

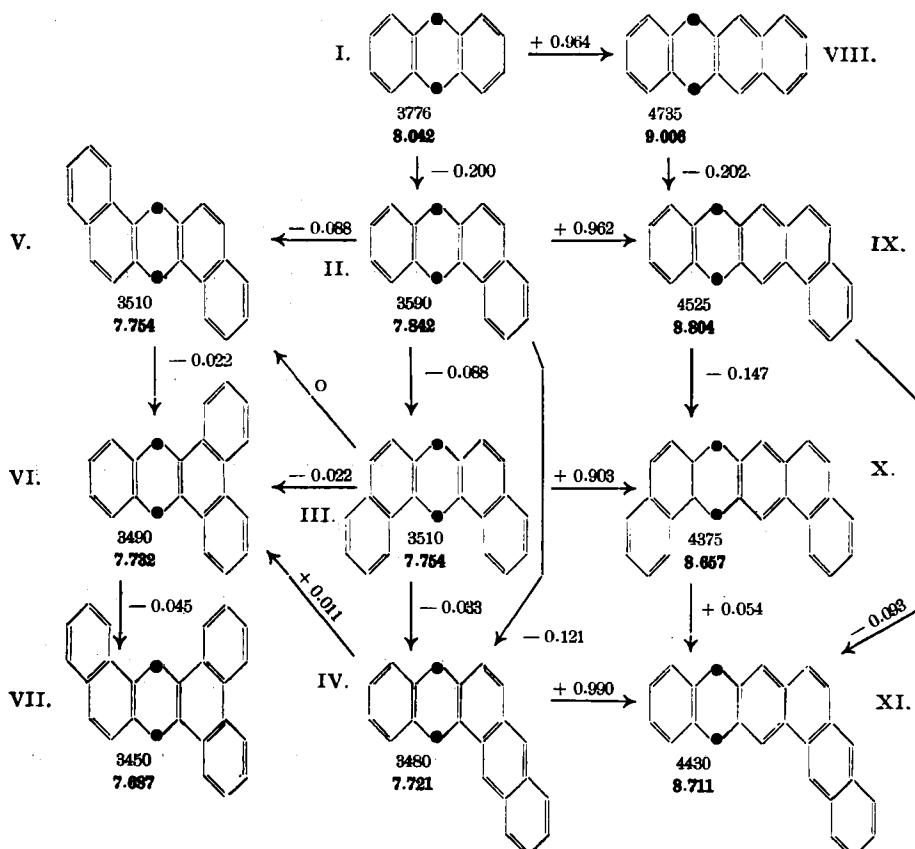
**97. E. Clar: Der Einfluß der angularen Anellierung auf die Absorptions-  
spektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe  
(Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXXII. Mitteil.).**

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

(Eingegangen am 26. April 1940.)

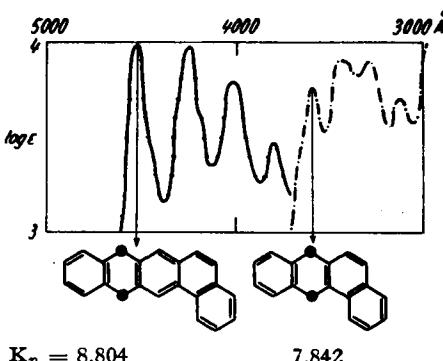
In den früheren Mitteilungen über das Anellierungs-Prinzip<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß sich die ersten Banden in der Absorption der *p*- oder Dewar-Formen von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen und Hexacen um den gleichen Betrag in  $\sqrt{\lambda}$  unterscheiden. Wird dieser Betrag, um den eine Verschiebung je hinzukommenden Ring nach Rot stattfindet, als Einheit gewählt, so erhält man nach Errechnung einer Konstanten ( $R_p = 1712800$ ) für die obigen *p*-Formen der Kohlenwasserstoffe die Ordnungszahlen: 6, 7, 8, 9, 10 und 11. Die Ordnungszahlen  $K_p$  lassen sich also aus der Wellenlänge berechnen nach:  $K_p = \sqrt{R_p} \times \lambda$ .

