

legen von Wechselstrom gibt es gelegentlich einen insgesamt makroskopisch sichtbaren Materietransport, der sich als Verdickung im Mittelteil des Leiters und einer Verkürzung an den Enden bemerkbar macht. Solche Effekte zeigen sich z. B. bei der  $\gamma$ -Phase des Systems Cu/Sn, bei der das verschiedene Wachstum durch den Transport von Leerstellen im Gesamtgitter zustande kommt, wenn die Geschwindigkeit der Bildung und des Ausheilens<sup>13)</sup> dieser

<sup>13)</sup> A. Many u. D. Gerlich, Physic. Rev. 107, 404 [1957].

Fehlstellen verschieden groß ist, so daß bei der Bewegung der Fehlstellen in gewissen Bezirken des Leiters Anreicherungen und in anderen Verarmungen entstehen<sup>14)</sup>. Man sieht, daß in diesen Fällen der Stromtransport in Festkörpern ähnliche Transporterscheinungen zur Folge hat wie der Elektrizitätstransport in Elektrolyten, bei denen die Stromleitung ausschließlich auf Ionenwanderung beruht.

Eingegangen am 20. Dezember 1959 [A 33]

<sup>14)</sup> H. Wever, Z. Elektrochem. 63, 921 [1959].

## Neueres über polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Von Dr. M. ZANDER

Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

Es werden am Triangulen, Zethren, Heptacen, den „kondensierten Polyphenylen“ u. a. Probleme des aromatischen Bindungszustands sowie Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Bauprinzip erörtert.

Die Chemie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist seit den ersten grundlegenden Arbeiten von Graeve und Liebermann von großem praktischem und theoretischem Interesse. Während die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet in früheren Jahren auf die systematische Verwirklichung der denkbaren Bauprinzipien aromatischer Kohlenwasserstoffe gerichtet war, scheint sie sich in neuerer Zeit auf gewisse Grenzfälle zu spezialisieren. Im Vordergrund des Interesses stehen dabei solche aromatischen Systeme, deren Untersuchung zur detaillierteren Kenntnis des aromatischen Bindungszustands beiträgt.

### Triangulen

In der *valence-bond*-Behandlung aromatischer Systeme kommt den *Kekulé*-Strukturen nur formale Bedeutung zu. So wird der Grundzustand des Benzols zwar in den üblichen Darstellungen der *valence-bond*-Methode durch Überlagerung der *Kekulé*- und *Dewar*-Strukturen beschrieben, kann aber vollkommen analog auch unter Zugrundelegung von Strukturen mit z. B. mehreren gekreuzten meta-chinoiden Bindungen berechnet werden. Hierauf hat H. Hartmann<sup>1)</sup> besonders hingewiesen.

Die *molecular-orbital*-Methode dagegen ist ganz unabhängig von Valenzstrich-Formeln. Es wird angenommen, daß sich die  $\pi$ -Elektronen auf delokalisierten Molekularbahnen befinden, die sich über das aromatische System erstrecken.

Somit war es von großem Interesse einmal experimentell zu prüfen, ob Kohlenwasserstoffe, die nur aus Benzolkernen bestehen und eine gerade Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen haben, auch dann stabile aromatische Systeme sind, wenn sich von ihnen keine *Kekulé*-Struktur schreiben läßt.

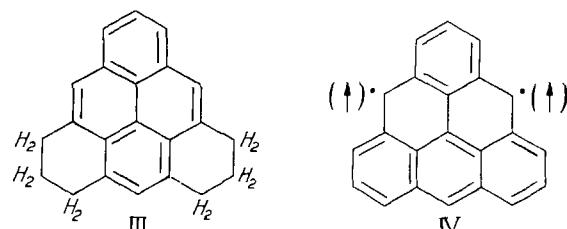
Der Kohlenwasserstoff I, für den E. Clar den Namen „Triangulen“ vorschlug, hat die Summenformel  $C_{22}H_{12}$ . Er

enthält eine gerade Anzahl von  $\pi$ -Elektronen, deren paarige Anordnung auf *molecular orbitals* denkbar wäre. Von seinen Isomeren, z. B. dem sehr stabilen Anthanthren (II) unterscheidet sich Triangulen (I) lediglich dadurch, daß es von ihm keine *Kekulé*-Struktur gibt.

Über die Stabilität und die Eigenschaften des Triangulens sind verschiedene Voraussagen gemacht worden. E. Clar<sup>2)</sup>, der das Triangulen-Problem zuerst formulierte, vermutete, daß Triangulen kein aromatischer Kohlenwasserstoff ist. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auf Grund von *molecular-orbital*-Betrachtungen H. C. Longuet-Higgins<sup>3)</sup> und M. W. Lister<sup>4)</sup>. Dagegen nimmt L. Singh<sup>5)</sup> an, daß Triangulen ein normaler aromatischer Kohlenwasserstoff sein sollte.

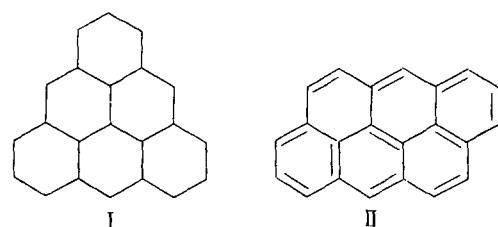
Die Synthese des Hexahydro-triangulens (III) gelang E. Clar und D. G. Stewart<sup>6)</sup>. Triangulen (I) sollte hieraus durch Dehydrierung am Palladium-Kohle-Kontakt zugänglich sein. Mit dieser präparativen Technik können so leicht zersetzbare Kohlenwasserstoffe wie Pentacen und Hexacen aus ihren Hydro-Verbindungen erhalten werden.

Die Dehydrierungsversuche von Hexahydro-triangulen (III) lieferten jedoch keinerlei flüchtigen Kohlenwasserstoff, vielmehr verblieb die gesamte organische Substanz im Katalysator.



Dieses Ergebnis widerspricht allen mit der obigen präparativen Technik gemachten Erfahrungen. Es kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Dehydrierung zu einem instabilen Diradikal („Doppelradikal“) (z. B. IV) führt, das sofort nach Bildung im Katalysator polymerisiert. Das bedeutet aber, daß Triangulen als stabiler aromatischer Kohlenwasserstoff offenbar nicht existiert.

Das Studium des Triangulen-Chinons (V) stützt dieses Ergebnis<sup>6)</sup>. Triangulen-Chinon gibt mit alkalischer Diethionit-Lösung eine Küpe. Ein normales Dinatrium-Salz,



<sup>1)</sup> H. Hartmann: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage; Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 240; Z. Elektrochem. 54, 380 [1950].

<sup>2)</sup> E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe (1. Aufl.), Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1941, S. 311.

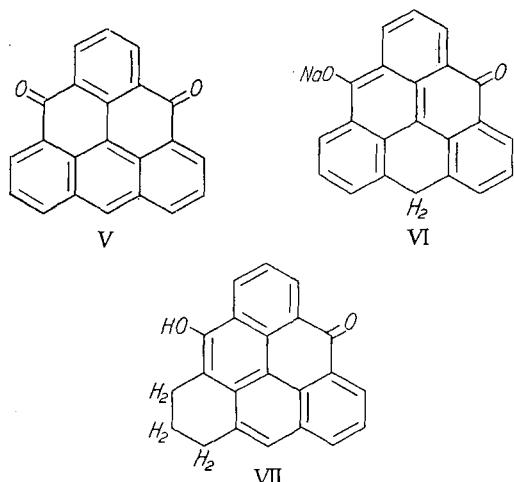
<sup>3)</sup> J. chem. Physics 18, 265 [1950].

<sup>4)</sup> Canad. J. Chem. 35, 934 [1957].

