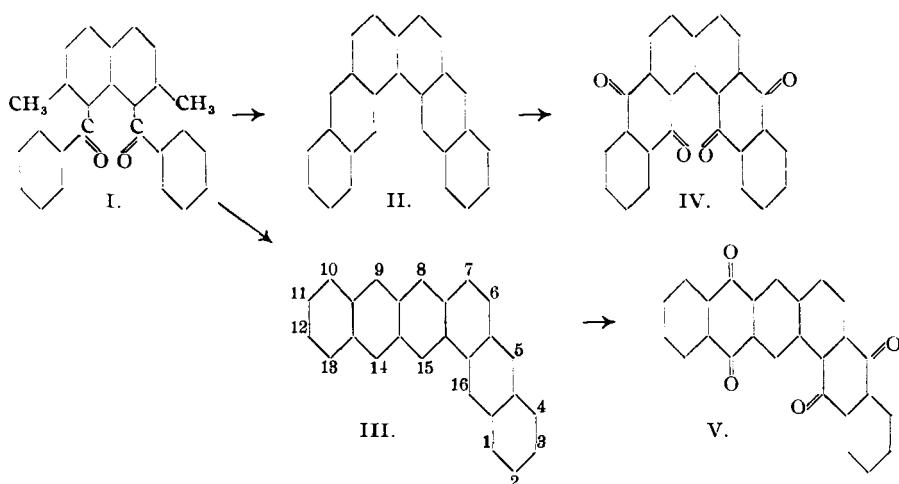


15. E. Clar: Hexaphen, ein Kohlenwasserstoff aus der Reihe der Phene und die Analyse seines Absorptionsspektrums nach dem Anellierungs-Verfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXVIII. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschken, 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*-bisanguläre 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]-anthracen¹⁾, 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 Absorptionsspektrum 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.

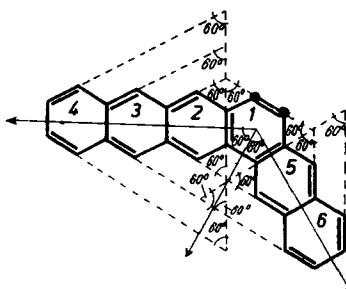
²⁾ J. W. Cook, Journ. chem. Soc. London 1930, 1087; E. Clar u. Fr. John, B. 64, 981 [1931]; E. Clar, Fr. John u. R. Avenarius, B. 72, 2139 [1939].

³⁾ E. Clar, B. 72, 1817 [1939].

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

Verfahren⁵⁾ möglich ist, während die Konstitutionsermittlung durch oxydativen Abbau nicht sehr aufschlußreich erscheint.

Wie gezeigt werden konnte⁵⁾, besteht das Absorptionsspektrum eines Kohlenwasserstoffes, in dem je zwei Ringe nur eine Sechseckseite gemeinsam haben, aus zwei Systemen von Banden, die bei der Substitution, insbesondere bei der Anellierung in gesetzmäßiger Weise unabhängig voneinander verschoben werden. Es sind dies die Systeme der *ortho*- und *para*-Banden, die auf eine *ortho*- und eine *para*-Form des Kohlenwasserstoffes zurückgeführt werden. In Abbild. 1 ist die *o*-Form des Hexaphens dargestellt. Aus diesem Modell läßt sich die Ordnungszahl dieser *o*-Form berechnen. Da sich die Ordnungszahl in der Reihe: Äthan, Äthylen, Benzol um je 1 ändert⁵⁾, so ergibt sich im Ring 1 in Abbild. 1 für die erste Bindung zwischen den beiden Punkten die Grundzahl 6; bei der Bildung der Doppelbindung folgt eine Bindung im