Im folgenden wird nun zunächst am Beispiel des Anthracens und Tetracens die Wirkung der angularen Anellierung auf die *p*-Absorption erläutert (Die 1. arabische Ziffer ist die Wellenlänge in Benzol in Å, die 2. die Ordnungszahl  $K_p$ , und die Differenzen sind Ordnungszahleneinheiten KE):



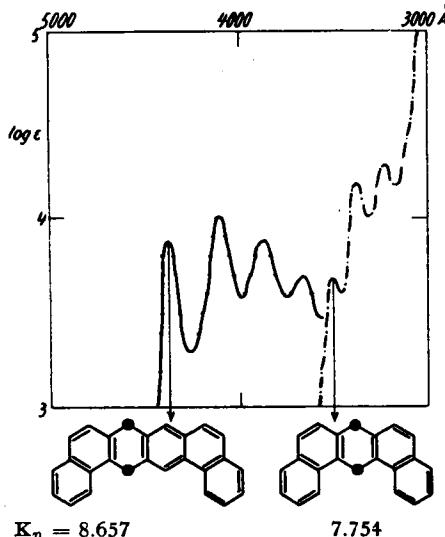
<sup>1)</sup> E. Clar, B. 69, 607, 1671 [1936]; B. 72, 1817 [1939]; B. 73, 81, 105 [1940]; Atti Congresso Intern. d. Chimica, Roma, Bd. 2, 213 [1938].

Wie aus obigem Schema ersichtlich, ist die Wirkung der angularen Anellierung in allen Fällen negativ, eine Tatsache, die sich zurzeit noch nicht einfach erklären läßt und die bei anderen Substituenten und in der *ortho*-Reihe nicht beobachtet werden kann. Der Beitrag des ersten angularen Ringes beträgt beim Anthracen I → II wie beim Tetracen VIII → IX —0.2 KE, so daß der Unterschied zwischen II und IX wie zwischen Anthracen und Tetracen immer noch rund 1 KE ist. Die *p*-Banden von Tetraphen (II) und Isopentaphen (IX)<sup>2)</sup> sind in Abbild. 1 dargestellt. Während der Beitrag der angularen Anellierung bei den *p*-Banden negativ ist, ist er bei den *o*-Banden (hier nicht eingezzeichnet) positiv. Dadurch wird eine verschieden starke Überlagerung der *p*-Banden durch die nach Rot verschobenen *o*-Banden hervorgerufen, die sich in einem Verschwinden der ersteren äußert, besonders beim Tetraphen.



$$K_p = 8.804 \quad 7.842$$

Abbild. 1. *p*-Banden der Absorptions-spektren von Tetraphen und Isopentaphen in Benzol.



Abbild. 2. *p*-Banden der Absorptions-spektren von 1,2,7,8-Dibenz-anthracen und 1,2,9,10-Dibenz-tetracen in Benzol.

Die Wirkung eines weiteren hinzukommenden Ringes ist geringer als die des ersten: beim 1,2,7,8-Dibenz-anthracen (III)<sup>3)</sup> —0.088, beim 1,2,9,10-Dibenz-tetracen (X)<sup>3)</sup> —0.147. Sie ist deutlich verschieden und beträgt im ersten Falle weniger, im zweiten mehr als die Hälfte des Beitrages des 1. Ringes. In Abbild. 2 ist die *p*-Absorption der beiden Kohlenwasserstoffe wieder-gegeben. Das Verschwinden der Banden aus den erwähnten Gründen ist, wie nicht anders zu erwarten, noch stärker geworden.

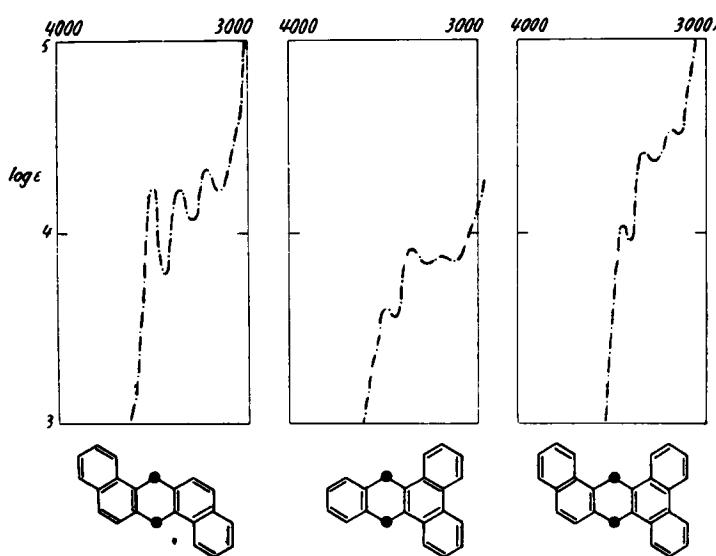
Erfolgt die zweite Anellierung nicht heteronuclear, sondern homonuclear in der Richtung des 1. Ringes, so liegen die Differenzen (II → IV = —0.121, IX → XI = —0.093) näher beieinander. Die *p*-Banden von Pentaphen IV und Hexaphen XI wurden bereits früher

<sup>2)</sup> Nomenklatur s. E. Clar, B. 72, 2137 [1939].