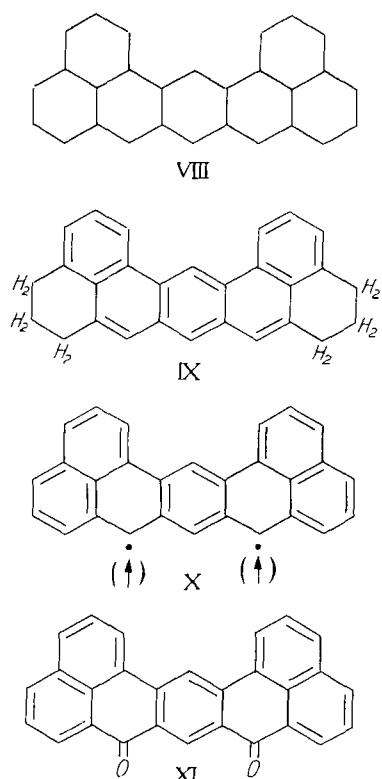
<sup>5)</sup> Ebenda 36, 1028 [1958].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 2667 [1953]; ebenda 76, 3504 [1954].

wie man es üblicherweise beim Verküpen aromatischer Chinone erhält, würde sich vom Triangulen (I) ableiten. Die Analyse, insbesondere die Natrium-Bestimmung des in kristallisierter Form erhaltenen Reduktionsprodukts zeigte jedoch, daß nur ein Atom Natrium im Molekül enthalten ist, also offensichtlich die Verbindung VI vorliegen muß. In dieser für eine Küpenreduktion sehr ungewöhnlichen Weise wird die Ausbildung des Systems I, von dem es keine *Kekulé*-Struktur gibt, umgangen. Die Reduktion von VI mit naszierendem Wasserstoff führt zu dem höher hydrierten VII.



Ein weiteres System mit gerader Zahl von  $\pi$ -Elektronen ohne *Kekulé*-Struktur ist das 1,14,11,12-Dibenzo-pentacen (VIII). Die Synthese seiner Hexahydro-Verbindung IX gelang auf verhältnismäßig kompliziertem Wege<sup>7)</sup>. Die Dehydrierung wurde in gleicher Weise wie beim Hexahydro-triangulen (III) vorgenommen. Auch hier trat vollständige Polymerisation im Katalysator ein, was wiederum nur mit Bildung eines Diradikals (z. B. X) erklärt werden kann. Das auch bekannte Chinon XI gibt keine Küpe.

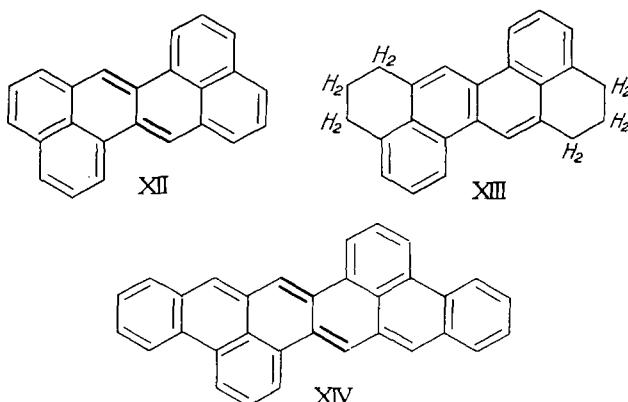


<sup>7)</sup> E. Clar, W. Kemp u. D. G. Stewart, Tetrahedron 3, 325 [1958].

Aus den experimentellen Ergebnissen muß der Schluß gezogen werden, daß den *Kekulé*-Strukturen nicht nur formale Bedeutung zukommt. Die Systeme I und VIII lassen sich vom Standpunkt der klassischen Strukturtheorie nur als Diradikale formulieren. Tatsächlich weisen nun auch alle experimentellen Befunde darauf hin, daß diese Systeme wirklich ausschließlich als (kurzlebige) Diradikale existieren. Offensichtlich sind benzoide Kohlenwasserstoffe ohne *Kekulé*-Struktur keine stabilen aromatischen Systeme<sup>7)</sup>.

### Zethren

Anders als das 1,14,11,12-Dibenzo-pentacen (VIII) kann das strukturell verwandte 1,12,6,7-Dibenzo-tetracen (XII) („Zethren“) mit alternierenden Doppelbindungen formuliert werden. Allerdings können nur die beiden äußeren Naphthalin-Komplexe die möglichen *Kekulé*-Strukturen annehmen, während die Bindungen in den beiden mittleren Ringen „fixiert“ sind. Wenn man von radikalischen Strukturen und solchen mit mehreren Formal-Bindungen absehen kann, sind die zentralen (in Formel XIII stärker gezeichneten) Doppelbindungen rein olefinisch. Man sollte erwarten, daß ein derartiges System eher die Eigenschaften eines Dinaphthyl-butadiens als eines kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffs aufweist.



Die Synthese des Zethrens gelang E. Clar, K. F. Lang und H. Schulz-Kiesow<sup>8)</sup>. Vom Chrysen ausgehend wurde über mehrere Stufen das Hexahydro-zethren (XIII) erhalten, das bei der Dehydrierung am Palladium-Kohle-Kontakt Zethren (XII) gibt. Zethren entsteht ferner durch Kondensation von zwei Molekülen Acenaphthylen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid bzw. bei der Pyrolyse<sup>8)</sup>; diese Bildungsweise ist ganz analog der von Chrysen aus Inden.

Zethren (XII) ist eine in dunkel-roten Nadeln kristallisierende Substanz. In seiner Reaktivität und seinem spektralen Verhalten entspricht es etwa einem linearen Benzologen des Perylens. Das UV-Absorptionsspektrum weist die für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe charakteristischen Elektronenübergänge mit den typischen Schwingungsstrukturen und Intensitätsverhältnissen auf. Es liegt um ca. 190 m $\mu$  langwelliger als das Spektrum des 1,4-Di- $\alpha$ -naphthyl-butadiens, in dem das gleiche konjugierte System wie im Zethren vorliegt.

Von den Benzologen des Zethrens ist das 4,5,11,12-Dibenzo-zethren (XIV)<sup>9)</sup> bekannt. Sein UV-Absorptionsspektrum, das ebenfalls rein aromatischen Charakter hat, ist gegenüber dem Spektrum von Zethren bathochrom verschoben. Der bathochrome Effekt entspricht analogen Verhältnissen in der Perylen-Reihe.

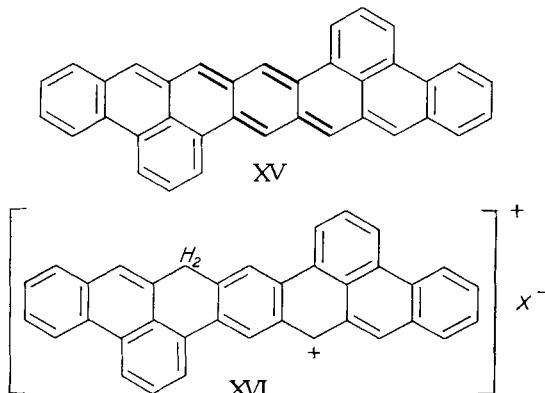
<sup>8)</sup> Chem. Ber. 88, 1520 [1955]; E. Clar, Angew. Chem. 67, 752 [1955].

<sup>9)</sup> E. Clar u. H. Schulz-Kiesow, Privatmitteilung; s. a.<sup>7)</sup>.

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß in kondensierten Systemen Benzol-Ringe mit fixierten Doppelbindungen ohne Einfluß auf die aromatischen Eigenschaften des Gesamtsystems sind, jedenfalls was das UV-Spektrum und die Reaktivität der Verbindung betrifft<sup>8).</sup>

Zethren war Gegenstand einiger quantenmechanischer Untersuchungen. So haben C. A. Coulson und C. M. Moser<sup>10)</sup> sowie M. S. J. Dewar<sup>11)</sup> die UV-Absorptionsübergänge und Bindungslängen berechnet. Ferner ist die Reaktionsfähigkeit des Zethrens in einigen theoretischen Arbeiten<sup>12)</sup> behandelt worden.

