4. Zunahme der Reaktionsfähigkeit gegenüber Maleinsäureanhydrid mit der Zahl der kondensierten Ringe.

Addition von Maleinsäureanhydrid. Fast gleichzeitig mit Diels u. Alder<sup>6)</sup> wurde die Reaktionsfähigkeit des

\*) Vorgetragen am 22. Februar 1943 im Hofmannhaus, Berlin.

<sup>1)</sup> E. Clar u. Fr. John, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 3027 [1929]; **63**, 2967 [1930].

<sup>2)</sup> E. Clar, ebenda **72**, 1817 [1939]; **75**, 1330 [1942].

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 735, 1411 [1878].

<sup>4)</sup> Perkin, Chem. News **34**, 145 [1876]; Barnett u. Matthews, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43**, 530 [1924].

<sup>5)</sup> Meisenheimer u. Connerade, Liebigs Ann. Chem. **330**, 148 [1904].

<sup>6)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1682 [1931] (Eingegangen am 27. Febr. 1931); **64**, 2194 [1931]. O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 [1931]. (Eingegangen am 9. März 1931).

Anthracens gegenüber Maleinsäureanhydrid aufgefunden. Mit dieser endocyclischen Additionsreaktion haben wir sehr viele aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht und gefunden, daß die Reaktivität mit der linearen Anellierung sehr schnell zunimmt. Nach dem Vorangegangenen ist das ohne weiteres verständlich, denn auch dabei entstehen Verbindungen vom Dihydro-Typus III.

Während Naphthalin und Benzol mit Maleinsäureanhydrid noch nicht zur Reaktion gebracht werden konnten, da wahrscheinlich das Addukt unter energischen Bedingungen leichter zerfällt, als daß es sich bildet, dauert die Reaktion beim Anthracen einige Minuten, beim Tetracen einige Sekunden, und beim Pentacen, Hexacen und Heptacen erfolgt sie augenblicklich<sup>1,2)</sup>.

Die Additionsreaktion von Maleinsäureanhydrid an Anthracen ist als Dien-Synthese aufgefaßt worden. Wenn auch diese Auffassung wegen der Analogie mit den anderen Dien-Synthesen viel für sich hat, geht es doch nicht an, in ihr einen Beweis für die Richtigkeit der Verteilung der Doppelbindungen in der *Armstrong-Hinsberg*-schen Anthracen-Formel I zu sehen. Denn nach dieser Formel enthalten die ersten beiden Ringe je drei Doppelbindungen und müssen damit mehr aromatischen Charakter haben, während der 3. Ring ein Dien enthält und die Reaktion daher in 1,4-Stellung statt in 9,10-Stellung eintreten müßte. Da sich die wirklichen Verhältnisse hier nicht durch Formeln mit alternierenden Doppelbindungen zum Ausdruck bringen lassen, seien die reaktionsfähigen C-Atome vorläufig nur durch Punkte bezeichnet.

Ähnlich wie Maleinsäureanhydrid reagiert auch p-Benzochinon mit Kohlenwasserstoffen vom Anthracen-Typus<sup>3)</sup>. Auch hier ist eine Erhöhung der Reaktivität mit der linearen Anellierung festzustellen.

Photooxyde. Als es uns im Jahre 1929 gelungen war, das tief violettblaue, sehr reaktionsfähige Pentacen darzustellen, war es besonders die Empfindlichkeit seiner Lösungen gegen Luft und Licht, die uns zu einem eingehenden Studium dieses Kohlenwasserstoffs veranlaßte. Aus den mit Sauerstoff in Gegenwart von Licht entfärbten Lösungen konnten wir ein Peroxyd isolieren, das wir endocyclisch formulierten<sup>4)</sup>. *Dufraisse* u. Mitarb.<sup>5)</sup> stellten später die Photooxyde des Tetracens und Anthracens dar, nachdem sie schon früher ein dissoziabiles Photooxyd des Rubrens erhalten hatten. Nachdem Rubren aber als Tetraphenyl-tetracen erkannt worden war, konnte seine Photooxydation auf seine Struktur als höheres Acen zurückgeführt werden<sup>6)</sup>.

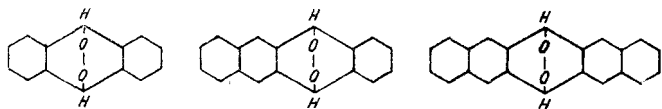


Abb. 5. Zunahme der Leichtigkeit der Bildung von Photooxyden mit der Anellierung.

Zwischen der Photooxydation der höheren Acene und der Addition von Maleinsäureanhydrid besteht weitgehende Analogie. In beiden Fällen erfolgt die Addition endocyclisch und wird durch lineare Anellierung sehr erleichtert. So wird z. B. eine violettrote Lösung von Pentacen beim Schütteln mit Luft im Licht fast augenblicklich entfärbt. Hingegen haben sich beim Benzol und Naphthalin beide Reaktionen unter gleichen Bedingungen bisher nicht durchführen lassen. Anscheinend sind die Reaktionsbedingungen zur Oxydation von Benzol und Naphthalin mit molekularem Sauerstoff erst unter den Bedingungen der katalytischen Oxydation mit  $V_2O_5$  gegeben.

Die Reaktionsträgheit dieser beiden Kohlenwasserstoffe berechtigt aber nicht zu der Annahme, daß sie einen grundsätzlich anderen Feinbau haben könnten, denn die parallelen Reihen der Reaktivitäten weisen eindeutig auf nur graduelle Unterschiede.

Noch eine Eigenschaft ändert sich parallel mit der linearen Anellierung, die Keto-Enol-Tautomerie bei Phenolen. Schon oft ist die Annahme gemacht worden, daß Phenole und Naphthole im Gleichgewicht mit Keto-Formen stehen könnten, aber noch nie hat sich eine Keto-Form isolieren lassen. Diese Annahme gewann aber sehr an Wahrscheinlich-

keit, als es *K. H. Meyer*<sup>9)</sup> gelang, sowohl Anthron als auch Anthranol darzustellen und das Gleichgewicht zwischen beiden zu bestimmen.

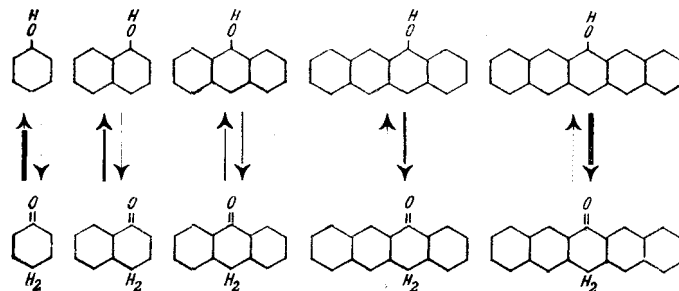


Abb. 6. Abnahme der Stabilität der Phenole und Zunahme der Stabilität der Keto-Formen mit der Anellierung.

Bei den höheren Acenen werden die Keto-Formen immer stabiler und die Enol-Formen immer unstabiler. So kann das sehr beständige Tetracenon nur noch mit alkoholischem Kali zum unbeständigen Tetracenol umgelagert werden<sup>10)</sup>. In der Pentacen-Reihe bestehen keine Anzeichen mehr für eine Enolisierung<sup>11)</sup>.

Der Übergang der Enol- zu der Keto-Form ist mit dem Übergang vom rein aromatischen Skelett zur Dihydro-Struktur verbunden. Damit wird das Gleichgewicht dieser Formen auf das Verhältnis der aromatischen zu der Dihydro-Form zurückgeführt. Es war daher zu erwarten, daß die Beständigkeit der Enol-Formen mit fortschreitender Anellierung abnehmen, die der Keto-Formen zunehmen wird. Die Analogie mit den vorher erwähnten Additionsreaktionen ist vollkommen; auch die kritischen Oxydationspotentiale der Phenole, die von *Fieser* gemessen wurden, nehmen mit der Anellierung ab.

Chinone. Hier müßte eigentlich auch noch der interessante, antiparallele Anellierungs-Effekt im Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Chinon erwähnt werden, der sich darin zeigt, daß sehr reaktiven, farbigen Kohlenwasserstoffen ein wenig reaktives nicht verküpfbares Chinon entspricht, und umgekehrt einem wenig reaktiven Kohlenwasserstoff ein leicht reduzierbares, reaktives Chinon. Diese Zusammenhänge werden später noch quantitativ dargestellt.

Farbe und Konstitution, die wichtigste der vergleichenden Untersuchungen. Während die einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe farblos sind, treten bei den höheren Benzologen Farbe und gleichzeitig Erhöhung der Reaktivität auf. Am eindruckvollsten ist dies zu beobachten, wenn die Anellierung nach den in Abb. 7 gezeigten zwei Bauprinzipien erfolgt.