<sup>3)</sup> Proben dieser Kohlenwasserstoffe wurden mir von Hrn. Prof. Dr. Cook, London, freundlichst übersandt; s. Journ. chem. Soc. London 1931, 499; 1932, 1472.

wiedergegeben<sup>4)</sup>. Auch dort ist das charakteristische Verschwimmen zu erkennen.

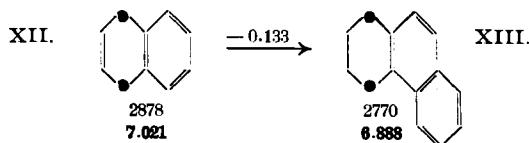
Werden an Anthracen 2 angulare Ringe nicht wie beim 1,2,7,8-Dibenz-anthracen III *cis*-bisangular, sondern *trans*-bisangular wie beim 1,2,5,6-Dibenz-anthracen V angefügt, so ist in beiden Fällen die Lage der Banden und die Ordnungszahl dieselbe. (Abbild. 3, linkes Spektrum.) Hingegen ist der Einfluß der doppelten Anellierung etwas größer, wenn sie homonuclear erfolgt. Die Ordnungszahl des so entstandenen 1,2,3,4-Dibenz-anthracens VI (Abbild. 3, mittleres Spektrum) liegt sehr nahe der des ebenfalls durch homonucleare Anellierung gebildeten Pentaphens IV. Mit einem weiteren Ring entsteht aus VI schließlich 1,2,3,4,5,6-Tribenz-anthracen VII<sup>5)</sup> (Abbild. 3, rechtes Spektrum). Die Wirkung des 3. Ringes ist nur noch —0.045 KE. Abgesehen von den feineren Unterschieden zwischen homonuclear- und



Abbild. 3. *p*-Banden der Absorptionsspektren von 1,2,5,6-Dibenz-anthracen, 1,2,3,4-Dibenz-anthracen und 1,2,3,4,5,6-Tribenz-anthracen in Benzol.

heteronuclear-angularer Anellierung beträgt der Einfluß des 1. Ringes —0.2, des 2. Ringes —0.1 und des 3. Ringes rund —0.05 KE, insgesamt für 3 Ringe nur ein Drittel der Wirkung, die von einem linearen Ring in positiver Richtung erzielt wird.

Wird an die *p*-Form des Naphthalins XII ein angularer Ring angefügt, so entsteht die *p*-Form des Phenanthrens XIII:

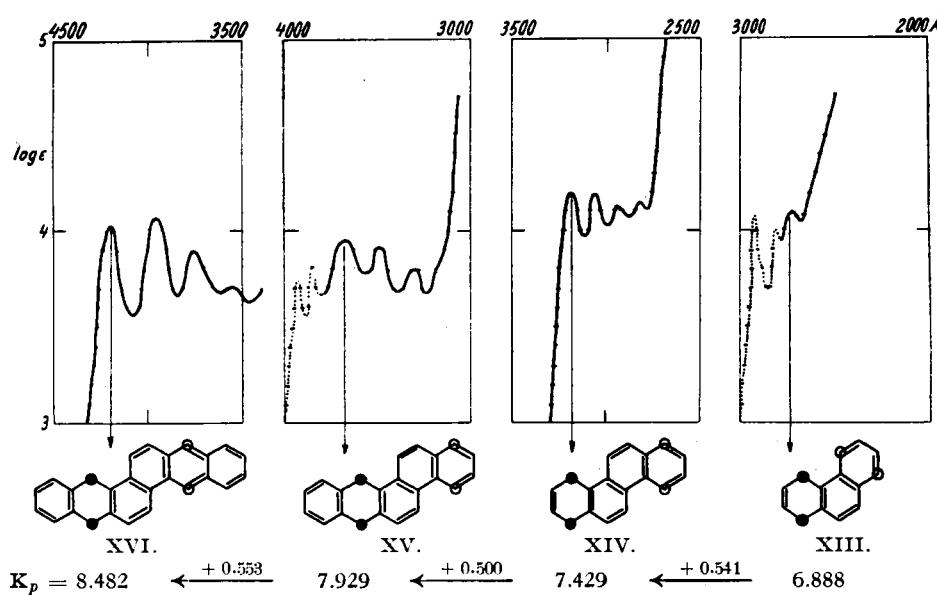


<sup>4)</sup> E. Clar, B. 73, 81 [1940].