Eine Verbindung mit vier fixierten Doppelbindungen ist der kürzlich synthetisierte Kohlenwasserstoff XV<sup>13)</sup>. Im Gegensatz zu den Zethrenen zeichnet er sich durch stark basische Eigenschaften aus. Mit verdünnten Säuren bilden sich Salze der Form XVI, wobei die fixierten Doppelbindungen verschwinden. Es ist verständlich, daß dem dabei entstehenden Doppelbindungssystem größere Stabilität kommt als sie XV besitzt.



### 2.3,10,11-Dibenzo-perylen

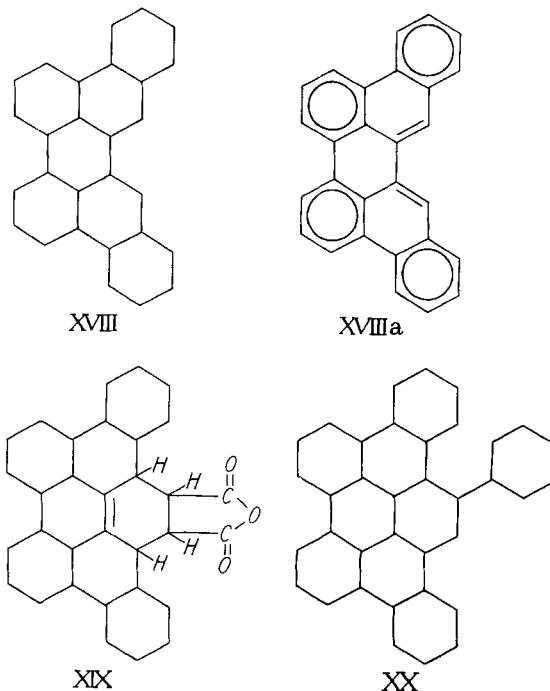
Zwischen Kohlenwasserstoffen mit streng fixierten Doppelbindungen (Zethren) und solchen mit idealem aromatischem Bindungsausgleich gibt es Übergänge. Ein bekanntes Beispiel ist das Phenanthren.

Die zentrale 9,10-Bindung des Phenanthrens hat nahezu olefinischen Charakter, was sich aus der Chemie des Kohlenwasserstoffs ergibt. Hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit kann man Phenanthren als ein Vinyloges des Diphenyls auffassen.

Dies soll durch Formel XVII ausgedrückt werden, in der die benzolischen Ringe jeweils ein vollständiges (nicht gepaartes)  $\pi$ -Elektronen-Sextett enthalten, symbolisiert in der von R. Robinson<sup>14)</sup> (1925) eingeführten Weise.

Durch Verknüpfung von zwei Phenanthren-Molekülen gelangt man zu zwei isomeren Dibenzo-perylenen, von denen hier besonders das 2,3,10,11-Dibenzo-perylen (XVIII)<sup>15)</sup> von Interesse ist. Dieser Kohlenwasserstoff verhält sich wie ein typisches Dien. So wird Maleinsäure-anhydrid nach Art einer Diels-Alder-Synthese augenblick-

lich unter Bildung des Addukts XIX addiert<sup>16)</sup>. Die Umsetzung ist nahezu quantitativ. Es konnte eindeutig bewiesen werden, daß die Addition nur in den 1,12-Stellungen eintritt<sup>17)</sup>. Mit Phenylacetylen bildet sich aus XVIII über ein analoges Addukt der Kohlenwasserstoff XX<sup>18)</sup>.



Der Dien-Charakter des 2,3,10,11-Dibenzo-perylens wird durch Formel XVIIIa wiedergegeben. Nach Lokalisierung des zentralen Butadien-Systems verbleiben vier Benzolkerne, die wiederum je ein autonomes  $\pi$ -Elektronen-Sextett enthalten.

Die Formeln XVII und XVIIIa weisen die maximal mögliche Zahl an autonomen  $\pi$ -Sextetten auf, mit der diese Kohlenwasserstoffe geschrieben werden können. An einer Fülle von Beispielen hat sich nun gezeigt, daß der hier verwendete Formalismus<sup>16, 18)</sup> eine schnelle und zuverlässige Information über Zahl und Anordnung der reaktionsfähigen Doppelbindungen in einem aromatischen Kohlenwasserstoff und damit auch Aussagen über seine chemische Stabilität erlaubt. Aus der Formel mit der maximal möglichen Zahl an autonomen  $\pi$ -Sextetten ergeben sich unmittelbar die reaktionsbereiten Bindungen. Wir werden dieses Prinzip im folgenden noch verschiedentlich anwenden.

Die Zethren-Untersuchung hat gezeigt, daß fixierte Doppelbindungen in einem Kohlenwasserstoff den aromatischen Charakter nicht zu beeinflussen brauchen. Es kann daher von vornherein nicht generell ausgeschlossen werden, daß die olefinischen Doppelbindungen in Systemen wie Phenanthren und 2,3,10,11-Dibenzo-perylen nicht erst im angeregten, reaktiven Zustand der Moleküle, sondern schon im Grundzustand weitgehend ausgebildet sind. Die Formeln XVII und XVIIIa würden, dies vorausgesetzt, den Grundzustand der Kohlenwasserstoffe näherungsweise wiedergeben. Die Aktivierung zum reaktionsbereiten Übergangszustand (*transition state*) bestünde dann lediglich in der Anregung der Äthylen-Bindungen. Die Klärung dieser Frage bedarf weiterer Untersuchungen. Es erscheint nicht sicher, daß eine Formel XVII für den Grundzustand des Phenanthrens allein mit einer einfachen Energiebilanz

<sup>10)</sup> J. chem. Soc. [London] 1953, 1341.

<sup>11)</sup> Ebenda 1952, 3539.

<sup>12)</sup> J. I. Fernandez-Alonso u. R. Domingo, Trans. Faraday Soc. 1959, 702; C. A. Coulson, C. M. Moser u. M. P. Barnett, J. chem. Soc. [London] 1954, 3108.

<sup>13)</sup> E. Clar u. G. S. Fell, Tetrahedron 9, 96 [1960].

<sup>14)</sup> J. W. Armitt u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1925, 1604.

<sup>15)</sup> J. S. Joffe, C. 1935, I, 391; A. Zinke u. E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 115 [1941]; E. Schauenstein u. E. Bürgermeister, ebenda 76, 205 [1943]; A. Zinke, Mh. Chem. 80, 875 [1949]; G. M. Badger, B. J. Christie, J. M. Pryke u. W. H. F. Sasse, J. chem. Soc. [London] 1957, 4417; vgl. a.<sup>16)</sup>.

<sup>16)</sup> E. Clar u. M. Zander, J. chem. Soc. [London] 1958, 1861.

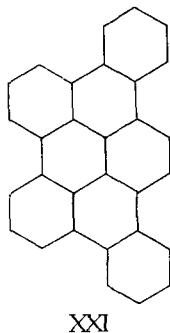
<sup>17)</sup> H. Reimlinger u. A. van Overstraeten, Chem. Ber. 91, 2151 [1958].

<sup>18)</sup> E. Clar, C. T. Ironside u. M. Zander, J. chem. Soc. [London] 1959, 142.

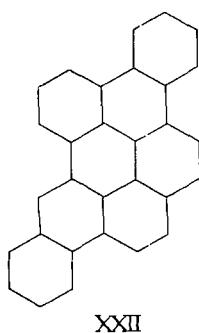
(Vergleich der Resonanzenergien von Phenanthren und Diphenyl) ausgeschlossen werden kann. Eindeutig geklärt scheinen die Verhältnisse beim Naphthalin<sup>19)</sup> zu sein, das erst im angeregten reaktiven Zustand eine „butadienoide“ Form ausbildet.