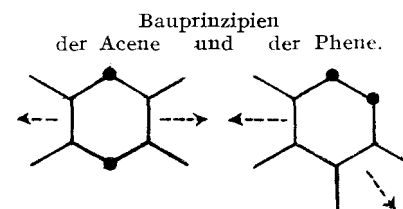


Abb. 7.

Man erhält so die Reihen der Acene und Phene. In beiden Fällen bleiben nur die durch die zwei Punkte gekennzeichneten C-Atome des Benzol-Kernes unverändert. Alle Regelmäßigkeiten in der Änderung von Farbe und Reaktivität müssen sich also auf diese C-Atome beziehen. Die maximale Wirkung der Anellierung hinsichtlich der Farbvertiefung findet man bei den Acenen. Durch keine einfache Substitution kann derselbe Effekt erzielt werden wie hier durch einen linear angefügten Benzol-Kern:

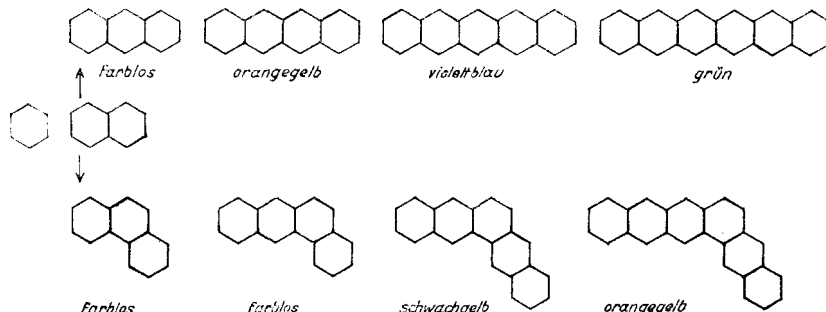


Abb. 8. Farbvertiefung mit der Anellierung bei Acenen und Phenen.

<sup>1)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1676 [1931].

<sup>2)</sup> Vollständige Schriftumszusammenstellung s. C. Dufraisse, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **6**, 422 [1939].

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. **379**, 37 [1911]; K. H. Meyer u. Sander, ebenda **396**, 133 [1913].

<sup>10)</sup> L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2329 [1931].

<sup>11)</sup> Ch. Marschalk, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **4**, 1547 [1937].

Auch in der Reihe der Phene ist Farbvertiefung zu beobachten, nur tritt die Farbe später auf und vertieft sich nicht in dem Maße wie bei den Acenen. Die Unterschiede stimmen ganz mit denen in der Reaktivität und im Additionsvermögen überein. Wie diese Verhältnisse quantitativ auszuwerten sind, zeigt das Anellierungsverfahren zur Analyse der Absorptionsspektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

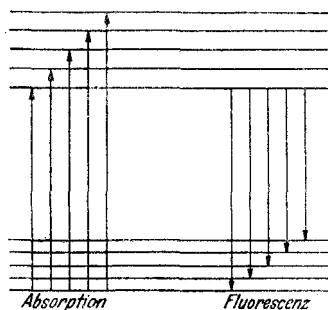


Abb. 9. Termschema.

Anellierungsverfahren<sup>12)</sup>. Bekanntlich entsteht eine Bande des Absorptionsspektrums durch den Übergang eines Elektrons von einem unteren auf ein oberes Niveau. Bei der Fluoreszenz findet der umgekehrte Vorgang statt. Dem Elektronen Übergang überlagern sich Kernschwingungen, so daß also nicht nur eine Bande, sondern eine ganze Gruppe von Banden entsteht. Die Kernschwingungen werden mittels Raman-Effekt und Ultrarot-Absorption untersucht; auf sie wird im folgenden nicht näher eingegangen, es werden vielmehr nur die Elektronen-Übergänge betrachtet. Alle Messungen beziehen sich daher nur auf die jeweils erste Bande einer Gruppe in der Richtung von Rot.

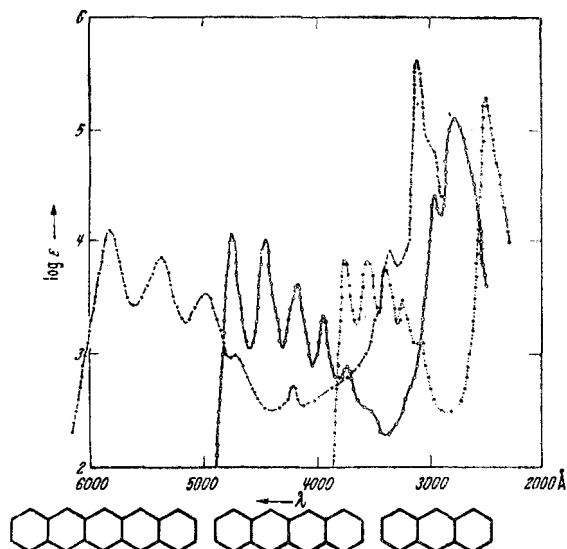


Abb. 10. Absorptionsspektren von Pentacen, Tetracen und Anthracen.

In Abb. 10 sind die Absorptionsspektren von Pentacen, Tetracen und Anthracen dargestellt. Für jeden dieser Kohlenwasserstoffe bemerkt man zwei Gruppen von Banden. Beide werden bei der Anellierung nach Rot verschoben, die erste Gruppe jedoch in viel stärkerem Maße. Die erste Gruppe wird also, wie es nach dem Mitgeteilten nicht anders zu erwarten war, den meso-C-Atomen zuzuordnen sein.

Vergleicht man nun diese p-Bandengruppen von Anthracen, Tetracen und Pentacen, so ergibt sich ein einfacher, zahlenmäßiger Zusammenhang der Energieverhältnisse bei diesen Kohlenwasserstoffen. Nimmt man nämlich die Quadratwurzeln aus den Wellenlängen oder reziproken Frequenzen der ersten Banden dieser drei Bandengruppen, so sind die Differenzen der Wurzeln konstant, d. h. also, bei der linearen Anellierung ist je hinzukommenden Ring ein Fortschreiten um den gleichen Betrag in Einheiten  $\sqrt{\text{Å}}$  festzustellen.

Trägt man diesen Betrag vom Anthracen abwärts gegen Ultraviolett zu auf, so trifft man im Spektrum des Naphthalins und sodann auch in dem des Benzols auf die erste Bande einer Bandengruppe, die sowohl nach Form und Strukturtypus, als auch nach Intensität den p-Bandengruppen bei den Anthracenen entspricht.

Man sieht also, daß Benzol und Naphthalin, ebenso wie die Acene, bis zu einem gewissen Betrage sich in einer p-Form befinden müssen, die die Ursache für die Reaktivität der p-C-Atome ist. Eine so gesetzmäßige Änderung der Eigenschaften ist aber nur möglich, wenn die Acene durch Anfügen gleicher

Teile von einer entsprechend symmetrischen p-Form des Benzols abgeleitet werden. Diese p-Form ist der Dewar-Form des

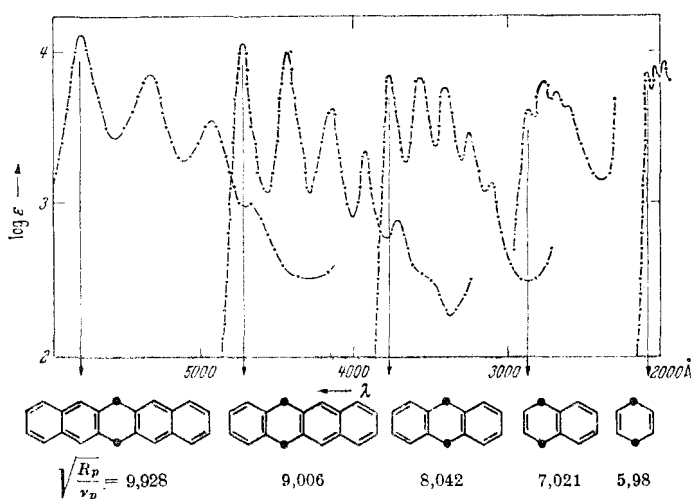


Abb. 11. Gegenüberstellung der p-Banden der p-Formen der Acene, eine ganzzahlige Reihe ergebend.

Benzols sehr ähnlich, allerdings darf man sich unter der p-Bindung keine einfache aliphatische Bindung vorstellen, denn diese Bindung ist, wie das Additionsvermögen der p-C-Atome zeigt, viel schwächer als eine solche. Deshalb ist das Symbol des Valenzstriches hier vermieden worden.

Da nun die Änderung der Wurzeln der Wellenlänge einer p-Gruppe konstant ist, so kann man die p-Absorption eines noch unbekannten Kohlenwasserstoffs, bestehend aus 6, 7, 8 oder mehr linear kondensierten Ringen leicht vorausberechnen, ja man sieht auch schon, daß beim Verschmelzen von unendlich vielen Ringen die Elektronen an den meso-C-Atomen schließlich metallische Leitfähigkeit voraussehen lassen, was beim Graphit auch tatsächlich der Fall ist.