<sup>5)</sup> Aufgenommen mit einer freundlichst überlassenen Probe von Hrn. Prof. Dr. F. Fieser, Harvard University, B. 62, 1827 [1929].

Der Effekt ist geringer als beim Anthracen und Tetracen —0.133 KE. (*p*-Absorption des Phenanthrens s. Abbild. 4, rechtes Spektrum. Die ersten beiden schmaleren, gestrichelten Banden sind *o*-Banden, s. u.) Eine willkommene Kontrolle für die Richtigkeit der Zuordnung der *p*-Bande des Phenanthrens besteht im Vergleich des nach dem Anellierungs-Verfahren<sup>6)</sup> berechneten und gefundenen Potentials des zugehörigen 1.4-Phenanthrenchinons. Es beträgt nach der Berechnung +0.5232 Volt, gefunden wurde von L. F. Fieser<sup>7)</sup> 0.523 Volt. Dieselbe Kontrolle bei den Benzologen der Anthracene und der entsprechenden Anthrachinone zeigt, soweit die Potentiale bekannt sind, die Richtigkeit der Zuordnung der *p*-Banden<sup>6)</sup>.

Ein interessanter Anellierungseffekt wird beobachtet, wenn an einem angularen Ring ein weiterer nicht in derselben Richtung, sondern parallel-linear angefügt wird, z. B. an die *p*-Form des Phenanthrens XIII beim Übergang zum Chrysens XIV. (Abbild. 4.) Die Wirkung ist stark positiv.



Abbild. 4. Gegenüberstellung der *p*-Banden von Phenanthren und Chrysen in Alkohol 3.4-Benz-tetraphen und Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen in Benzol, eine halbzahlige *p*-Reihe ergebend.

(+0.541 KE.) Der nächste Ring, linear in der Richtung der maximalen Wirkung anelliert, sollte einen Zuwachs von 1 KE bringen; er beträgt jedoch nur +0.500 KE beim 3.4-Benz-tetraphen XV (Abbild. 4). Ein weiterer Ring in der parallel-linearen Richtung ergibt Anthraceno-[2'.1':1.2]-anthracen XVI (Abbild. 4) mit einer Zunahme der Ordnungszahl um +0.553 KE. Die Wirkung aller 3 Ringe ist also fast gleich. Dieser merkwürdige Effekt kann wohl nur so zu erklären sein, daß jeder dieser Ringe nicht nur auf die Bindung zwischen den beiden Punkten, sondern auch auf die zwischen den mit Ringen

<sup>6)</sup> E. Clar, B. 73, 104 [1940].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3102 [1929].

bezeichneten Stellen wirkt. Die Verteilung der Wirkung auf zwei *p*-Bindungen ergibt eine Halbierung des Anellierungs-Effektes, und es entsteht so eine halbzählig Reihe. Allerdings sind in XV die beiden Bindungen nicht ganz gleichwertig. Es ist bemerkenswert, daß gerade hier die Intensität etwas geringer ist und die Wiederherstellung der Symmetrie einen größeren Zuwachs bringt.

Wenn man 2 Formen annimmt, in denen sich einmal die reaktive Bindung zwischen den Punkten und einmal nach entsprechender Umlagerung der Doppelbindungen zwischen den Ringen befindet, so ergibt sich hier ein Berührungspunkt mit den quantenmechanischen Berechnungen von L. Pauling, bei denen von ähnlichen „Strukturen“ ausgegangen wird. Allerdings liefert die Analyse der Spektren nach dem Anellierungsverfahren bei weitem nicht den Formenreichtum, wie er von Pauling angenommen wird. Doch könnte man denken, daß die Konzentration der anderen Strukturen so gering ist, daß sie im Spektrum nicht mehr merklich zum Ausdruck kommen.