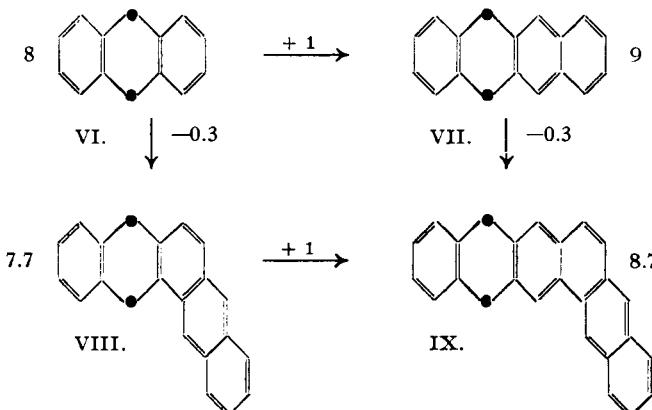
Abbild. 1. *o*-Form des Hexaphens.

Winkel von 0° , also mit der Wirkung $\cos 0^\circ = 1$; in demselben Kern befinden sich noch zwei Doppelbindungen mit 60° zur ersten, das gibt $2 \cos 60^\circ = 1$. Mit Ring 2 kommen 2 Doppelbindungen hinzu, die im Winkel von 60° zur mit $\cos 60^\circ$ wirksamen Doppelbindung des Ringes 1 stehen, also mit der Wirkung $2 \cos^2 60^\circ = 1/2$. Dasselbe ist in den Ringen 3 und 4 der Fall und gibt einen Zuwachs von $4 \cos^2 60^\circ = 1$. In den Ringen 5 und 6 stehen die Doppelbindungen wieder mit 60° zur mit $\cos 60^\circ$ wirksamen Doppelbindung des Ringes 1, was noch einen Zuwachs von $4 \cos^2 60^\circ = 1$ ergibt. Zusammen: $6 + \cos 0^\circ + 2 \cos 60^\circ + 2 \cos^2 60^\circ + 4 \cos^2 60^\circ + 4 \cos^2 60^\circ = 6 + 1 + 1 + 1/2 + 1 + 1 = 10\frac{1}{2}$, die Ordnungszahl der *ortho*-Form des Hexacens.

Zur Ermittlung der Ordnungszahl der *para*-Form des Hexaphens IX ist es wesentlich festzustellen, daß es 4 linear verknüpfte Ringe enthält und damit ein Abkömmling des Tetracens VII⁴⁾ ist. Von diesem muß es sich um denselben Betrag in Ordnungszahlen-Einheiten (KE) unterscheiden, wie die *para*-Form des Pentaphens VIII von der des Anthracens VI. Das bedeutet, daß sich Pentaphen und Hexaphen wie Anthracen und Tetracen um eine Einheit in der Ordnungszahl unterscheiden müssen. Die Abweichungen von der Ganzzahligkeit für die Ordnungszahlen der *p*-Formen von Pentaphen und Hexaphen sollten demnach gleich groß sein und lassen sich aus der ersten

⁵⁾ E. Clar, B. 69, 607, 1671 [1936] u. Atti d. X. Congresso Intern. d. Chimica Roma, Bd. II, S. 213 [1938].

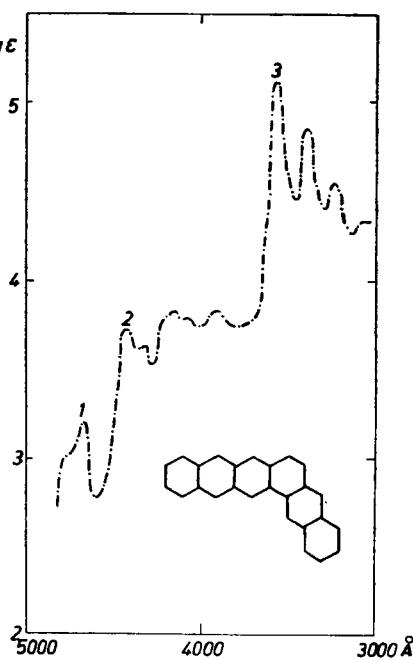
Bande der *p*-Banden im Spektrum des Pentaphens (Abbild. 6) berechnen. Die Abweichung beträgt für die zwei nicht in der Hauptrichtung der *p*-Anellierung liegenden angularen Ringe in VIII rund -0.3 KE (Ordnungszahl-Einheiten). Der angulare Anellierungs-Prozeß stellt sich also wie folgt dar:



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 *o*-Form zuzuordnen. Sie röhren von den ersten beiden Elektronen-Übergängen her und werden wie die Balmer-Linien mit griechischen Buchstaben bezeichnet: *o* α , *o* β . Die 2. Gruppe kommt von der *p*-Form des Hexaphens.

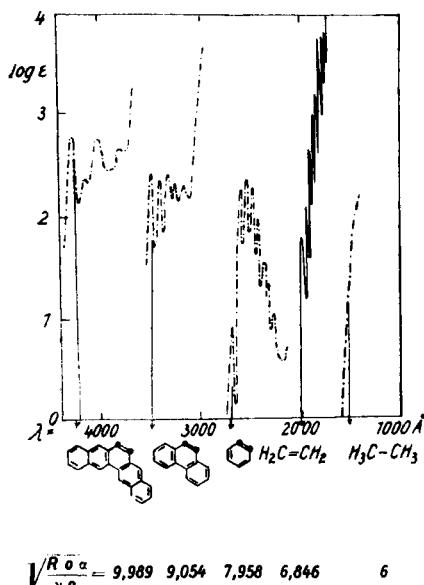
Ordnet man die 1. Gruppe in die Reihe der *o* α -Banden der anderen Phene, des Naphthalins, Benzols, Äthylens und Äthans ein, so erhält man das anschauliche Bild, das in Abbild. 3 und 4 wiedergegeben ist.



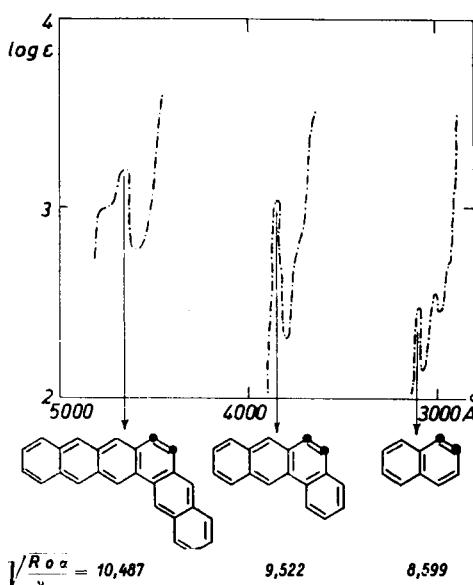
Abbild. 2. Spektrum des Hexaphens:
Lage der Maxima in $m\mu$ in Benzol.

1. Gruppe, *o* α 467,
2. Gruppe, *p*-Form 443, 416, 392,
3. Gruppe, *o* β 357, 339, 324.

In Abbild. 3 ist die ganzzahlige, in Abbild. 4 die halbzählig 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 $\cos 60^\circ = \frac{1}{2}$,



Abbild. 3.



Abbild. 4.

Lage der durch den Pfeil gekennzeichneten Banden in Å:

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

Hexaphen, Tetraphen, Naphthalin: 4670, 3850, 3140. Die Konstante $R_0 \alpha$ beträgt 2355000 cm^{-1} für Benzol als Lösungsmittel.

zur Hauptrichtung erfolgt. Das Hexaphen nimmt seinen berechneten Platz in der halbzählig 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 halbzählig Reihe der $\alpha\beta$ -Banden wieder gegeben. 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 Anellierungs-winkel 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.