Nach der Auffindung dieser Gesetzmäßigkeit wurden das grüne Hexacen und das „ultragrüne“ Heptacen dargestellt<sup>13)</sup>. Die Absorptionsspektren beider Kohlenwasserstoffe stehen in Übereinstimmung mit der Voraussage (Abb. 12).

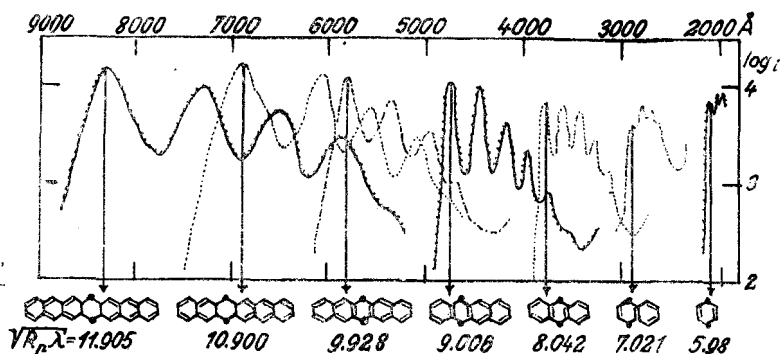


Abb. 12. Ganzzahlige Ordnungszahlen der p-Formen auch der höheren Acene.

Der konstante Wert der Rotverschiebung in  $\sqrt{\text{Å}}$ , der bei der Anellierung senkrecht zur p-Bindung festgestellt wird, sei als Einheit gewählt und als Anellierungsquant bezeichnet. Wird dieser Betrag gleich 1 gesetzt, so erhält man nach Errechnung einer Konstante  $R_p$  eine ganzzahlige Reihe nach dem Ausdruck:

$$K_p = \sqrt{R_p \cdot \lambda} \text{ oder } \sqrt{R_p / \nu}$$

So ergibt sich für jede p-Form eines jeden Kohlenwasserstoffs eine Ordnungszahl  $K$ , wie dies in Abb. 11 u. 12 zu sehen ist. Man bemerkt sofort, daß der Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe nach ähnlichen Prinzipien erfolgt wie der der chemischen Elemente im Periodischen System. Vergleicht man die Moseley-Rydbergsche Gleichung (ohne Berücksichtigung des Abschirm-Effektes der inneren Elektronen) zur Errechnung der Röntgenspektren der Elemente bzw. zur Bestimmung ihrer Ordnungszahl mit der hier erhaltenen, zur Berechnung der Frequenzen der p-Banden umgeformten Gleichung, so kann man eine wichtige Feststellung machen:

$$\nu = R \cdot N^2 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad \nu = \frac{R_p}{K^2} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Moseley-Rydberg

<sup>12)</sup> Zusammenfassende Darstellung s. E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 20. Springer-Verlag, Berlin 1941.

<sup>13)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1817 [1939]; 75, 1330 [1942].

In der ersten Gleichung bedeuten R die *Rydbergsche* Konstante, N die Ordnungszahl des Elementes, n und m zwei ganzzahlige Termwerte. In der zweiten Gleichung ist  $R_p$  die Konstante der p-Formen, K die Ordnungszahl, und m und n sind wieder zwei ganzzahlige Termwerte, die auch hier den Elektronenübergang darstellen. Der bemerkenswerte Unterschied ist, daß K, die organische Ordnungszahl, im Nenner steht, während die Ordnungszahl der Elemente als Multiplikator auftritt.

Sowohl im Spektrum als auch bei den Additionsreaktionen offenbart sich die p-Form am auffälligsten. Sie ist aber keineswegs die einzige reaktive Form eines aromatischen Kohlenwasserstoffs. Erst die p- und o-Form zusammen geben einem aromatischen Kohlenwasserstoff sein Gepräge in seinem Absorptionsspektrum und in seinen Eigenschaften.

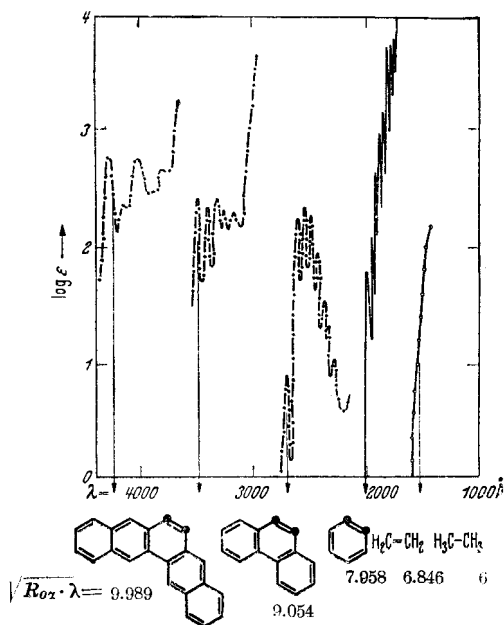


Abb. 13. Gegenüberstellung der  $\alpha$ -Banden von Pentaphen, Phenanthren, Benzol, Äthylen und Äthan, eine ganzzahlige Reihe ergebend.

Wellenlängen der ersten Banden und trägt dieses Anellierungsquant weiter nach Ultraviolett auf, so trifft man im Spektrum des Benzols und weiter des Äthylens und Äthans auf die erste Bande je einer Bandengruppe vom gleichen Typus.

Die Gesetzmäßigkeit bei der Anellierung ist ganz ähnlich der bei den p-Formen, und man erhält durch die gleiche Rechnung und unter Verwendung der für diese o-Reihe besonderen Konstanten  $R_{\alpha}$  die Ordnungszahlen 6, 7, 8, 9, 10. Die Wurzeln aus den Wellenlängen der ersten Banden der o-Gruppen sind wie in der p-Reihe proportional den Zahlen 6, 7, 8, 9, 10 usw.

Man sieht, daß Benzol hier in der *Kekulé*-Form auftritt, und man muß daraus schließen, daß es in zwei Formen, der *Kekulé*- und der *Dewar*-Form, auftreten kann. Daraus ist nun aber nicht ohne weiteres zu entnehmen, daß es sich dabei um zwei chemisch verschiedene Individuen handeln muß. Aus den Intensitätsverhältnissen kann nur geschlossen werden, daß die *Kekulé*-Form den weitaus überwiegenden Anteil bildet, während andererseits die *Dewar*-Form eine geringere Aktivierungsenergie hat und daher bei Reaktionen auch sehr in Erscheinung tritt.

Wenn auch in der o-Reihe das gleiche Aufbauprinzip herrscht wie in der p-Reihe, so sind doch zwei wichtige Unterschiede festzustellen. Während in der p-Reihe durch das Hinzukommen eines neuen Ringes die Ordnungszahl um 1 geändert wird, sind in der o-Reihe zwei Ringe für denselben Effekt nötig, was dadurch erklärt wird, daß die o-Anellierungs-Richtung im Winkel von  $60^\circ$  zur Senkrechten auf die Verbindungslinie der gekennzeichneten C-Atome liegt, während dieser Winkel in der p-Reihe

$0^\circ$  beträgt. Die Wirkung eines Ringes in der o-Reihe ist daher nur  $\cos 60^\circ = 1/2$ .

Ferner beginnt die o-Reihe zum Unterschied von der p-Reihe beim Äthan. Daraus ist das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung abzuleiten, nämlich, daß alle o-Bindungen, auch die reaktionsfähigsten, sich von der einfachsten, der Äthan-Bindung, unter Quantenbedingungen ableiten.

Wenn das Anfügen von zwei Benzol-Ringen ein Fortschreiten der Ordnungszahl um eine Einheit bewirkt, so muß ein Benzol-Ring eine Zunahme der Ordnungszahl von  $1/2$  bringen. Man erhält so eine halbzahlige o-Reihe, bestehend aus Naphthalin, Tetraphen und Hexaphen, deren Glieder sich wiederum um eine Einheit voneinander unterscheiden (Abb. 14).

Wie bereits erwähnt, kommt eine Bande durch den Elektronenübergang von einem unteren zu einem oberen Niveau zustande. Wenn diese Niveaus bestimmt werden sollen, so kann das durch den Vergleich mit anderen Banden geschehen, die von denselben C-Atomen herrühren. In diesem Falle müssen die Frequenzen dieser Banden im festen Verhältnis zueinander stehen, wie aus der 2. Gleichung S. 295 hervorgeht.

