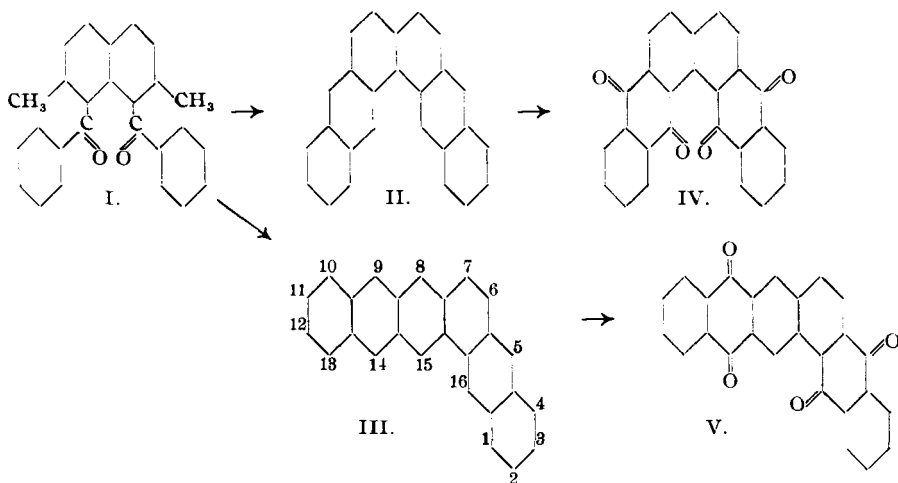


15. E. Clar: Hexaphen, ein Kohlenwasserstoff aus der Reihe der Phene und die Analyse seines Absorptionsspektrums nach dem Anellierungs-Verfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXVIII. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschen, Sudetenland.]

(Eingegangen am 29. November 1939.)

In der III. Mitteilung haben E. Clar, H. Wallenstein und R. Avenarius¹⁾ einen 6-kernigen Kohlenwasserstoff beschrieben, dem sie auf Grund seiner Entstehung aus dem Diketon I, das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf 2.7-Dimethyl-naphthalin entsteht, die Formel eines Anthraceno-[1'.2':1.2]-anthracens zuerkannten. Inzwischen sind einige Fälle bekanntgeworden, wo bei Pyrolysen dieser Art (I→II) Umlagerungen eintreten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der entstehende Kohlenwasserstoff eine *cis*-bisangulare Struktur haben würde²⁾. Da das hier zutrifft, muß also mit einer Umlagerung gerechnet werden.



Von den 4 Kohlenwasserstoffen, die unter Berücksichtigung einer Umlagerung auf diesem Wege entstehen können und bei denen zwei Naphtho-2.3-Reste heteronuclear mit Naphthalin verknüpft sind, sind 2 bekannt. Es sind dies Hexacen³⁾ und Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen⁴⁾, die beide in ihrer Konstitution gesichert sind. Es bleiben also für diesen Fall nur die Formeln des Anthraceno-[1'.2':1.2]-anthracens II und des Hexaphens III⁴⁾.

Hier soll nun gezeigt werden, wie eine eindeutige Entscheidung zwischen II und III durch die Analyse des Absorptionsspektrums nach dem Anellierungs-

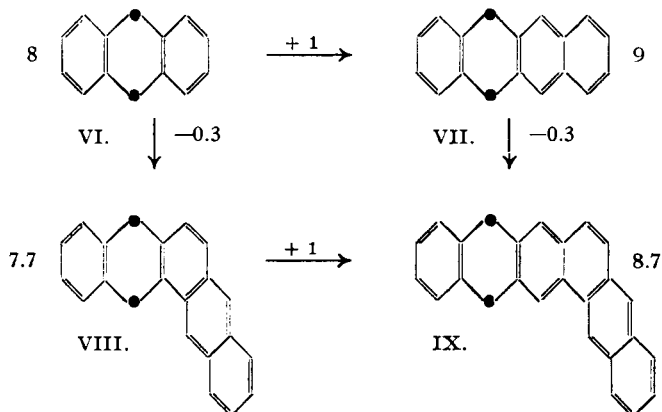
¹⁾ B. 62, 950 [1929]. Die Konstitution des Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracens ist sichergestellt durch die Synthese seines Chinons auf anderem Wege, s. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 595025 Kl. 120.

²⁾ J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London 1930, 1087; E. Clar u. Fr. John, B. 64, 981 [1931]; E. Clar, Fr. John u. R. Avenarius, B. 72, 2139 [1939].

³⁾ E. Clar, B. 72, 1817 [1939].

⁴⁾ Nomenklatur s. E. Clar, B. 72, 2137 [1939].