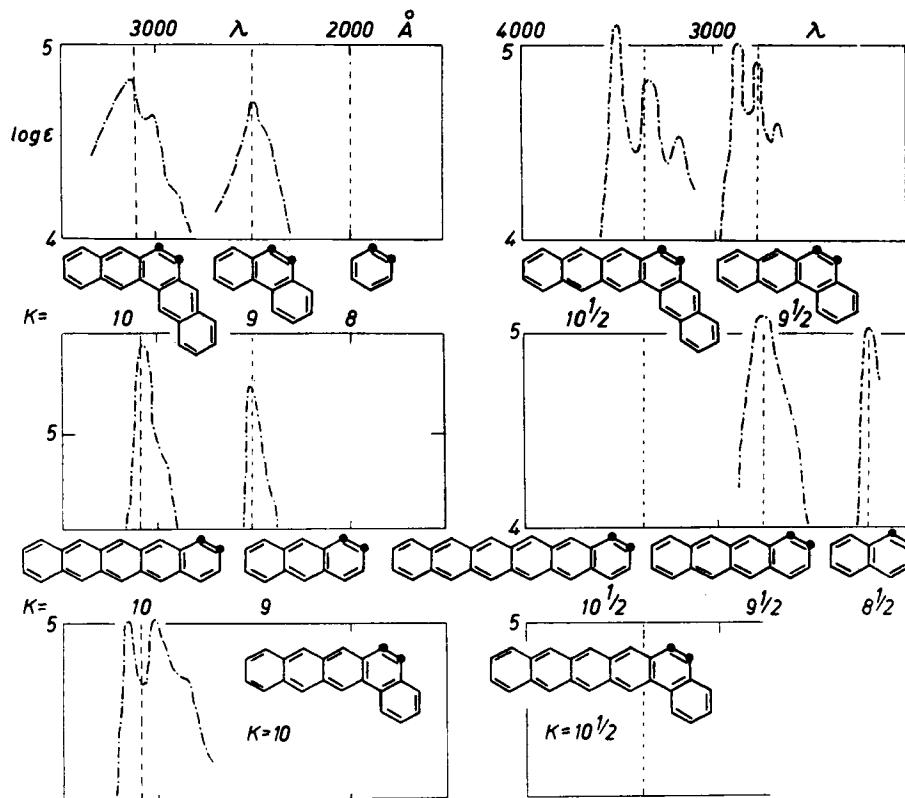


Abbildung 5. Lage der Banden für Alkohol als Lösungsmittel: Pentaphen: 3140, Phenanthren: 2507, Hexaphen: 3535, 3365, 3205, Tetraphen: 2875, 2775, 2670, Pentacen: 3100, Anthracen: 2515, Tetracen: 2775, Naphthalin: 2210, Iso-Pentaphen: 3160, 3030 Å. Benzol absorbiert hier nicht, da an dieser Stelle die $\alpha\beta$ -Absorption liegt. Die Konstante $R\alpha\beta$ beträgt für Alkohol als Lösungsmittel 3208000 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.

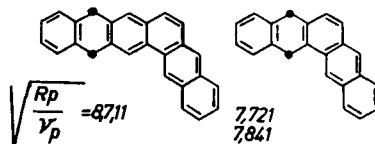
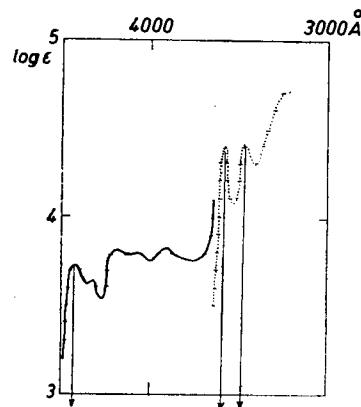


Abbildung 6. Lage der Banden in μ für Benzol als Lösungsmittel: Hexaphen: 443, 416, 392. Pentaphen: 359, 348. Die Konstante R_p beträgt für Benzol als Lösungsmittel 1712800 cm^{-1} .

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].