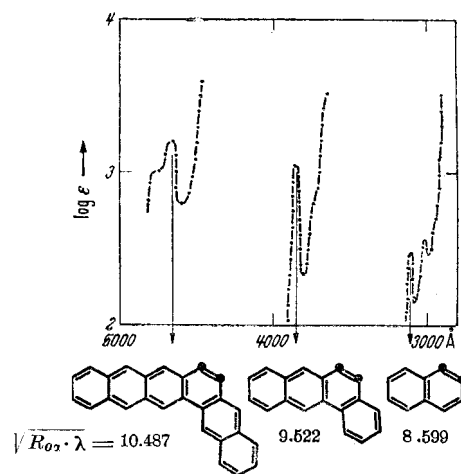


Abb. 14. Gegenüberstellung der  $\alpha$ -Banden von Naphthalin, Tetraphen und Hexaphen, eine halbzahlige Reihe ergebend.

Außer den o- und p-Banden sind im Spektrum eines aromatischen Kohlenwasserstoffs stets noch andere sehr intensive Banden zu bemerken, die zu den bereits betrachteten o-Banden, aber nicht zu den p-Banden im festen Verhältnis stehen. Dieses Verhältnis, das bei der Anellierung nicht verändert wird, ist  $(1/2^2 - 1/3^2) : (1/2^2 - 1/4^2)$ . Das bedeutet, daß im ersten Falle der Elektronenübergang vom 2. zum 3. und im zweiten Falle vom 2. zum 4. Niveau stattfindet.

Den p-Banden lassen sich hingegen keine Banden von höheren Übergängen zuordnen. Die Untersuchung der Leit-

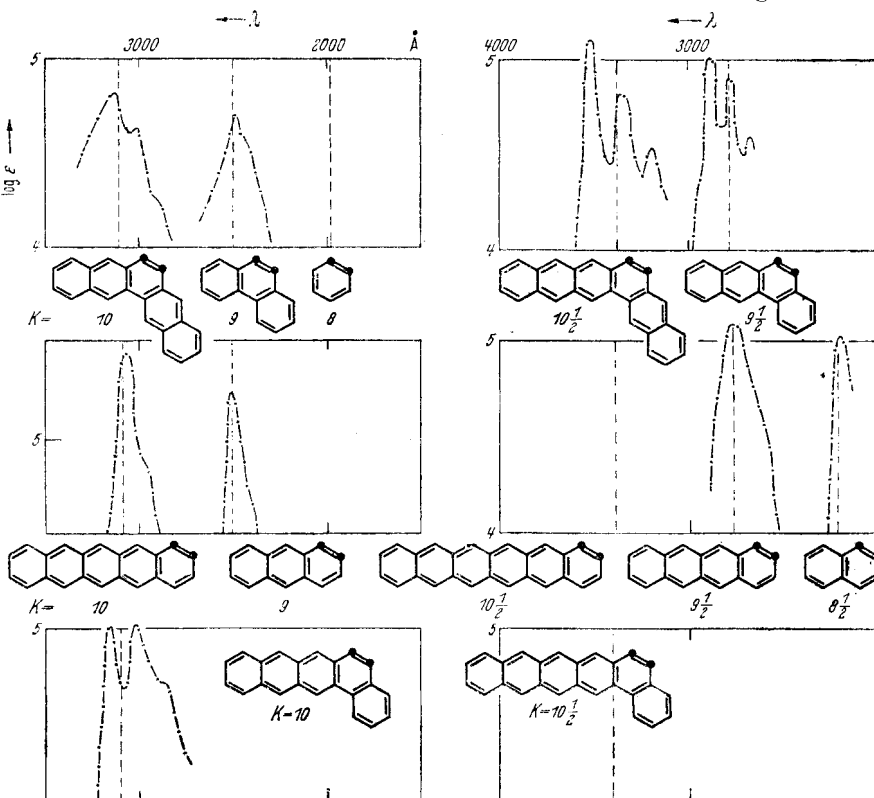


Abb. 15.  $\alpha\beta$ -Banden der o-Formen der Phene und Acene. Gleiche Anzahl von Ringen bedingt Absorption am gleichen Ort und gleiche Ordnungszahl „Organische Isotope“.

fähigkeit bestrahlter Lösungen von Anthracen durch K. H. Reiss<sup>14)</sup> hat ergeben, daß bei der Bestrahlung Photoelektronen entstehen, welche die Lösung elektrisch leitend machen. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, daß bei der einzigen beobachtbaren p-Absorption der Elektronenübergang vom 2. zu einem unendlich entfernten Niveau stattfindet.

Die beiden o-Banden verschiedener Übergänge werden in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der Balmer-Linien-Serien des Wasserstoffs mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet. Das Auftreten der intensiven  $\beta$ -Banden ist für die weitere Untersuchung der o-Formen sehr günstig, da die wenig intensiven  $\alpha$ -Banden häufig durch die intensiveren p-Banden überlagert werden und sich dann höchstens durch kaum merkliche Deformation der p-Banden-Minima zu erkennen geben. Da nun das feste Verhältnis der  $\alpha$ - zu den  $\beta$ -Banden einmal festgestellt ist, genügen für die Untersuchung des Anellierungseffektes die letzteren allein.

In Abb. 15 sind die  $\beta$ -Banden in gleicher Weise dargestellt wie früher die  $\alpha$ -Banden. Vergleicht man nun die Wurzeln aus den Wellenlängen dieser Banden von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, so kommt das Anellierungsprinzip wieder sehr klar heraus. Die Differenzen in Einheiten  $\sqrt{\text{\AA}}$  sind auch hier konstant und die Ordnungszahlen dieselben. Man kann aber hier noch weiterhin feststellen, daß die o-Formen der Acene und der Phene von gleicher Ringanzahl dieselbe Ordnungszahl haben. Es ist also allein die Zahl der Ringe für die Entstehung von o-Formen gleicher Ordnungszahl maßgebend. Es ist aber ganz gleichgültig, auf welcher Seite der beiden Anellierungsrichtungen die Ringe sich befinden. Nur die Form der Banden ändert sich dann in charakteristischer Weise, indem diese bei der hochsymmetrischen Anordnung der Ringe in den Acenen am schmalsten sind, sich beim immer noch symmetrischen Phenanthren-Typus etwas verbreitern und sich schließlich bei unsymmetrischer Anordnung zu Duplets aufspalten.

Wenn nun bei den o-Formen für das Fortschreiten der Ordnungszahl um 1 Einheit zwei Benzol-Kerne nötig sind, so muß das Anfügen nur eines Ringes eine Erhöhung der Ordnungszahl um ein halbes Anellierungsquant ergeben, und man erhält so bei ganz entsprechender Anordnung halbzahlige Reihen, deren Glieder sich untereinander wiederum um 1 unterscheiden. Auch hier sind bei den hochsymmetrischen Acenen die Banden strukturlos und spalten sich bei immer geringer werdender Symmetrie sogar zu Triplets auf.

Will man den Vergleich mit dem natürlichen System der Elemente weiterführen, so kann man jene o-Formen der Kohlenwasserstoffe, die denselben Platz einnehmen, als organische Isotope auffassen. Auf der rechten Seite der Abbildung sind alle möglichen Plätze besetzt, dagegen sind auf der linken halbzahligen Seite noch zwei Plätze frei. Man kann für diese beiden Kohlenwasserstoffe, von denen das Hexacen erst kürzlich dargestellt<sup>15)</sup>, aber noch nicht im UV spektrographiert werden konnte, und für das noch unbekannte Isohexaphen nicht nur die Lage der  $\beta$ -Banden, sondern auch ihre Form und Struktur voraussagen.

Schematische Darstellung des Anellierungseffektes. Die Ordnungszahl ist eine einfache Funktion der hinzukommenden Ringe und damit auch eine Funktion der Wechselwirkung zwischen den Bindungen. Wenn auch diese Wechselwirkung nicht direkt aus den klassischen Formeln zu entnehmen ist, so läßt sich doch der Anellierungseffekt mit ihrer Hilfe einfach schematisch veranschaulichen, ohne daß es notwendig ist, bei Hypothesen Zuflucht zu suchen.

Aus der Entwicklung der o-Reihen hat sich ergeben, daß erst zwei Doppelbindungen beim Übergang vom Äthylen zum Benzol das Fortschreiten der Ordnungszahl um eine Einheit bewirken, wenn sie in einem Winkel von  $60^\circ$  zur Verbindungslinie der beiden gekennzeichneten C-Atome eintreten. Wäre eine Parallelstellung zweier Doppelbindungen im Benzol möglich, so müßte ein Zuwachs nicht von einer halben, sondern von einer ganzen Einheit festzustellen sein. Die Differenz beim Übergang vom Äthan zum Äthylen beträgt nun tatsächlich eine ganze Einheit. Die maximale Wirkung zwischen zwei Bindungen kann demnach stattfinden, wenn sie parallel zueinander stehen, und vermindert sich in den

anderen Fällen mit dem cos des Winkels, den diese Bindungen miteinander einschließen.

Nach dieser Feststellung der Winkelabhängigkeit des Anellierungseffektes läßt sich der ganze Anellierungsvorgang in einfacher, voraussetzungsloser Weise darstellen (Abb. 16).