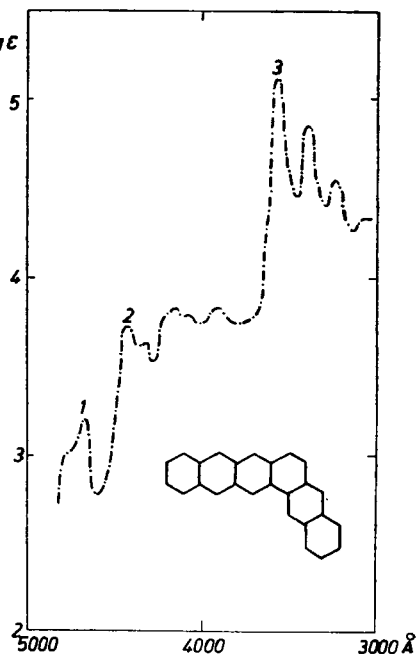
Bande der p -Banden im Spektrum des Pentaphens (Abbild. 6) berechnen. Die Abweichung beträgt für die zwei nicht in der Haupttrichtung der p -Anellierung liegenden angularen Ringe in VIII rund -0.3 KE (Ordnungszahl-Einheiten). Der angular Anellierungs-Prozeß stellt sich also wie folgt dar:



Die berechnete Ordnungszahl der p -Form des Hexaphens IX ist demnach $\log \epsilon$ 8.7. Soweit die Voraussage und Berechnung.

In Abbild. 2 ist das Spektrum des Hexaphens wiedergegeben. Es gehört zu den am wenigsten klaren unter den Aromaten, weshalb es besonders geeignet ist, die Leistungsfähigkeit des Anellierungs-Verfahrens zu zeigen. Man bemerkt wie sonst 3 Gruppen von Banden, von denen die zweite durch Überlagerung stark verschwommen ist. Die 1. und 3. Gruppe gehören zusammen und sind wie bei ähnlichen Kohlenwasserstoffen der α -Form zuzuordnen. Sie rühren von den ersten beiden Elektronen-Übergängen her und werden wie die Balmer-Linien mit griechischen Buchstaben bezeichnet: $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$. Die 2. Gruppe kommt von der p -Form des Hexaphens.

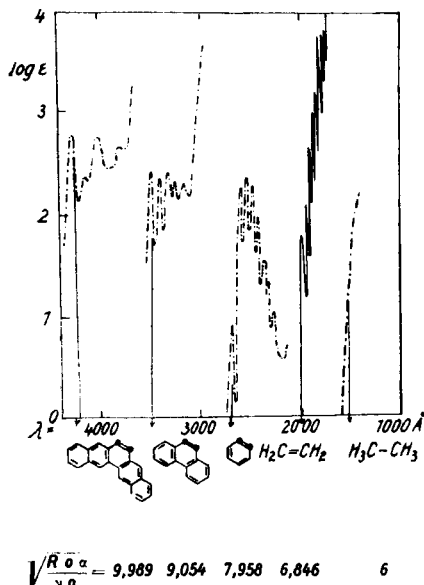
Ordnet man die 1. Gruppe in die Reihe der $\alpha\alpha$ -Banden der anderen Phene, des Naphthalins, Benzols, Äthylens und Äthans ein, so erhält man das anschauliche Bild, das in Abbild. 3 und 4 wiedergegeben ist.



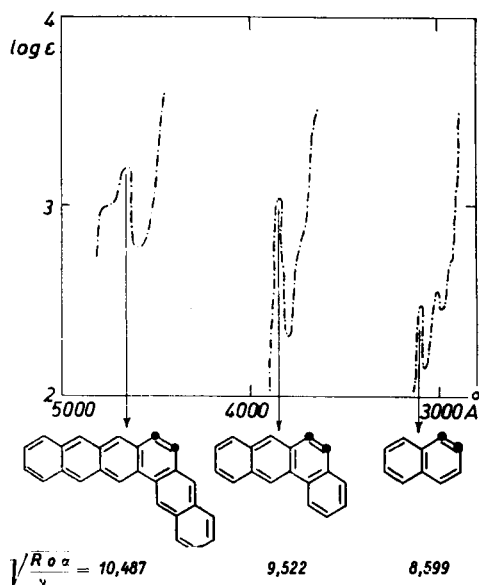
Abbild. 2. Spektrum des Hexaphens:
Lage der Maxima in $m\mu$ in Benzol.

1. Gruppe, $\alpha\alpha$ 467,
2. Gruppe, p -Form 443, 416, 392,
3. Gruppe, $\alpha\beta$ 357, 339, 324.

In Abbild. 3 ist die ganzzahlige, in Abbild. 4 die halbzahlige Reihe der *o*-Formen dargestellt. Zum Unterschiede von der *para*-Reihe⁶⁾ sind in der *o*-Reihe zwei Ringe für das Fortschreiten der Ordnungszahl um 1 notwendig, da die Anellierung hier im Winkel von 60° , also mit der Wirkung $\cos 60^\circ = 1/2$,



Abbild. 3.