### Der Einfluß der angularen Anellierung auf die *ortho*-Formen.

In den früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurde die Feststellung gemacht, daß die Ordnungszahl bei den *o*-Formen (Kekulé-Formen) von Äthan, Äthylen und Benzol um eine Einheit, beim Naphthalin, Phenanthren, Tetraphen, Pentaphen und Hexaphen weiterhin um eine halbe Einheit fortschreitet, da bei den letzteren Kohlenwasserstoffen die Anellierung im Winkei von 60° zur maximal wirksamen Richtung stattfindet. Jeder hinzukommende Ring kann also nur mit  $\cos 60^\circ = \frac{1}{2}$  oder mit jeder Doppelbindung mit  $\cos^2 60^\circ = \frac{1}{4}$  wirken. Man erhält so für die obigen Kohlenwasserstoffe die Ordnungszahlen 6, 7, 8, 8½, 9, 9½, 10, 10½. Zu ihrer Errechnung dient die Gleichung:  $K_o = \sqrt{R_o \times \lambda}$ . Da bei den *o*-Formen mehrere Elektronenübergänge zu beobachten sind, ist die Konstante noch besonders zu kennzeichnen:  $R_{o\alpha}, R_{o\beta}$  usw. Im folgenden wird bei der Berechnung nur der sehr intensive Übergang  $o\beta$  verwendet, während der wenig intensive und oft durch die *p*-Absorption überlagerte Übergang  $o\alpha$ , sofern er zu beobachten ist, nur zur Kontrolle benutzt wird. Beide Übergänge müssen sich in  $\text{cm}^{-1}$  wie  $(\frac{1}{2}^2 - \frac{1}{4}^2) : (\frac{1}{2}^2 - \frac{1}{3}^2)$  zueinander verhalten. Die Ordnungszahl ist natürlich unabhängig vom Elektronenübergang, nur die Konstante ändert sich im selben Verhältnis. Sie ist für  $R_{o\beta} = 3244000$  für Alkohol als Lösungsmittel und  $\lambda$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

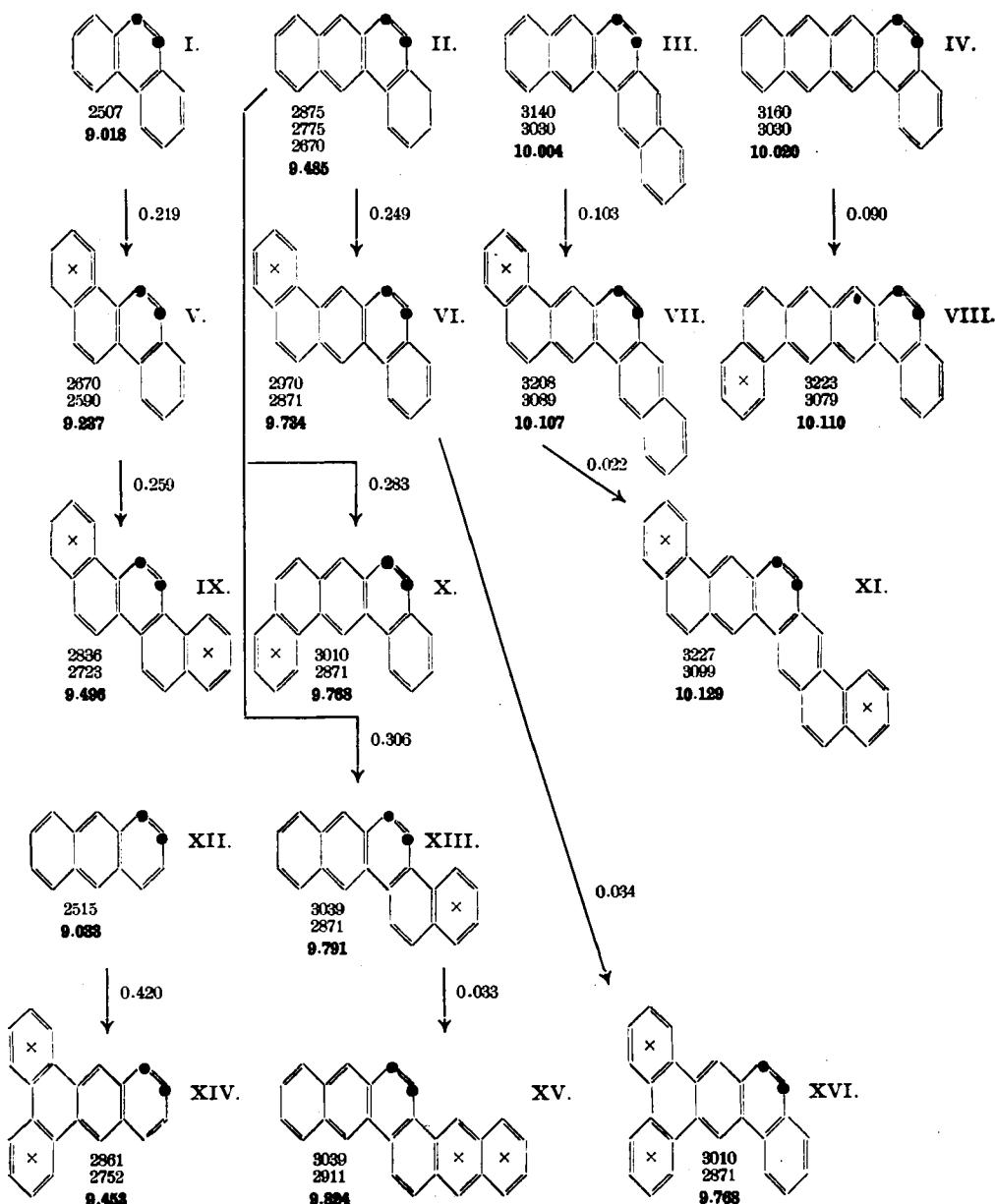
Da Phenanthren und die höheren Phene selbst gewinkelte Kohlenwasserstoffe sind, werden im folgenden jene *o*-Formen als angular bezeichnet, bei denen Ringe nicht in der Fortsetzung der Anellierungs-Richtung des Phenanthrens und der Phene liegen.