Geht man bei der Betrachtung der Bindung zwischen den beiden reaktiven C-Atomen im Benzol vom Grundzustand der Äthan-Bindung von der Systemnummer 6 aus, so folgt zunächst bei der Bildung der Doppelbindung eine weitere Bindung parallel dazu mit dem Winkel  $0^\circ$ , also der Wirkung  $\cos 0^\circ$ ; dann folgen zwei Doppelbindungen im Winkel von  $60^\circ$  zur ersten mit dem Wert  $2 \cos 60^\circ$ , das ergibt zusammen  $6 + 1 + \frac{1}{2} = 8$ , also die tatsächlich gefundene Ordnungszahl des Benzols. Schneidet man aus dem Benzol-Molekül eine Doppelbindung heraus, so erhält man die klassische Form des Butadiens, das der halbzahligen Reihe angehört, sofern die C-Atome nur auf diese Art in einer Ebene liegen würden.

In der p-Reihe bemerkt man, ausgehend von der Dewar-Form des Benzols, daß die beiden zur p-Bindung parallel gestellten Doppelbindungen ohne Einfluß auf diese sind, da der Grundzustand der Bindung mit dem Gesamtwert 6 für Benzol unverändert ist, d. h. also, daß die beiden Doppelbindungen nicht mit dem  $\cos 0^\circ$ , sondern mit dem  $\sin 0^\circ$  wirken. Wir haben nun:  $6 + 2 \sin 0^\circ = 6 + 0 = 6$ , die Ordnungszahl der Dewar-Form des Benzols. Die Wirkung mit dem sin ist aber nur möglich, wenn die Bindung zwischen den beiden reaktiven Atomen und die Doppelbindungen senkrecht aufeinander stehen. Es soll hier aber nicht versucht werden, diese Erscheinung zu deuten. Es erscheint daher zweckmäßig, die p-Bindung nicht durch einen Valenzstrich zu symbolisieren.

Schneidet man aus der Dewar-Form eine solche wirkungslose Doppelbindung heraus, so muß die Ordnungszahl unverändert bleiben. Man kommt dann zur Thieleschen Form des Butadiens, die in der Tat an der gleichen Stelle absorbiert<sup>15)</sup>; die beiden Formen sind also im Typus identisch, ebenso wie die Graebesche Form mit der p-Bindung im Anthracen. Nach dem hier entwickelten Schema ergeben sich keine typischen Unterschiede zwischen den beiden Formen, sondern nur graduelle, z. B. bei der Anellierung.

<sup>15)</sup> G. Scheibe u. H. Grieneisen, Z. physik. Chem., Abt. B 25, 54 [1934].

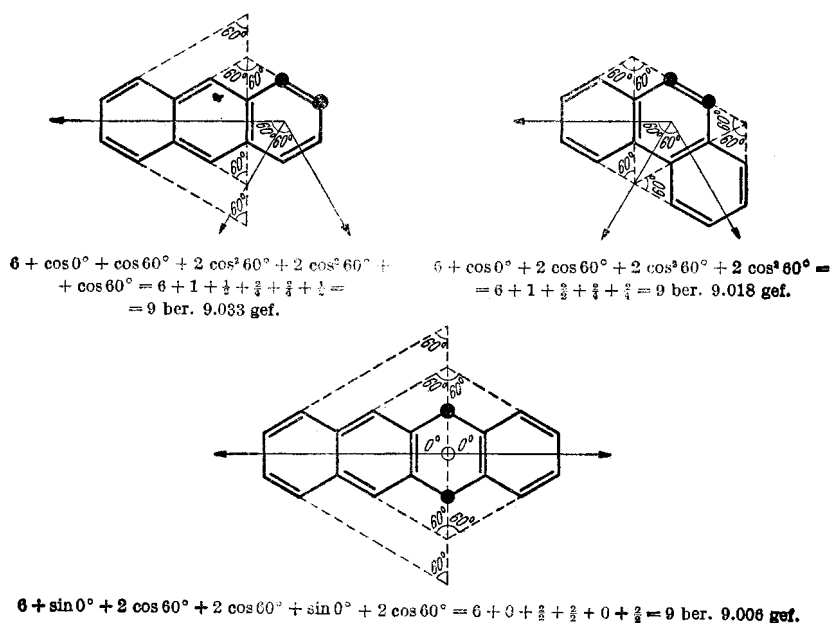


Abb. 16. Schematische Darstellung zur Berechnung der Ordnungszahlen der o- und p-Formen von Benzol und Butadien.

$$6 + \cos 0^\circ + \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ + 2 \cos^3 60^\circ + \cos 60^\circ = 6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2} = 9 \text{ ber. } 9.033 \text{ gef.}$$

$$6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ + 2 \cos^3 60^\circ = 6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = 9 \text{ ber. } 9.018 \text{ gef.}$$

$$6 + \sin 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos 0^\circ + \sin 0^\circ + 2 \cos 60^\circ = 6 + 0 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0 + \frac{1}{2} = 9 \text{ ber. } 9.006 \text{ gef.}$$

Abb. 17. Schematische Darstellung zur Berechnung der Ordnungszahlen der o-Formen von Anthracen und Phenanthren und der p-Form von Tetracen.

<sup>14)</sup> Ann. Physik [5] 28, 325 [1937].

Es seien hier beispielsweise noch einige kondensierte Kohlenwasserstoffe behandelt (Abb. 17).

Die o-Form des Anthracens baut sich auf aus der einfachen Bindung zwischen den beiden C-Atomen mit dem Wert 6, die Bildung der Doppelbindung mit dem Winkel  $0^\circ$  ergibt einen Zuwachs von  $\cos 0^\circ$ , dann folgt die Doppelbindung im selben Benzol-Kern mit dem Wert  $\cos 60^\circ$ . Die weiteren Ringe liegen ebenfalls in einer Anellierungsrichtung, die mit der Maximalrichtung einen Winkel von  $60^\circ$  einschließt, so ergibt sich für die folgenden zwei Doppelbindungen mit  $60^\circ$  zur mit  $\cos 60^\circ$  wirkenden Doppelbindung  $2 \cos^2 60^\circ$  und für den folgenden Ring ebenfalls  $2 \cos^2 60^\circ$ , rechts folgt noch die zweite Benzol-Doppelbindung mit  $\cos 60^\circ$ ; das ergibt zusammen  $6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2} = 9$ , die berechnete Ordnungszahl der o-Form des Anthracens. Gefunden wird 9,033.

Für Phenanthren ergibt sich dann nach demselben Verfahren  $6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ = 6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = 9$  berechnet, gefunden wird die Ordnungszahl 9,018.

In der p-Reihe findet man beim Tetracen beispielsweise von der p-Bindung ausgehend: 6, für die nächste Doppelbindung nach rechts  $\sin 0^\circ$ , die weiteren Bindungen wirken wieder mit  $\cos$  und ergeben nach rechts zu  $2 \cos 60^\circ$ , sodann nochmals  $2 \cos 60^\circ$ , dann folgt nach links eine Doppelbindung mit  $\sin 0^\circ$  und zwei Doppelbindungen mit  $2 \cos 60^\circ$ , das ergibt zusammen  $6 + 0 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0 + \frac{1}{2} = 9$ , gefunden wird die Ordnungszahl 9,006. Alle diese Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

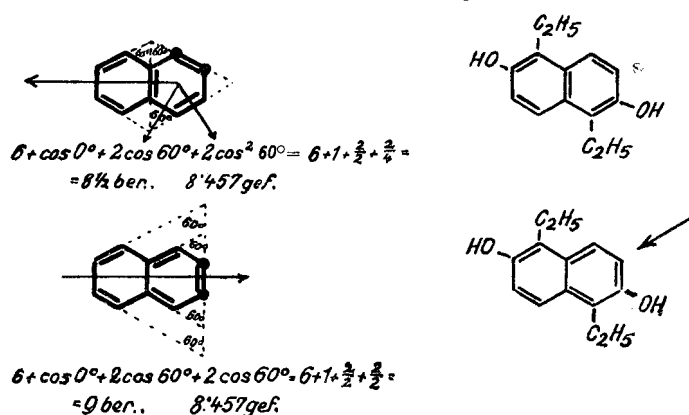


Abb. 18. Schema zur Berechnung der Ordnungszahlen der symmetrischen und asymmetrischen o-Form des Naphthalins.

Es sei nun ein Versuch unternommen, welche Formen der Kohlenwasserstoffe entstehen würden, wenn die Anellierung bei den o-Formen nicht in der Richtung der  $60^\circ$ grädigen Achsen, sondern in anderer Richtung erfolgen würde. Als Beispiel sei das Naphthalin gewählt (Abb. 18).