Abbild. 4.

Lage der durch den Pfeil gekennzeichneten Banden in Å:

Pentaphen, Phenanthren, Benzol,
Äthylen: 4230, 3481, 2690, 1990. Äthan:
diffus. Aufgenommen oder korrigiert für
Benzol als Lösungsmittel.

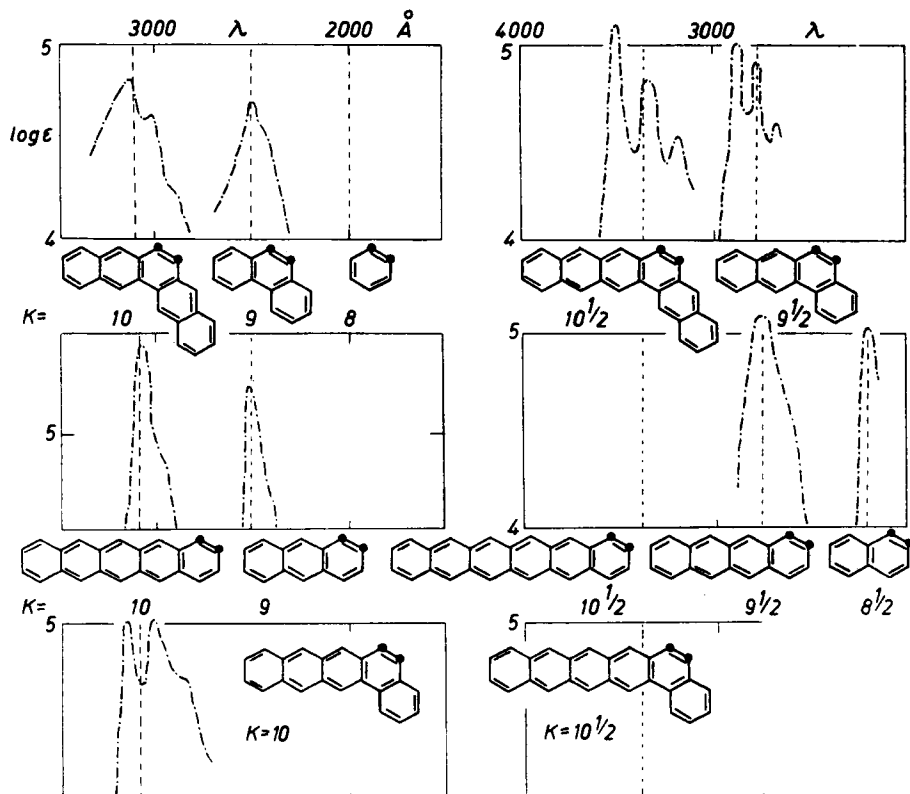
Hexaphen, Tetraphen, Naphthalin: 4670,
3850, 3140. Die Konstante $R\sigma\alpha$ beträgt
2355000 cm^{-1} für Benzol als Lösungs-
mittel.

zur Haupttrichtung erfolgt. Das Hexaphen nimmt seinen berechneten Platz in der halbzahligen Reihe ein. Gefunden wird die Ordnungszahl 10,487, berechnet ist $10\frac{1}{2}$.

Wichtiger als der Elektronenübergang $\alpha\alpha$ ist der nächste $\alpha\beta$, da der erstere nur wenig intensiv ist ($\log \epsilon = 2$ bis 3), und daher in anderen Fällen oft von der intensiven *p*-Absorption überlagert wird, während der letztere sehr intensiv und stets deutlich zu erkennen ist ($\log \epsilon = 5$ und mehr). In Abbild. 5 ist rechts die ganzzahlige, links die halbzahlige Reihe der $\alpha\beta$ -Banden wiedergegeben. Auch hier kommt das Anellierungs-Prinzip sehr klar heraus und die Ordnungszahlen sind natürlich dieselben. Es zeigt sich ferner, daß die Acene (die beiden Bilder in der Mitte) die gleichen Plätze einnehmen, wie die Phene hinsichtlich ihrer *o*-Formen. Solche *o*-Formen mit gleicher Ringzahl könnte man als organische Isotope bezeichnen. Nur die Ringzahl und der Anellierungswinkel ist für die Entstehung derselben Ordnungszahl maßgebend. Es ist

⁶⁾ E. Clar, B. 69, 607 [1936].

aber gleichgültig auf welcher Seite der beiden Anellierungs-Richtungen sich die Ringe befinden. Nur die Form der Banden ändert sich dann in bestimmter Weise, indem diese bei den höchstsymmetrischen Acenen am schmalsten sind, sich beim immer noch symmetrischen Phenanthren-Typus etwas verbreitern und sich schließlich bei unsymmetrischer Anordnung aufspalten. Man kann daher für die zwei freien Plätze rechts nicht nur die Lage sondern auch die Form der Banden der beiden Kohlenwasserstoffe voraussagen.