### Kondensierte Polyphenyle

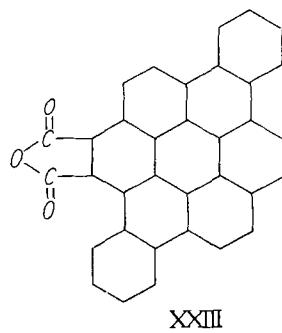
Durch Dehydrierung des Diels-Alder-Addukts XIX und Decarboxylierung des dabei entstehenden voll-aromatischen Dicarbonsäure-anhydrids gelangt man zum 1.12,2,3,10,11-Tribenzo-perylen<sup>16)</sup> (XXI).



XXI

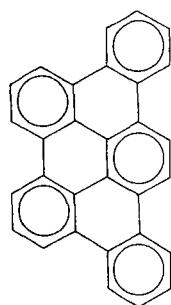


XXII

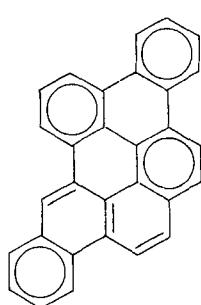


XXIII

Tribenzo-perylen (XXI) ist eine auffällig reaktionsträge Verbindung. Es wird z. B. von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen und reagiert auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht mit Maleinsäureanhydrid, auch dann nicht, wenn ein Dehydrierungsmittel wie z. B. Chloranil anwesend ist. Darin unterscheidet es sich von dem isomeren 1,12,2,3,8,9 - Tribenzo - perylen<sup>20)</sup> (XXII), das beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil (als Dehydrierungsmittel)<sup>21)</sup> mit guter Ausbeute zum 1,2,7,8-Dibenzocoronen-3,4-dicarbonsäure-anhydrid<sup>22)</sup> (XXIII) reagiert. Das unterschiedliche Verhalten der beiden isomeren Tribenzo-perylene findet mit den oben erörterten  $\pi$ -Sextett-Formeln eine anschauliche Deutung. Tribenzo-perylen XXI,



XXIa



XXIIa

<sup>19)</sup> R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 559, 101 [1948]; G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 64, 900 [1942]; E. C. Kooyman u. J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. Pays-Bas 65, 859 [1946]; W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1948, 727.

<sup>20)</sup> E. Clar, Chem. Ber. 82, 53 [1949].

<sup>21)</sup> Das Gleichgewicht: Diels-Alder-Addukt  $\rightleftharpoons$  Kohlenwasserstoff + Maleinsäureanhyd. dürfte beim 1,12,2,3,8,9 - Tribenzo-perylen (XXII) auch bei großem Überschub an Maleinsäureanhydrid mehr auf der Seite der Ausgangsstoffe liegen. Bei Anwesenheit eines Dehydrierungsmittels wie Chloranil tritt Dehydrierung des Diels-Alder-Addukts zum voll-aromatischen Dicarbonsäure-anhydrid (XXIII) ein. Das Addukt wird so laufend aus dem Gleichgewicht genommen; die Umsetzung verläuft mit hoher Ausbeute. Zur versuchten Umsetzung des isomeren XXI mit Maleinsäureanhydrid/Chloranil s. a. H. Hopff u. H. R. Schweizer, Helv. chim. Acta 42, 2315 [1959].

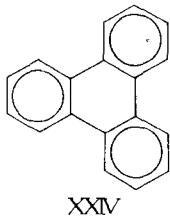
<sup>22)</sup> E. Clar u. M. Zander, J. chem. Soc. [London] 1957, 4616.

geschrieben mit der maximalen Zahl an  $\pi$ -Sextetten, enthält keine reaktiven Doppelbindungen (XXIa). Dagegen verbleibt im Tribenzo-perylen XXII ein Styrol-System (XXIIa).

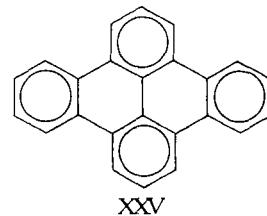
Aus den Formeln XXIa und XXIIa ergibt sich auch unmittelbar, daß in den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen ein ganz verschiedenes Bauprinzip vorliegt. Tribenzo-perylen XXIa kann man formal durch Lösen von drei Kohlenstoff-Bindungen in ein Polyphenyl (1,2,3,4-Tetraphenylbenzol) überführen; dies ist bei dem isomeren Tribenzo-perylen XXIIa nicht möglich. Alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe, die wie XXIa als „kondensierte Polyphenyle“<sup>18)</sup> aufgefaßt werden können, zeigen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit und unterscheiden sich von den isomeren Kohlenwasserstoffen, denen nicht dieses Bauprinzip zugrunde liegt. Die kondensierten Polyphenyle stellen einen eigenen Typus von Kohlenwasserstoffen dar wie etwa die Acene, Phene, Rylene usw.

Das einfachste kondensierte Polyphenyl ist das Triphenylen (XXIV), das man sich vom o-Diphenyl-benzol abgeleitet denken kann und das durch Pyrolyse auf diesem Wege auch synthetisch zugänglich ist<sup>23)</sup>. Die charakteristischen Eigenschaften der kondensierten Polyphenyle sind beim Triphenylen schon deutlich ausgeprägt: Das UV-Absorptionsspektrum liegt kurzwelliger als die Spektren der isomeren Kohlenwasserstoffe (Tetracen, Tetraphen, Chrysen, 3,4-Benzphenanthren). Triphenylen zeigt eine besonders intensive Tieftemperatur-Phosphoreszenz<sup>24)</sup> mit sehr langer Lebensdauer. Es ist verhältnismäßig reaktionsträge und thermisch sehr stabil. Wie alle bisher bekannten kondensierten Polyphenyle zeigt es keine Neigung (unter Bildung von Carbenium-Ionen) in konzentrierter Schwefelsäure in Lösung zu gehen, weist also im Gegensatz zu vielen anderen Kohlenwasserstoffen praktisch keine basischen Eigenschaften auf. Die kondensierten Polyphenyle zeichnen sich vor allem durch die kurzwellige Lage ihrer UV-Spektren sowie durch ihre Reaktionsträgheit und Stabilität aus. Sie sind den bekannten (nicht-kondensierten) Polyphenyle, soweit bisher untersucht, verhältnismäßig ähnlich.

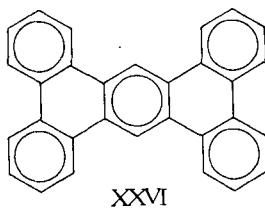
Neben dem Triphenylen (XXIV) und dem 1,12, 2,3,10,11-Tribenzo-perylen (XXIa) sind bisher folgende kondensierte Polyphenyle bekannt: 1,2, 6,7-Dibenzo-pyren (XXV)<sup>25)</sup>, 1,2,3,4,5,6,7,8 - Tetrabenz - anthracen (XXVI)<sup>26)</sup>,



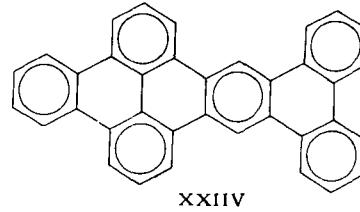
XXIV



XXV



XXVI



XXVII

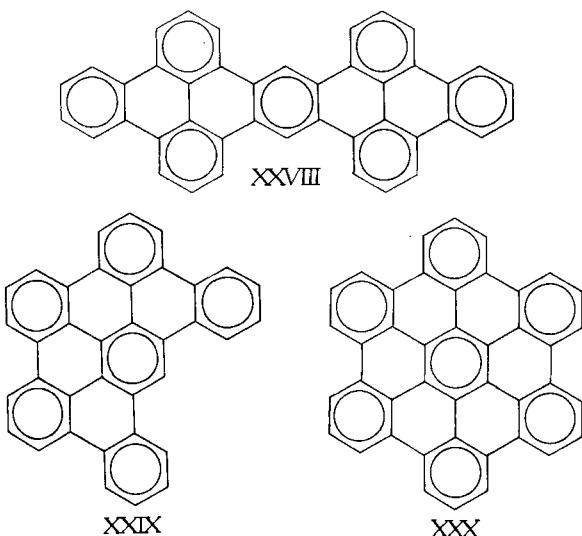
<sup>23)</sup> C. Hansch u. C. F. Geiger, J. org. Chemistry 23, 477 [1958].