Für die normale Anellierung auf der  $60^\circ$ grädigen Richtung ergibt sich wie vorhin  $6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ =$  zusammen  $6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} = 8\frac{1}{4}$ . Gefunden ist 8,457. Hingegen ergibt sich bei der Anellierung in anderer Richtung:  $6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos 60^\circ$ , zusammen  $6 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ , zusammen 9. Da aber  $8\frac{1}{4}$  gefunden worden ist, ist diese asymmetrische Form des Naphthalins auszuschließen. Sie könnte nur in so geringer Konzentration vorkommen, daß sie sich im Spektrum nicht mehr bemerkbar machen kann. Zu dem gleichen Ergebnis kommt Fieser<sup>16)</sup> auf präparativem Wege. Er stellte 1,5-Diäthyl-2,6-dioxy-naphthalin her. In der symmetrischen Form des Naphthalins sind die an den Oxy-Gruppen befindlichen Doppelbindungen blockiert und können daher nicht mit Diazo-Verbindungen kuppeln. Dagegen müßte eine Kupplung bei der asymmetrischen Form in der 3-Stellung leicht erfolgen. Das ist nicht der Fall, und damit ist wieder ein eindeutiger Beweis zugunsten der symmetrischen Naphthalin-Form erbracht worden. Fieser hat nicht nur die Kuppelungsfähigkeit dieser Verbindung untersucht, sondern auch andere Verbindungen, bei denen die blockierenden Äthyl-Gruppen durch andere Gruppen ersetzt waren. Er hat ferner die entsprechenden Derivate des Anthracens untersucht, stets mit dem gleichen Ergebnis.

Aus dem Nichtauftreten der asymmetrischen Naphthalin-Form und ähnlicher Formen bei anderen Kohlenwasserstoffen muß geschlossen werden, daß die Anellierung und damit der Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe immer so erfolgt, daß die Wechselwirkung der einzelnen Bindungen nach Möglichkeit einen Minimalbetrag erreicht und daß dies eine der Ursachen für die Stabilität der aromatischen Systeme ist, da diese Minimalwirkung nur beim Aufbau aus regelmäßigen Sechsecken zu erreichen ist. Welche Folgen ein Abweichen von diesem Bauprinzip hat, zeigen die Beispiele des tiefblauen Azulens mit nur 5 Doppelbindungen oder das sehr reaktionsfähige Cyclooctatetraen mit 4 Doppelbindungen.

<sup>16)</sup> L. F. Fieser u. W. C. Lothrop, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1459 [1935]; **58**, 749, 2050 [1936].

Die Analyse der Absorptionsspektren nach dem Anellierungsverfahren ist aber auch auf Kohlenwasserstoffe anwendbar, in denen drei Benzol-Kerne mit drei Seiten in kompakter Anordnung verschmolzen sind. Ein solcher peri-kondensierter Kohlenwasserstoff ist z. B. das Pyren (Abb. 19).

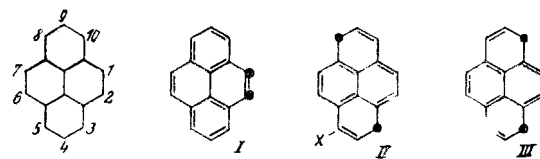


Abb. 19. Bezeichnung des Pyrens, o-Form (I), 3,8-(sym-pyr)-Form (II) und 3,10-(asym-pyr)-Form (III).

Man hat nun für Pyren zunächst eine o-Form und dann aber noch die bei Reaktionen wichtigere Form, in der die reagierenden C-Atome in den peri-kondensierten Kernen sitzen. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formen (3,8- oder 3,10-) ist durch das Anellierungsverfahren möglich (Abb. 20).

Betrachtet man das Spektrum des Pyrens, so bemerkt man zunächst eine Gruppe von Banden, die schon ihrer Struktur nach  $\alpha$ -Banden sind. Ihnen folgen die  $\alpha\beta$ - und  $\alpha\gamma$ -Banden in der 3. und 4. Gruppe, die alle der o-Form zugeordnet werden müssen. Somit bleibt nur die zweite Gruppe zur Prüfung der Zuordnung zu einer 3,8- oder 3,10-Form übrig. Fügt man nun einen Benzol-Ring in 3,4-Stellung an, so wird die zweite Gruppe um denselben Betrag in Einheiten  $\sqrt{\lambda}$  nach Rot verschoben, wie bei der weiteren Anellierung in 3,8-Stellung unter Bildung des 3,4;8,9-Dibenz-pyrens. Die Wellenlängen der entsprechenden Banden verhalten sich wie  $6^2 : 7^2$ . Würde Pyren eine 3,10-Form haben, so müßten Pyren und 3,4;9,10-Dibenz-pyren in demselben Verhältnis zueinander stehen, was aber mit einer scheinbaren Ordnungszahl von 6,568 offenbar nicht der Fall ist. Pyren hat daher zumindest stark<sup>17)</sup> überwiegend eine reaktive 3,8 Form. Wenn aber bei der Disubstitution oft das Überwiegen von 3,10 Derivaten beobachtet wird<sup>17)</sup>, so liegt das daran, daß der erste Substituent sich nur in untergeordnetem Maße in der 3-Stellung und überwiegend in der 5-Stellung befindet (Abb. 20, Formel II).

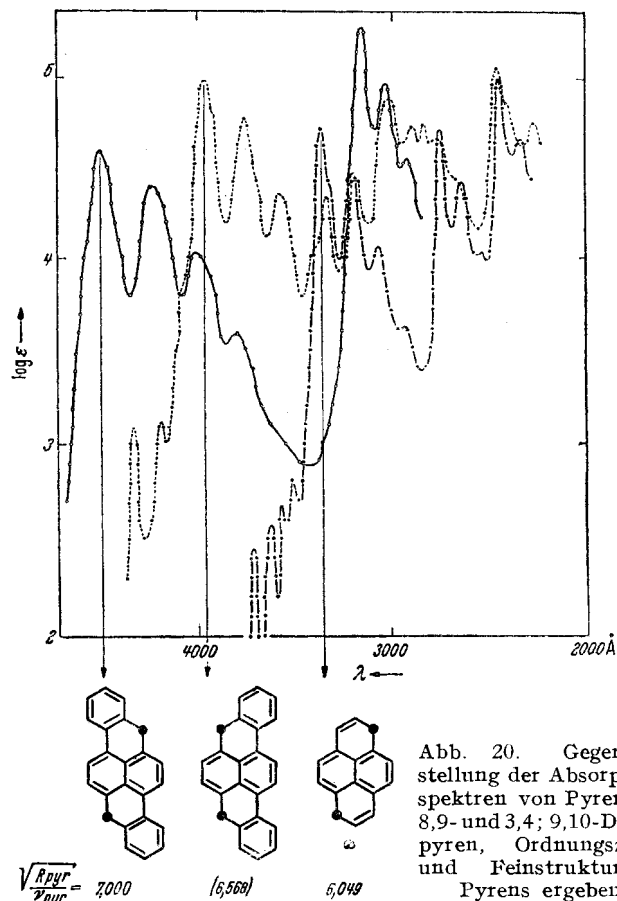


Abb. 20. Gegenüberstellung der Absorptionsspektren von Pyren, 3,4;8,9- und 3,4;9,10-Dibenz-pyren, Ordnungszahlen und Feinstruktur des Pyrens ergebend.

Ganz ähnlich kann man bei der Aufklärung der Feinstruktur des Anthanthrens verfahren<sup>18)</sup>. Auch hier lassen sich

<sup>17)</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. **531**, 1 [1937].  
<sup>18)</sup> E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 828 [1943].



zunächst o-Banden erkennen, sie sind hier (Abb. 21) der Übersichtlichkeit halber nicht wiedergegeben. Weiter sieht man aber noch sehr intensive Banden, die bei der Anellierung in 2,3;8,9-Stellung maximal nach Rot verschoben werden.

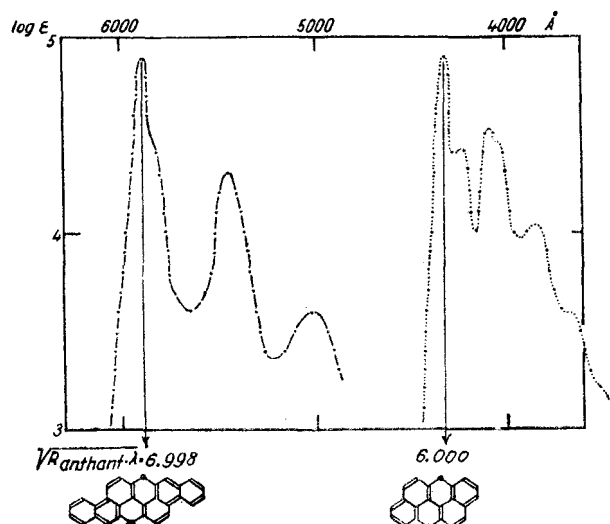


Abb. 21. Gegenüberstellung der langwelligen Banden von Anthanthren und 2,3;8,9-Dibenz-anthanthren, Ordnungszahlen und maximalen Anellierungseffekt ergebend.