Die erste angulare Anellierung in diesem Sinne kann daher erst beim Phenanthren stattfinden. Im nachstehenden Schema<sup>9)</sup> wird ihr Effekt bei

<sup>8)</sup> Die Konstante  $R_{o\beta}$  wurde auf Grund von mehr experimentellem Material neu berechnet. Der frühere Wert für  $R_o$  war 3 208 000. Sämtliche Angaben der Wellenlängen bei *o*-Formen beziehen sich auf Alkohol als Lösungsmittel. Wo die Verwendung von Alkohol wegen Schwerlöslichkeit nicht möglich war, wurde der in Benzol gefundene Wert  $\lambda$  um 1% vermindert. Diese Korrektur ergab sich aus zahlreichen Aufnahmen, wo beide Lösungsmittel verwendet werden konnten.

<sup>9)</sup> Die Zahlen ohne Dezimalpunkt sind die Wellenlängen der einfachen oder aufgespaltenen  $o\beta$ -Bande. Die Zahl mit Dezimalpunkt ist die Ordnungszahl, die bei aufgespaltenen Banden aus dem Mittel berechnet wurde.

den o-Formen von Phenanthren I, Anthracen XII, Tetraphen XII, Penta-phen III und Isopentaphen IV dargestellt. (Die angularen Ringe sind durch Kreuze gekennzeichnet.) Der Übergang vom Phenanthren zum Chrys-en V und weiterhin zum Picen IX bringt einen Zuwachs von je  $\frac{1}{4}$  KE (0.219 bzw. 0.259). Das bedeutet, daß jeder angulare Ring die halbe Wirkung eines Ringes in der Anellierungs-Richtung der Phene hat, was auf den Winkel von



60° zurückgeführt werden könnte, den der angulare Ring mit dieser Richtung einschließt.

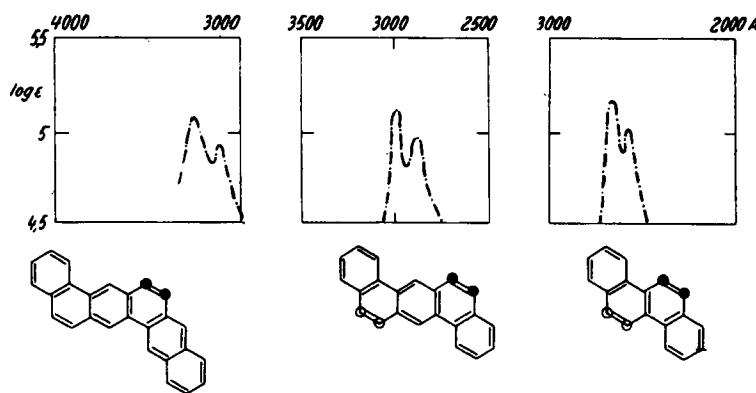
Ähnliche Wirkungen können an der mit Phenanthren „isotopen“ o-Form des Anthracens XII festgestellt werden. Zwei angulare Ringe ergeben eine Zunahme von 0.420 KE zum 1,2,3,4-Dibenz-anthracen XIV, statt rund  $\frac{1}{2}$  KE, wie nach obigem zu erwarten wäre.