<sup>24)</sup> E. Clar u. M. Zander, Chem. Ber. 89, 749 [1956].

<sup>25)</sup> S. Sako, Bull. Chem. Soc. Japan 9, 55 [1934]; E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 609 [1943]; A. Lüttringhaus u. K. Schubert, Naturwissenschaften 42, 17 [1955]; G. Wittig u. G. Lehmann, Chem. Ber. 90, 875 [1957].

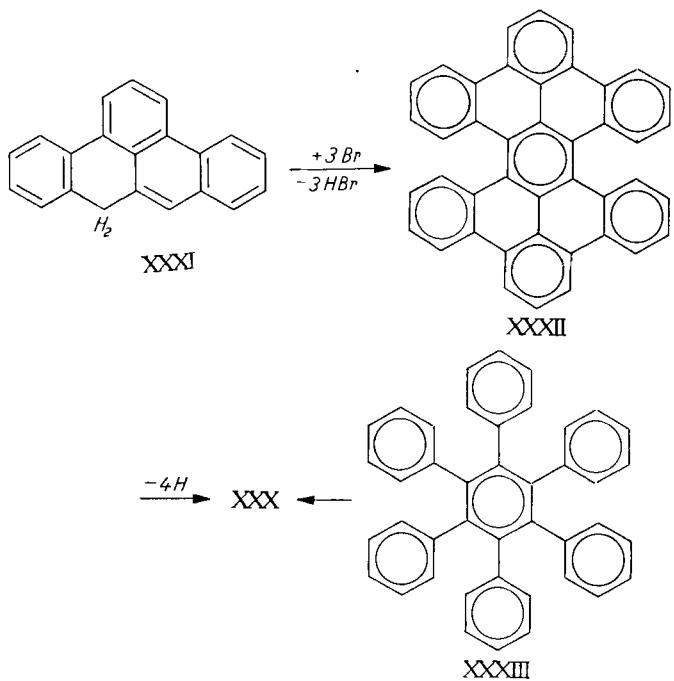
<sup>26)</sup> P. Lambert u. R. H. Martin, Bull. Soc. chim. Belgique 61, 124 [1952].

3,4,6,7,12,13 - Tetrabenzo - pentacen (XXVII)<sup>27)</sup>, 5,6,8,9, 14,15,17,18-Tetrabenzo-heptacen(XXVIII)<sup>13)</sup>, 1,2,3,4,5,6, 10,11-Tetrabenzo-anthanren(XXIX)<sup>18)</sup>, Hexabenzo-coronen (XXX)<sup>18, 28, 29)</sup> sowie das entsprechende Tetrabenzo-peropyren (XXXII)<sup>18, 30)</sup>.



### Benzo-coronene

Hexabenzo-coronen (XXX) als das bisher höchstkondensierte Glied der Reihe verdient besonderes Interesse. Seine Synthese gelang unabhängig voneinander *E. Clar* und *C. T. Ironside*<sup>18, 28)</sup> sowie *A. Halleux*, *R. H. Martin* und *G. S. D. King*<sup>29)</sup>. Clars Synthese geht aus vom 1,9,2,3-Dibenzo-anthren (XXXI). Dieses gibt in benzolischer Lösung mit Brom ein tief braun gefärbtes Perbromid der Zusammensetzung  $C_{21}H_{14}Br_3$ , das beim Erhitzen in der Schmelze oder in Trichlorbenzol unter Abspaltung von 3 Mol HBr das orange Tetrabenzo-peropyren (XXXII) liefert. XXXII geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter



<sup>27)</sup> M. Zander, Chem. Ber. 92, 2744 [1959].

<sup>28)</sup> E. Clar u. C. T. Ironside, Proc. chem. Soc. 1958, 150.

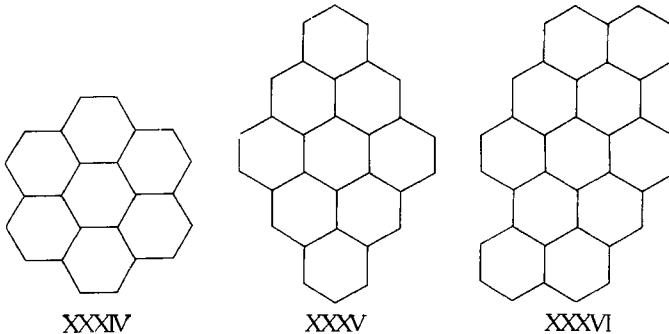
<sup>29)</sup> A. Halleux, R. H. Martin u. G. S. D. King, Hely. chim. Acta 41, 1177 [1958].

<sup>30)</sup> Im Gegensatz zu den übrigen kondensierten Polyphephenen muß im Tetrabenzo-peropyren (XXXII) eine starke Abweichung von der ebenen Molekulanordnung vorliegen. Hiervon dürften die Eigenschaften beeinflußt sein.

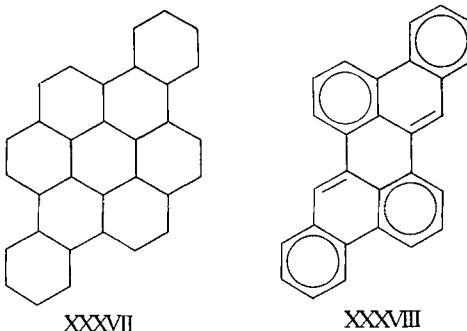
$H_2$ -Entwicklung in Hexabenzo-coronen (XXX) über. *R. H. Martin* und Mitarb.<sup>29)</sup> unterwerfen Hexaphenylbenzol (XXXIII) einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze. Nach Extraktion der löslichen Anteile gewinnen sie Hexabenzo-coronen durch Vakuumsublimation des Rückstands.

Hexabenzo-coronen (XXX) ist eine in schwach gelben Nadeln kristallisierende, außerordentlich schwerlösliche Substanz; es kann daher nur aus siedendem Pyren ( $K_p = 393^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt des Hexabenzo-coronens konnte bisher nicht bestimmt werden; er liegt über  $700^\circ\text{C}$ . Bis  $700^\circ\text{C}$  werden keine Anzeichen eines Schmelzens oder von Zersetzung beobachtet. Das UV-Absorptionsspektrum<sup>18)</sup> ist für Kohlenwasserstoffe der Coronen-Reihe charakteristisch. *H. Akamatu* und *M. Kinoshita*<sup>31)</sup> haben die magnetische Suszeptibilität des Hexabenzo-coronens gemessen.

Neben dem Hexabenzo-coronem sind in neuerer Zeit einige weitere Benzologe des Coronens (XXXIV) synthetisiert worden. Obwohl Coronen schon seit längerem bekannt ist<sup>22, 32)</sup>, waren von seinen Benzologen bislang nur die Kohlenwasserstoffe XXXV<sup>33)</sup> und XXXVI<sup>34)</sup> beschrieben, die allerdings auch der Peropyren-Reihe zugerechnet werden können.



Die Synthese des 1,2,7,8-Dibenzo-coronen-3,4-dicarbon-säure-anhydrids (XXXII), ausgehend vom 1,12,2,3,8,9-Tribenzo-perylen (XXII), ist bereits erwähnt worden. 1,2,7,8-Dibenzo-coronen (XXXVII)<sup>22)</sup> erhält man hieraus durch Decarboxylierung. *K. F. Lang*, *H. Buffeb* und *J. Kalowy*<sup>35)</sup> fanden, daß 2,3,8,9-Dibenzo-perylen (XXXVIII) mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil (als Dehydrierungsmittel) bei längerer Reaktionsdauer direkt zum 1,2,7,8-Dibenzo - coronen - 3,4,9,10-tetracarbonsäure - dianhydrid (XXXIX) reagiert.



<sup>31)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 32, 774 [1959].