Die Wellenlängen der ersten Banden dieser beiden Gruppen verhalten sich genau wie  $6^2:7^2$ . Daß diese neuartige Form reaktive C-Atome in 6,12-Stellung hat, geht aus der angularen Anellierung zum 1,2;7,8-Dibenz-anthanthren oder Pyranthren hervor. Dabei tritt im Gegensatz zur linearen Anellierung nur eine geringe Verschiebung nach Rot ein. Die Ordnungszahl dieses Kohlenwasserstoffs ist 6,198.

Auch bei noch komplizierteren Kohlenwasserstoffen bewährt sich das Anellierungsverfahren und gibt in einfacher

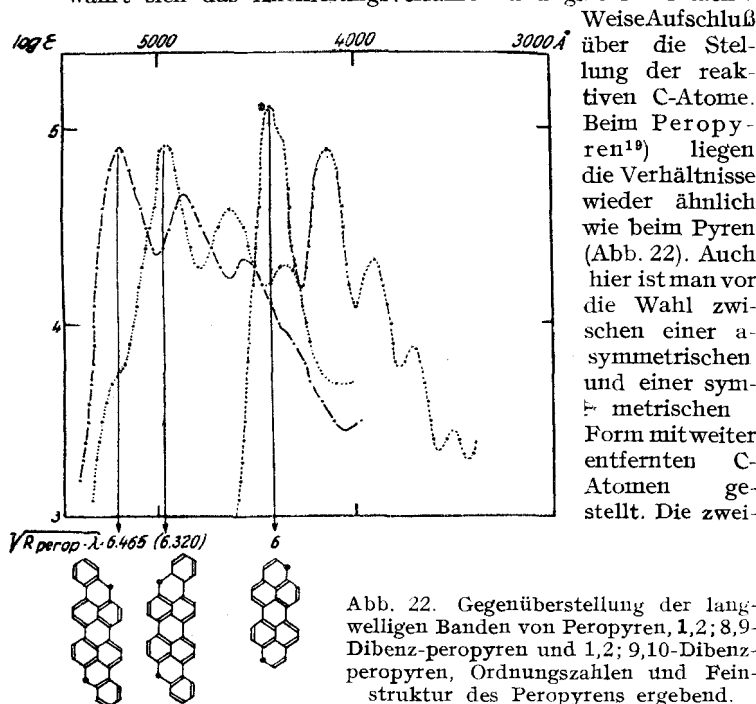


Abb. 22. Gegenüberstellung der langwelligen Banden von Peropyren, 1,2;8,9-Dibenz-peropyren und 1,2;9,10-Dibenz-peropyren, Ordnungszahlen und Feinstruktur des Peropyrens ergebend.

fache Anellierung zum symmetrischen 1,2;8,9-Dibenz-peropyren oder Isoviolanthren bringt die maximale Verschiebung nach Rot, die beim Übergang zum asymmetrischen 1,2;9,10-Dibenz-peropyren oder Violanthren geringer ist. Man wird sich demnach wie beim Pyren auch beim Peropyren für die symmetrische Form entscheiden müssen.

Während aber beim Pyren mit dem Hinzukommen von 2 Benzol-Kernen die Ordnungszahl von 6 auf 7 anwächst, beträgt diese Zunahme beim Peropyren nur  $\frac{1}{2}$ . Es sind also hier doppelt soviel Benzol-Kerne für denselben Effekt notwendig wie beim Pyren, was offenbar durch die größere Entfernung der reaktiven C-Atome verursacht wird.

Aber noch eine andere interessante Beobachtung kann bei der Zunahme der Entfernung der reaktiven C-Atome gemacht werden. Es ist dies die stetige Abnahme der Konstanten der verschiedenen Reihen. Für die o-, p-, anthant-, asym-pyr-, sym-pyr-, asym-perop- und sym-perop-Reihen haben sich jeweils besondere Konstanten ergeben. Vergleicht man nun diese von den Elektronenübergängen unabhängigen Konstanten mit den Entfernungen der C-Atome in den entsprechenden Formen, so kann man beobachten, daß die Konstanten bei zunehmender Entfernung der C-Atome immer kleiner werden (Abb. 23).

Wie aus dieser Kurve zu entnehmen ist, sind die Konstanten den Entfernungen in grober Übereinstimmung umgekehrt proportional. Abgesehen von den Abweichungen von der genauen, durch die Kurve angegebenen Proportionalität, die durch die verschiedene relative Stellung der C-Atome zueinander in den Kernen hervorgerufen werden, muß man aber noch feststellen, daß die gefundenen Werte der Konstanten bei größerer Entfernung der C-Atome zunehmend hinter den berechneten zurückbleiben. Das bedeutet, daß die Konstanten auch bei unendlicher Entfernung der C-Atome nicht Null werden, die Elektronen dann demnach immer schwach gebunden sein werden, wie dies etwa beim Graphit der Fall ist.

Die Berechnung der Potentiale: Schließlich sei noch gezeigt, daß durch die Ordnungszahl nicht nur Eigenschaften bei den Kohlenwasserstoffen zahlenmäßig festgelegt werden, sondern daß dies auch für die entsprechenden Chinone der Kohlenwasserstoffe der Fall ist.

Die Erfahrung hat ergeben, daß einem sehr reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff ein wenig reaktionsfähiges Chinon entspricht und umgekehrt. So ist z. B. Pentacen höchst reaktiv, Pentacenchinon aber nicht mehr verküppbar, während dem wenig reaktionsfähigen Benzol das sehr reaktive p-Chinon entspricht.

Dieser Vergleich bezieht sich aber nicht auf die Kohlenwasserstoffe als solche, sondern genauer auf ihre o- oder p-Formen, für deren Reaktivitäten die Ordnungszahlen ein genaues Maß liefern. Die Reaktivität eines Chinons, d. h. sein Bestreben, mehr oder weniger energisch Wasserstoff an sich zu reißen, wird durch sein Reduktions-Potential bestimmt. Mit Hilfe des Anellierungsverfahrens lassen sich die Zusammenhänge zwischen Kohlenwasserstoffen und Chinonen quantitativ wiedergeben.

Trägt man die Potentiale der p-Chinone  $E_0$ , wie sie von L. F. Fieser<sup>20)</sup> bestimmt wurden, gegen die Ordnungszahlen der p-Formen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe  $K_p$  auf, so erhält man diese Kurve (Abb. 24). Sie enthält der Anschaulichkeit wegen nur die einfachsten Formen.

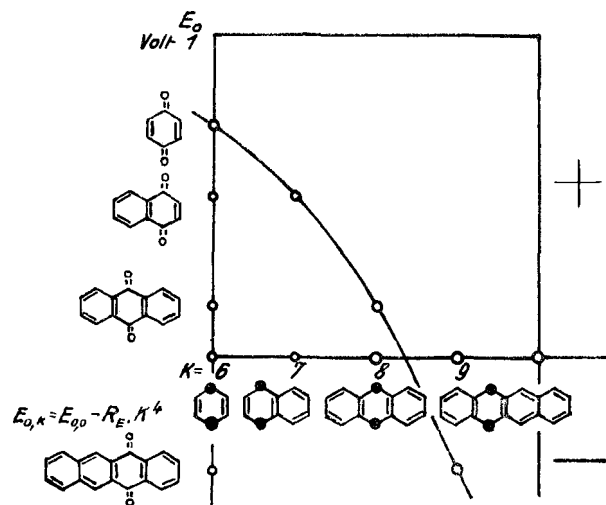


Abb. 24. Die Reduktionspotentiale der p-Chinone, aufgetragen gegen die Ordnungszahlen der p-Formen.

<sup>19)</sup> E. Clar, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 458 [1943].

<sup>20)</sup> Fieser u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **46**, 1864 [1924]; **51**, 3102 [1929]; **53**, 793, 1128. [1931].

Die Gleichung  $E_{0,K} = E_{0,o} - R_{F,p} \cdot K_p^4$  gibt an, daß sich das Potential für ein imaginäres p-Chinon der Ordnungszahl 0, ( $E_{0,o}$ ) mit der 4. Potenz der Ordnungszahl des Kohlenwasserstoffs und Chinons  $K_p$ , dessen Potential gesucht wird, vermindert. Die Potentiale werden also bald negativ. Tetracenchinon ist in feinstverteilter Zustand eben noch verküppbar. Sein unbeständiges Hydrochinon ist dabei nur noch an einer schnell vorübergehenden grünen Färbung zu beobachten. Pentacenchinon küßt schon nicht mehr, sein Hydrochinon ist als Zwischenstufe bei energischerer Reduktion nicht einmal andeutungsweise zu bemerken, was bei einem berechneten Potential von rd. -1 Volt verständlich ist.