Vom Tetraphen II zum 8,9-Benz-tetraphen (1,2,5,6-Dibenz-anthracen) VI und zum 10,11-Benz-tetraphen (1,2,7,8-Dibenz-anthracen) X nimmt die Ordnungszahl um 0.249 bzw. 0.283 KE zu, zum 3,4-Benz-tetraphen XIII etwas mehr, 0.306 KE. Immerhin liegen die Verhältnisse für die erste angulare Anellierung noch so, wie bei Phenanthren und Anthracen. Dagegen ist der Effekt für die zweite Anellierung deutlich geringer und beträgt von XIII zu XV 0.033, von VI zu XVI 0.034 und von X zu XVI 0 KE.

Beim Pentaphen III und Isopentaphen IV ist schon die Wirkung der ersten angularen Anellierung geringer. Der Übergang zu 3,4-Benz-pentaphen VII und 11,12-Benz-isopentaphen VIII bringt nur noch eine Zunahme von 0.103 bzw. 0.090 KE. Eine weitere Verringerung des Zuwachses ergibt die zweite ang. Anellierung von VII zu 3,4,9,10-Dibenzpentaphen XI mit 0.022 KE.

Alles in allem sind die Verhältnisse auch bei den komplizierten, durch angulare Anellierung entstandenen Kohlenwasserstoffen so übersichtlich, daß sich auch für sie nach dem Anellierungsverfahren bestimmte zahlenmäßige Voraussagen hinsichtlich des Spektrums und der chemischen Reaktivität machen lassen.

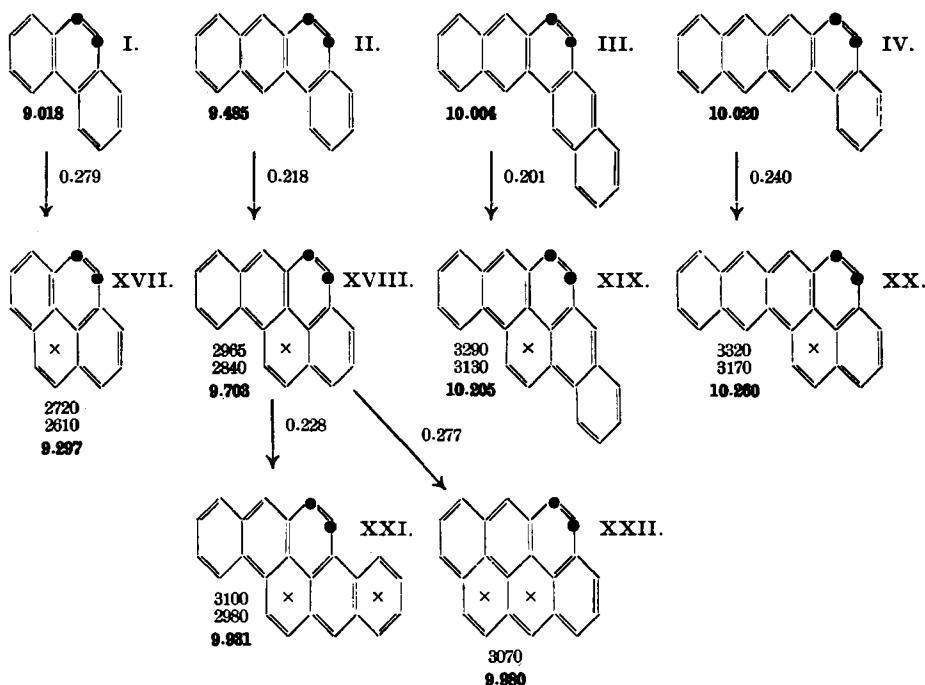
In Abbild. 5 sind zur Erläuterung die  $\alpha\beta$ -Banden von Chrysene V, 8,9-Benz-tetraphen VI und 1,2-Benz-pentaphen VII wiedergegeben. Auch hier be-



Abbild. 5  $\alpha\beta$ -Banden der Absorptionsspektren von Chrysene in Alkohol, 8,9-Benz-tetraphen und 1,2-Benz-pentaphen in Benzol.

obachtet man eine Erhöhung der Intensität, wenn wie in V und VI noch eine zweite, gleichwertige o-Stellung vorhanden ist. Sie ist durch Ringe gekennzeichnet und setzt bei VI eine entsprechende Umlagerung der Doppelbindungen voraus. Eine weitere Steigerung ist zu bemerken, wenn 4 gleichwertige o-Stellungen möglich sind, wie z. B. beim Anthracen ( $\log = 5.3$ ). Auch hier mag die bei Abbild. 4 gegebene Erklärung zutreffen.