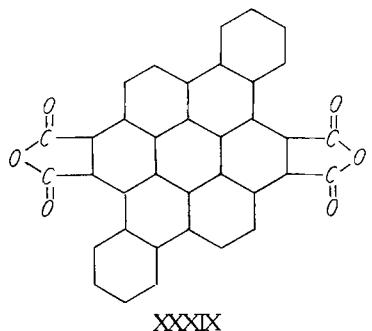
<sup>32)</sup> R. Scholl u. K. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 902 [1932]; M. S. Newman, J. Amer. chem. Soc. 62, 1683 [1940]; W. Baker, J. F. W. McOmie u. J. M. Norman, J. chem. Soc. [London] 1951, 1114; W. Baker, W. F. Gockling u. J. F. W. McOmie, ebenda 1118 [1951]; L. Boente, Brennstoffchemie 36, 213 [1955]; M. Zander u. W. Franke, Chem. Ber. 91, 2794 [1958].

<sup>33)</sup> R. Scholl u. K. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 902 [1932].

<sup>34)</sup> E. Clar u. W. Kelly, J. chem. Soc. [London] 1956, 3857; R. Scholl u. K. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1229 [1934]; H. Fromherz, L. Thaler u. G. Wolf, Z. Elektrochem. 49, 387 [1943].

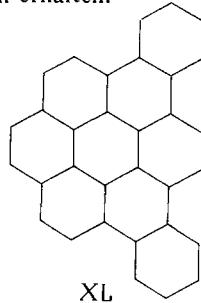
<sup>35)</sup> Chem. Ber. 93, 303 [1960].

Das isomere 1,2,5,6-Dibenzo-coronen (XL)<sup>38)</sup> konnte ebenfalls recht einfach erhalten werden. Es zeigte sich nämlich, daß 1,2,4,5,8,9-Tribenzo-pyren (XLI), das leicht aus

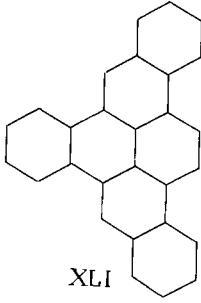


XXXIX

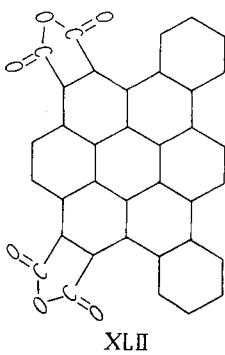
Picen<sup>37)</sup> oder 1,2,5,6-Dibenzanthracen<sup>38)</sup> zugänglich ist, nach Art einer Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid (Chloranil) zum 1,2,5,6-Dibenzo-coronen-7,8,11,12-tetracarbonsäure-dianhydrid (XLII) reagiert. Die Umsetzung verläuft mit guter Ausbeute und führt ausschließlich zu dem Dianhydrid XLII. 1,2,5,6-Dibenzo-coronen (XL) wird aus XLII durch Decarboxylierung mit Kalilauge im Autoklaven erhalten.



XL

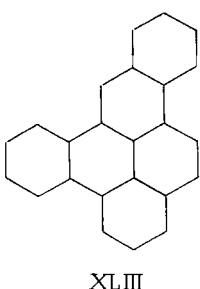


XLI

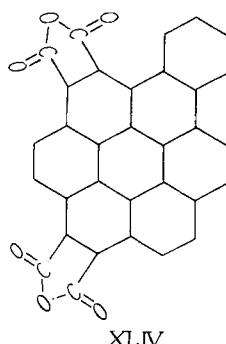


XLII

Die Übertragung der obigen Synthese auf das ähnlich gebaute 1,2,4,5 - Dibenzo - pyren (XLIII)<sup>39)</sup> führt zum 1,2-Benzo-coronen-3,4,7,8 - tetracarbonsäure - dianhydrid (XLIV), aus dem der Kohlenwasserstoff wieder mit KOH leicht zugänglich ist<sup>38)</sup>. 1,2-Benzo-coronen (XLV) kann auch vom Coronen ausgehend auf einem mehrstufigen, konventionellen Wege synthetisiert werden<sup>40)</sup>.



XLIII

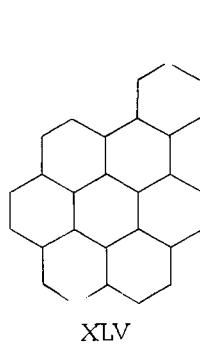


XLIV

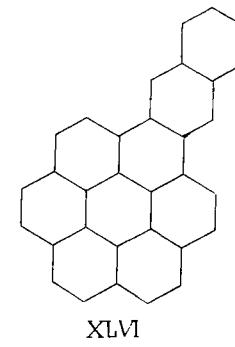
<sup>38)</sup> E. Clar, C. T. Ironside u. M. Zander, Tetrahedron 6, 358 [1959].  
<sup>37)</sup> A. Zinke, R. Ott u. O. Schuster, Mh. Chem. 83, 1100, 1497 [1952].

<sup>39)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 609 [1943]; A. Zinke, W. Zimmer u. R. Ott, Mh. Chem. 81, 783 [1950]; 82, 348, 387 [1951]; W. Berndt u. E. Schauenstein, ebenda 82, 480 [1951].  
<sup>40)</sup> E. Clar u. M. Zander, J. chem. Soc. [London] 1958, 1577.

Dien-Synthesen waren in der Pyren-Reihe bislang nicht bekannt. Die Anwendung des  $\pi$ -Sextett-Formalismus auf Tribenzo-pyren (XLI) und Dibenzo-pyren (XLIII) gab

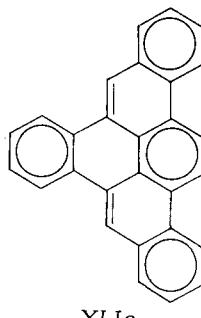


XLV

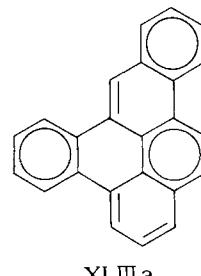


XLVI

die Anregung zu den beschriebenen Umsetzungen. Die Formeln der beiden Pyrene mit maximaler Zahl an  $\pi$ -Sextetten, XLIa und XLIIIa, enthalten Doppelbindungs-Systeme (Styrol-Gruppierung), die zu Dien-Synthesen fähig sein sollten. Interessant ist, daß es in keinem Fall gelang, ein Monoaddukt zu isolieren.



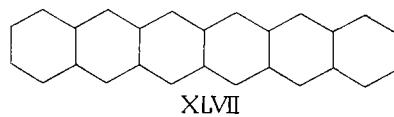
XLIa



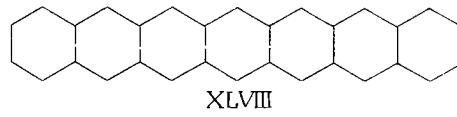
XLIIIa

### Heptacen

Die Reihe der Acene, d. h. der linear gebauten Kohlenwasserstoffe vom Typus des Anthracens, ist zuverlässig bis zum Hexacen (XLVII)<sup>41)</sup> bekannt. Hexacen ist eine tiefgrün gefärbte, außerordentlich reaktionsfähige Substanz; es wird äußerst leicht photo-oxydiert und reagiert z. B. mit Maleinsäureanhydrid augenblicklich unter Entfärbung (Addition in den meso-Stellungen). Die meso-Reaktivität der Acene steigt mit der Ringzahl stark an. Pentacen und Hexacen reagieren schon fast wie freie Radikale.



XLVII



XLVIII

Über die Möglichkeit der Reindarstellung des nächsthöheren Acens, des Heptacens (XLVIII), finden sich in der Literatur<sup>42-44)</sup> widersprechende Angaben. Synthesen von verschiedenen Sauerstoff-Derivaten des Heptacens hat Ch. Marshalk<sup>45)</sup> beschrieben. E. Clar<sup>46)</sup> gelang die Synthese von 6,17-Dihydro-heptacen im Gemisch mit dem ent-

<sup>41)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1817 [1939]; Ch. Marshalk, Bull. Soc. chim. France 6, 1112 [1939].