Auch die o-Formen der Kohlenwasserstoffe lassen sich zu den entsprechenden o-Chinonen in zahlenmäßige Beziehung bringen. Auch hier entsprechen wenig reaktiven Kohlenwasserstoffen sehr reaktive Chinone mit hohem Potential und umgekehrt (Abb. 25).

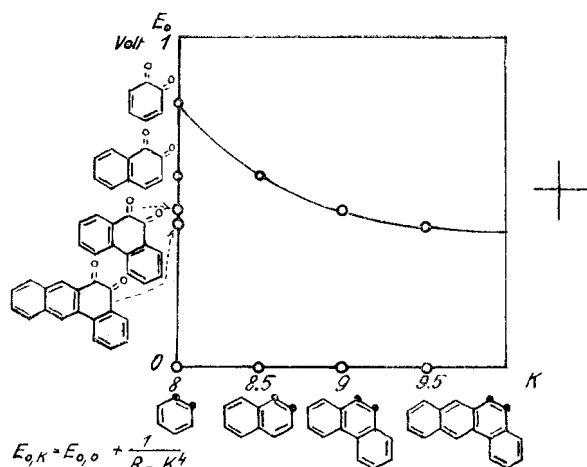


Abb. 25. Die Reduktionspotentiale der o-Chinone, aufgetragen gegen die Ordnungszahlen der o-Formen.

Die Gleichung zur Errechnung des Potentials eines o-Chinons gegebener Ordnungszahl  $E_{0,K} = E_{0,\infty} + \frac{1}{E_{0,K}^4}$  sagt aus, daß das Potential umgekehrt proportional ist der 4. Potenz der Ordnungszahl  $K_o$ , vermehrt um das Potential eines o-Chinons der Ordnungszahl  $\infty$ . Ein solches Chinon wäre etwa eine Graphit-Netzebene, die an der Peripherie eine o-chinoide Gruppe trägt. Das Potential eines o-Chinons kann also im Gegensatz zu den p-Chinonen niemals negativ werden.

Die o- und p-Formen gewinnen durch die hier gezeigten Zusammenhänge eine neue Bedeutung. Nicht die Kohlenwasserstoffe als solche, sondern die o- und p-Formen erscheinen als Muttersubstanzen der Chinone. Das Anellierungsverfahren ist damit so weit entwickelt, daß sich aus der Formel eines Kohlenwasserstoffs nicht nur seine Ordnungszahl und damit Farbe, Spektrum und Reaktivität, sondern auch die wichtigste Eigenschaft seines Chinons, das Potential, im voraus berechnen läßt, wenn sowohl Kohlenwasserstoff als auch Chinon noch unbekannt sind.

Eine Deutung des Anellierungseffektes. Das Anellierungsverfahren beginnt mit der Zuordnung in ihrer Struktur übereinstimmender Banden zu übereinstimmenden Formen der Kohlenwasserstoffe. Aus der Zuordnung allein wurde es ohne Zusatz-Hypothese nur mit Hilfe elementarer Rechnungen entwickelt. Das Anellierungsverfahren ist praktisch als Rechenverfahren anwendbar, wenn auch seine physikalische Deutung noch nicht gegeben ist.

Für die Zusammenhänge zwischen den Gliedern der Reihen der Kohlenwasserstoffe einerseits und denen zwischen Kohlenwasserstoffen und Chinonen andererseits kann eine Deutung mit Hilfe des Elektronen-Spins gegeben werden.

Man kann die von mir gewählte unverbindliche Darstellungweise I (Abb. 26) der p-Form eines Acens, die nichts anderes aussagen soll, als daß zwischen den gekennzeichneten C-Atomen irgendeine Bindung existiert, die mit der Anellierung geschwächt wird, durch die Dewar-Form II oder die Form III ersetzen, die dem von Eugen Müller u. Ilse Müller-Rodloff<sup>21)</sup> festgestellten Diamagnetismus der höheren Acene Rechnung trägt. Bei der Anellierung muß dann die Kopplung der Elektronen mit

antiparallelen Spins graduell, in zahlenmäßig bestimmter Weise geschwächt werden, wobei die Reaktivität der meso-C-Atome stark zunimmt: II  $\rightarrow$  IIa.

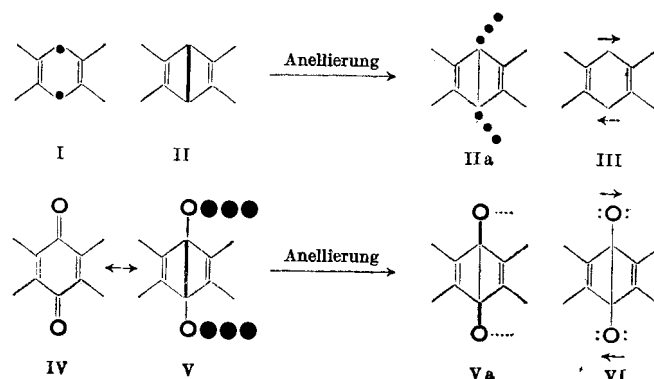


Abb. 26. Anellierungseffekte bei p-Formen und p-Chinonen.

Man kann ferner zwei Formen der p-Chinone IV und V oder VI annehmen. Nur die 2. Form (V oder VI) mit der p-Bindung wird den Anellierungseffekt zeigen müssen, denn diese Bindung wird beim linearen Anfügen von Benzol-Kernen ebenfalls geschwächt, nur wird dabei nicht die Reaktivität der meso-C-Atome zunehmen, sondern die Carbonyl-Bindung verfestigt werden: V  $\rightarrow$  Va. Im extremen Fall wird aus dem Chinon ein Diketon IV, dessen Carbonyle in keiner direkten Beziehung zueinander stehen. Daher die Unverküppbarkeit der höheren Acen-chinone und das antiparallele Verhalten von Kohlenwasserstoff und Chinon.

Bei den o-Formen der Phene liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den p-Chinonen und p-Formen der Acene (Abb. 27). Hier wird bei den Phenonen eine Bindung der Doppelbindung zwischen den gekennzeichneten C-Atomen in VII oder IX mit der Anellierung geschwächt und reaktiver: VIII  $\rightarrow$  VIIIa. Für die o-Chinone kommen entsprechend zwei Formen X und XI oder XII in Betracht. Bei der Anellierung wird die eine Bindung gelockert und der Diketon-Charakter verstärkt: XI  $\rightarrow$  XIa. Im extremen Fall bei Ordnungszahl  $\infty$  bleiben die beiden Carbonyle immer noch in direkter Verbindung durch die zweite Bindung. Dies dürfte wohl der Grund sein, warum die Potentiale nicht wie bei den p-Chinonen unendlich negativ werden, sondern nur einem kleinen positiven Wert zustreben.

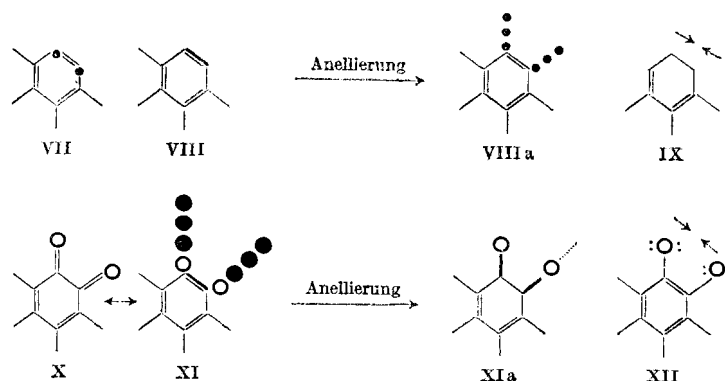


Abb. 27. Anellierungseffekte bei o-Formen und o-Chinonen.

Dem Leser wird es aufgefallen sein, daß sich keine Zusammenhänge zwischen den im Anellierungsverfahren zusammengefaßten experimentellen Tatsachen und der Mesomerielehre ergeben haben. Die rein fiktiven Strukturen oder Grenzformeln der Mesomerielehre lassen sich mit den Formen des Anellierungsverfahrens, die Anlaß zu bestimmter Absorption geben, nicht gleichsetzen. Es besteht aber die Möglichkeit, hier Übereinstimmung zu bringen, wenn man die Formen des Anellierungsverfahrens aus den möglichen Strukturen innerhalb dieser Formen zusammensetzt, z. B. die Kekulé- oder o-Formen aus den Kekulé-Strukturen innerhalb ein und derselben Form. Dies führt zu einer strengeren Fassung des Mesomeriebegriffes und Einschränkung der Mesomeriemöglichkeiten, die sehr wünschenswert ist, da durch die Mesomerie dem chemischen Geschehen sehr oft ein zu großer Rahmen gegeben wird. Darüber soll jedoch demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Eingeg. 24. Februar 1943. [A. 20.]

<sup>21)</sup> Liebigs Ann. Chem. 517, 134 [1935].