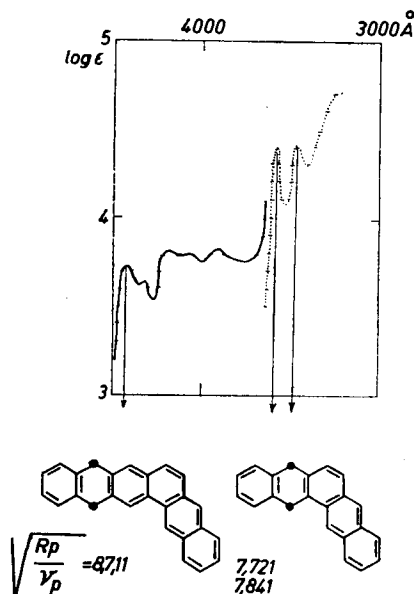


Abbild. 5. Lage der Banden für Alkohol als Lösungsmittel: Pentaphen: 3140, Phenanthren: 2507, Hexaphen: 3535, 3365, 3205, Tetraphen: 2875, 2775, 2670, Pentacen: 3100, Anthracen: 2515, Tetracen: 2775, Naphthalin: 2210, Iso-Pentaphen: 3160, 3030 Å. Benzol absorbiert hier nicht, da an dieser Stelle die *p*-Absorption liegt. Die Konstante ρ_{B} beträgt für Alkohol als Lösungsmittel $3208\,000\text{ cm}^{-1}$.

Hexaphen nimmt wieder seinen berechneten Platz ein. Da die $\alpha\beta$ -Bande aufgespalten ist, fällt der berechnete Ort zwischen die 1. und 2. Bande. Aus diesen Banden errechnen sich die Ordnungszahlen von 10.649 und 10.389, im Mittel 10.519 statt $10\frac{1}{2}$. Das Mittel aus den Übergängen $\alpha\alpha$ und $\alpha\beta$ beträgt 10.503.

In Abbild. 6 sind die Absorptionen der *para*-Formen von Pentaphen und Hexaphen wiedergegeben. In beiden Fällen sind die Banden durch Überlagerung mit der Absorption der ersten Gruppe etwas verschwommen. Beim

Pentaphen kann man im Zweifel sein, ob die 1. Bande eine *p*-Bande ist. Sie erscheint vielmehr wegen ihrer schmalen Form eher eine überlagerte *o*-Bande der 1. Gruppe zu sein. Zur Sicherheit wurde die Ordnungszahl für die 1. und 2. Bande berechnet. Sie beträgt 7.721 (7.841) für Pentaphen und 8.711 für Hexaphen, die Differenz ist 0.99 (0.87) KE statt 1 KE wie berechnet.



Abbild. 6. Lage der Banden in μ für Benzol als Lösungsmittel: Hexaphen: 443, 416, 392. Pentaphen: 359, 348. Die Konstante R_p beträgt für Benzol als Lösungsmittel 1712800cm^{-1} .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der früher beschriebene Kohlenwasserstoff aus dem Diketon I die Konstitution eines Hexaphens hat, da seine *o*- und *p*-Absorption nur damit nach der Berechnung nach dem Anellierungs-Verfahren übereinstimmt. Ein Anthraceno-[1'.2':1.2]-anthracen dagegen müßte in seinem Spektrum dem Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen sehr ähnlich sein, so wie es zwischen 1.2,5.6- und 1.2,7.8-Dibenzanthracen der Fall ist, die sich in der Lage der Banden fast nicht unterscheiden. Hexaphen-dichinon hat demnach Formel V und nicht IV. Die Stellung der beiden Carbonyle in 9.14-Stellung ist noch nicht ganz sicher. Sie könnten sich auch in 8.15-Stellung befinden, doch ist der ersten Formel nach den Erfahrungen bei der Oxydation des Isopentaphens (Naphtho-[2'.3':2.3]-phenanthren)⁷⁾ der Vorzug zu geben.

Im Voranstehenden wurde die praktische Anwendung des Anellierungs-Verfahrens ausführlich beschrieben. Da diese Methode keine komplizierten quantenmechanischen Berechnungen benötigt, vielmehr mit einem Rechenschieber in wenigen Minuten durchführbar ist und nur weniger mg Substanz für das Spektrum bedarf, sollte man wohl erwarten, daß sie vom Organiker zur Konstitutionsermittlung verwendet werden wird.

⁷⁾ E. Clar, B. **62**, 1574 [1929].