<sup>42)</sup> B. Boggiano u. E. Clar, J. chem. Soc. [London] 1957, 2681.

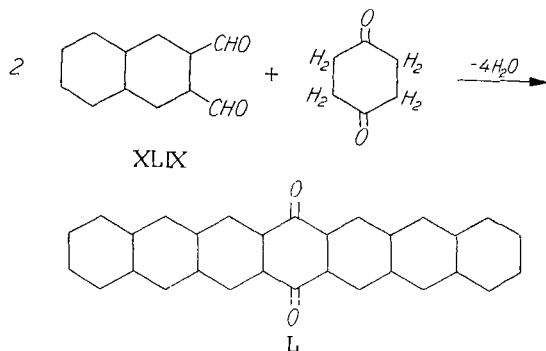
<sup>43)</sup> E. Clar, Privatmitteilung.

<sup>44)</sup> W. J. Bailey u. Ch.-W. Liao, J. Amer. chem. Soc. 77, 992 [1955].

<sup>45)</sup> Bull. Soc. chim. France 5, 306 [1938]; 8, 354 [1941]; 9, 400 [1942].

<sup>46)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1330 [1942]; E. Clar u. Ch. Marshalk, Bull. Soc. chim. France 1950, 444.

sprechenden 1,2-Benzo-hexacen-Derivat. An dem erhaltenen Dehydrierungsprodukt konnten einige der sehr langwelligen UV-Absorptionsbanden des Heptacens gemessen werden. Neuerdings haben W. J. Bailey und Ch.-W. Liao<sup>44)</sup> eine Synthese des Heptacens beschrieben. Ein interessanter Weg in die Heptacen-Reihe ist von W. Ried und F. Anthöfer<sup>47)</sup> gefunden worden. Naphthalin-2,3-di-aldehyd (XLIX) reagiert mit Cyclohexandion unter Bildung von Heptacenchinon (7.16) (L). Die Reduktion des Chinons zum Kohlenwasserstoff gelingt nicht.

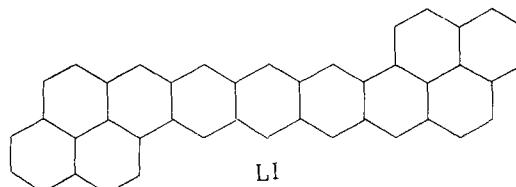


Heptacen (XLVIII) ist ein außerordentlich empfindlicher Kohlenwasserstoff. E. Clar und B. Boggiano<sup>42, 43)</sup> vermuten, daß es mit den heute bekannten präparativen Techniken gar nicht möglich ist, Heptacen in reinem Zustand zu erhalten. So fanden sie, daß die Hochvakuumsublimation Heptacen nicht von seinen Dihydro-Verbindungen befreit. Die Reinheit des Heptacens nimmt bei der Sublimation eher ab. Vom Pentacen ist bekannt, daß es sich beim Erhitzen über 300 °C im Sinne einer Disproportionierung unter Bildung von Dihydro-pentacen und Kohlenstoff zu zersetzen beginnt<sup>48)</sup>. Dies sollte beim Heptacen sehr viel leichter gehen. Äußerst interessant ist auch die Beobachtung von Clar und Boggiano<sup>43)</sup>, daß dünne Schichten des Kohlenwasserstoffs, wie man sie bei der Dehydrierung von Dihydro-heptacen erhält, sich schon im Dunkeln und unter Luftausschluß zersetzen. Möglicherweise findet hierbei eine Dimerisierung oder Bildung höherer Polymerisationsprodukte des Heptacens statt.

Von den ersten Gliedern der Acen-Reihe, vom Benzol, Naphthalin, Anthracen und Tetracen, sind die Triplett-Spektren<sup>49)</sup> (Emission oder Absorption) gemessen. Zwischen der Ionisierungsenergie  $J$  und der Lage des Triplett-Singulett-Übergangs besteht bei diesen Kohlenwasserstoffen ein linearer Zusammenhang:  $\tilde{\nu}(T \rightarrow S) = J\text{-Konst.} (\text{cm}^{-1})$  (Konst. =  $45000 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>24, 50)</sup>. Das bedeutet aber, daß die Lage des niedrigsten Triplett-Terms zumindest bei den ersten Gliedern der Acen-Reihe praktisch unabhängig von der Anellierung ist. Extrapoliert man auf höhere Acene, so ergibt sich folgendes: Der tiefste Triplett-Zustand nähert sich mit fortschreitender Anellierung sehr schnell dem Grundzustand. Bei den höher anellierten Acenen wie Hexacen und Heptacen sollte der Triplett-Zustand schon

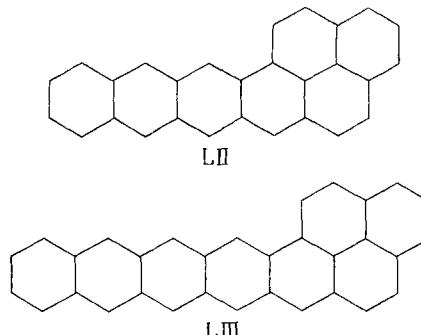
thermisch anregbar werden<sup>24, 51)</sup>. Dies würde die von Clar und Boggiano<sup>43)</sup> beim Heptacen gemachten Beobachtungen gut erklären. Beim Octacen, Nonacen usw., deren Synthese noch aussteht, könnte möglicherweise der niedrigste Triplet-Zustand mit dem Grundzustand zusammentreffen, so daß es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen um echte Bi-Radikale handeln würde.

Es sei noch erwähnt, daß ein Benzologes des Heptacens, das Dinaphtho-heptacen L1, in reinem Zustand erhalten werden konnte<sup>42)</sup>. Verglichen mit Heptacen ist dieser Kohlenwasserstoff wesentlich stabiler.

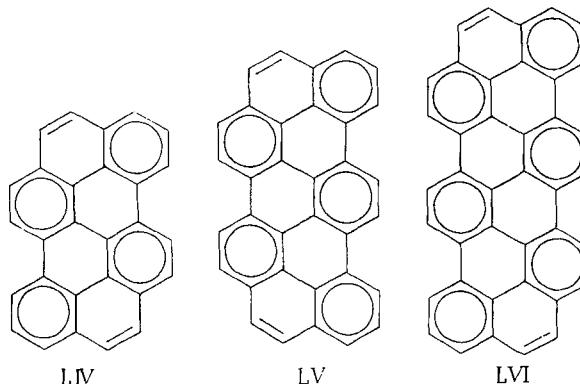


### Pyreno-pyrene

Das Dinaphtho-heptacen L1 kann auch als ein höher-anellierte Pyren aufgefaßt werden. Der teilweise Einbau des Heptacen-Systems in das Pyren-System dürfte die gegenüber Heptacen größere Stabilität des Kohlenwasserstoffs bedingen. Weitere ähnliche höher-anellierte Pyrene sind beschrieben worden<sup>42)</sup>, z. B. LII und LIII.



Einen anderen interessanten Typ von hochkondensierten Kohlenwasserstoffen der Pyren-Reihe stellen die von E. Clar und O. Kühn<sup>52)</sup> untersuchten „Pyreno-pyrene“ dar. Bisher sind die Kohlenwasserstoffe LIV, LV und LVI synthetisiert worden.



Das UV-Absorptionsspektrum des hochkondensierten Kohlenwasserstoffs LVI liegt erstaunlich kurzwellig (1. Bande bei 4650 Å). Die niederen Glieder der Anellierungsreihe absorbieren bei noch kürzeren Wellenlängen. Der Grund mag in der hinsichtlich des Bauprinzips engen Verwandtschaft der Pyreno-pyrene mit den kondensierten Polypyrenen zu suchen sein, die durch die  $\pi$ -Sextett-For-

<sup>47)</sup> Angew. Chem. 66, 604 [1954].

<sup>48)</sup> E. Clar u. F. John, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2969 [1930].

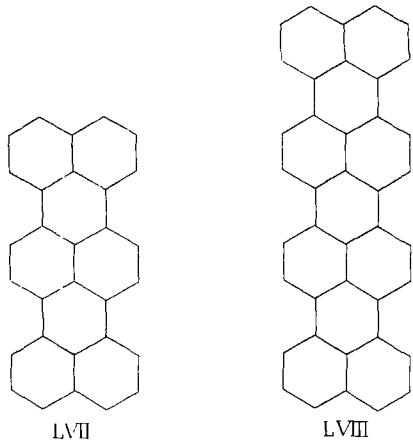
<sup>49)</sup> Aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen in fester Lösung bei tiefen Temperaturen nach Erregung mit ultraviolettem Licht eine langlebige Phosphoreszenz-Emission. Diese entspricht, wie G. N. Lewis u. M. Kasha (siehe z. B. G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 66, 2100 [1944]), gezeigt haben, dem (verbotenen) Übergang vom niedrigsten Triplett-Zustand zum Grundzustand der Moleköl. Desgl. kann in manchen Fällen auch der umgekehrte Absorptionsübergang (Singulett  $\rightarrow$  Triplett) gemessen werden. Triplett-Spektren der Acene: Benzol, siehe H. J. Shull, J. chem. Phys. 17, 295 [1949]; Naphthalin, z. B. J. Ferguson, T. Iredale u. J. A. Taylor, J. chem. Soc. [London] 1954, 3160; Anthracen und Tetracen, S. P. McGlynn, M. R. Padhye u. M. Kasha, J. Chem. Physics 23, 593 [1955].

<sup>50)</sup> W. L. Petricolas, J. chem. Physics 26, 429 [1957].

<sup>51)</sup> S. P. McGlynn, M. R. Padhye u. M. Kasha, J. chem. Physics 23, 593 [1955].

<sup>52)</sup> Liebigs Ann. Chem. 601, 181 [1956].

meln besonders deutlich gemacht wird. Diese Verwandtschaft nimmt mit größer werdender Ausdehnung des Pyreno-pyren-Systems zu.



Die Pyreno-pyrene stehen auch den sog. „Rylenen“ nahe. Die Reihe der Rylene entsteht durch peri-Verknüpfung von Naphthalin-Molekülen. Das erste seit langem bekannte Glied ist das Perylen. Die nächsthöheren Glieder sind erst kürzlich nach vielen vergeblichen Versuchen synthetisiert worden: das Terrylen (LVII)<sup>53)</sup> und das Quaterpyrrole (LVIII)<sup>53, 54)</sup>.

Wie ersichtlich leitet sich das Pyreno-pyren LV in der gleichen Weise vom Terrylen (LVII) ab wie 1,12-Benzo-perylen vom Perylen. In beiden Fällen beobachtet man beim Übergang vom Rylen zum Benzorylen eine hypsochrome Verschiebung der UV-Absorptionsbanden.

*Die vorliegende Arbeit entstand aus zahlreichen Diskussionen mit Dr. E. Clar, Universität Glasgow, dem ich auch für viele wertvolle Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts zu danken habe.*

Eingegangen am 9. November 1959 [A 31]

<sup>53)</sup> E. Clar, W. Kelly u. R. M. Laird, *Mh. Chem.* 87, 391 [1956]; E. Buchta, H. Vates u. H. Knopp, *Chem. Ber.* 91, 228 [1958].

<sup>54)</sup> E. Clar u. J. C. Speakman, *J. chem. Soc. [London]* 1958, 2492.

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Bestimmung von Zuckern und verwandten Stoffen an Glasfaserpapier

Von Prof. Dr.-Ing. G. JAYME und Dipl.-Ing. G. HAHN

Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle der T.H. Darmstadt

Reduzierende Zucker, Uronsäuren und ähnliche Verbindungen können einfach und schnell auf dem zur Chromatographie verwendeten Glasfaserpapier mit Dichromat (Naßverbrennung) quantitativ titrimetrisch bestimmt werden.

### Zur Systematik

Für die Untersuchung der Kohlehydrate in pflanzlichen Rohstoffen vermag die Papierchromatographie vorzügliche Dienste zu leisten. Die jedoch damit verbundenen mannigfaltigen Schwierigkeiten führten schließlich zu einer Vielzahl von Methoden, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen:

„In situ“-Methoden, d. h. Auswertung der Chromatogrammstreifen selbst und

Entfernung der getrennten Komponenten vom Trägermaterial mit nachfolgender Bestimmung in Lösung.

Die ersten Methoden arbeiten im allgemeinen rascher und einfacher; zudem entfällt bei ihnen der schwierige Schritt der quantitativen Elution, was sie z. B. für Betriebsanalysen geeigneter erscheinen lässt. Auch im Institut für Cellulosechemie der T. H. Darmstadt wurde aus grundsätzlichen Erwägungen die erstgenannte Methode vorgezogen<sup>1, 2)</sup>. Diese Verfahren erfordern jedoch infolge der Anschaffung und Unterhaltung teurer Auswertegeräte, ebenso wie die kolorimetrischen Verfahren der zweiten Gruppe, einen gewissen finanziellen Aufwand.

Die Entwicklung der Glasfaserchromatographie durch Jayme und Knoole<sup>3)</sup> eröffnete nun den Weg zur Ausarbeitung einer Methode, die bei rascher und einfacher Ausführbarkeit zusätzlich zur normalen chromatographischen Ausrüstung nur solche Geräte benötigt, die in einem chemischen Laboratorium ohnehin vorhanden sind.

Das zu beschreibende Verfahren beruht auf der Titration der an Glasfaserpapier chromatographisch getrenn-

ten Komponenten mit geeigneten Reagenzien auf dem Glasfaserpapier selbst, d. h. ohne vorausgegangene Elution. Es wurde ursprünglich zur Bestimmung der Uronsäuren in Hydrolysaten deutscher Hölzer ausgearbeitet<sup>4)</sup> und lässt sich sinngemäß auf Zucker und verwandte Substanzen übertragen.

Ähnlich dem Verfahren bei der Chromatographie an Cellulosepapier wird hier das Substanzgemisch an nach den Angaben von Jayme und Knoole vorbereiteten Glasfaserpapierstreifen durch ein geeignetes Fließmittel getrennt. Durch Farbentwicklung eines Vergleichschromatogramms werden die Flecken der zu bestimmenden Komponenten lokalisiert und diese, zusammen mit einem „leeren“ Stück Glasfaserpapier, aus dem Chromatogramm herausgetrennt.

### Titration der gesuchten Komponente

Die so erhaltenen Glasfaserpapierstücke, welche die gesuchte Substanz enthalten, können nun grundsätzlich jeder zur Erfassung der betreffenden Substanz geeigneten Bestimmungsmethode direkt unterworfen werden; für Zucker etwa der ceriometrischen Titration<sup>5, 6)</sup>, der Perjodat-Oxydation<sup>7–9)</sup>, oder der Bestimmung mit Somogyis Re-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diplomarbeit G. Hahn im Institut für Cellulosechemie an der T. H. Darmstadt, unter Leitung von Prof. Dr. G. Jayme. Veröffentlichung der Meßergebnisse in der Zeitschrift „Holzforschung“, im Druck.

<sup>2)</sup> A. Forist u. I. Speck jr., *Analytic. Chem.* 27, 1166 [1955].

<sup>3)</sup> G. F. Smith u. F. R. Duke, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* 13, 558 [1941]; 15, 120 [1943].

<sup>4)</sup> E. L. Hirst, L. Hough u. I. K. N. Jones, *J. chem. Soc. [London]* 1949, 1659.

<sup>5)</sup> R. H. Quick, *Analytic. Chem.* 29, 1439 [1957].

<sup>6)</sup> F. Weygand u. H. Hofmann, *Chem. Ber.* 83, 405 [1950].