Im voranstehenden sind nur solche Benzologen betrachtet worden, bei denen der hinzukommende Ring zwei Doppelbindungen mitbringt. Vom Phenanthren I ausgehend, kommt bei Anellierung in 5,6-Stellung zum Pyren XVII nur eine Doppelbindung hinzu. Die Wirkung ist ähnlich wie beim Übergang von II, III und IV zu 3,4-Benz-pyren XVIII, 3,4,9,10-Dibenz-pyren XIX und Naphtho-[2',3':3,4]-pyren XX. Sie beträgt 0,279, 0,218, 0,201, und 0,240 KE. Die hinzukommende Doppelbindung hat also denselben Wert (rund  $\frac{1}{4}$  KE), wie eine in den einfachen Phenen. Anscheinend ist diese Anellierungs-Richtung mit der der Phene gleichwertig, und die Doppelbindung wirkt wie bei diesen durch eine Doppelbindung des Mittelkernes hindurch auf die gekennzeichnete *o*-Stellung mit  $\cos^2 60^\circ = \frac{1}{4}$ .



Ein weiterer angularer Ring mit zwei Doppelbindungen an XVIII ange- schlossen, ergibt, wie sonst, beim 3,4,8,9-Dibenz-pyren XXI eine Zunahme von 0,228 KE. Noch eine zweite Anellierung mit nur einer Doppelbindung nach Art der Pyren-Bildung liefert von XVIII zum Anthanthren XXII wieder 0,277. Über einen anderen nur den Pyrenen eigentümlichen Zustand wurde bereits früher berichtet<sup>10)</sup>.

Das Absorptionsspektrum des Anthanthrens<sup>11)</sup> ist das klarste und ein- fachste, das ich bisher unter den Aromaten beobachten konnte. Es ist deshalb in Abbild. 6 vollständig wiedergegeben. Es besteht fast nur aus den Banden der *o*-Form mit den Übergängen *oα*, *oβ* und *oγ*. Einzigartig ist die Intensität der schmalen, unverkennbaren *oα*-Banden. Sie überragt die sonst durch-

<sup>10)</sup> E. Clar, B. **69**, 1671 [1936]. Dort s. auch die vollständigen Spektren der Pyrene.

<sup>11)</sup> Hergestellt nach E. Clar, B. **72**, 1645 [1939].

schnittlich beobachtete Intensität dieser Banden um das Hundertfache. Auch die Anwesenheit zweier gleichwertiger *o*-Stellungen (s. o.) vermag eine so außerordentliche Steigerung nicht zu erklären. Das Minimum zwischen der 3. und 4. Teilbande der *o*-Gruppe zeigt eine eigenartige Deformation, die bei den folgenden Teilbanden noch stärker wird. Vermutlich liegt dort die weniger intensive Absorption einer anderen Form des Anthanthrens. Es soll versucht werden, durch geeignete Substitution oder Anellierung sie so gegen das *o*-Bandensystem zu verschieben, daß sie stärker hervortritt und der Analyse nach dem Anellierungsverfahren unterzogen werden kann.

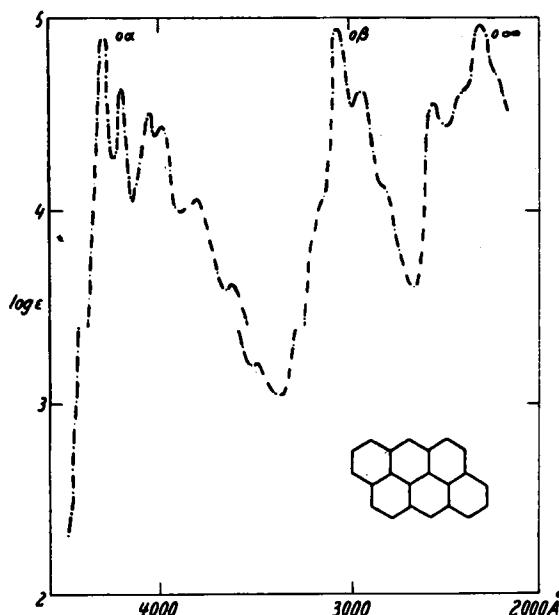


Abbildung 6. Absorptionsspektrum von Anthanthren  
(in Alkohol; unter  $\log \epsilon = 3.4$  in Benzol).

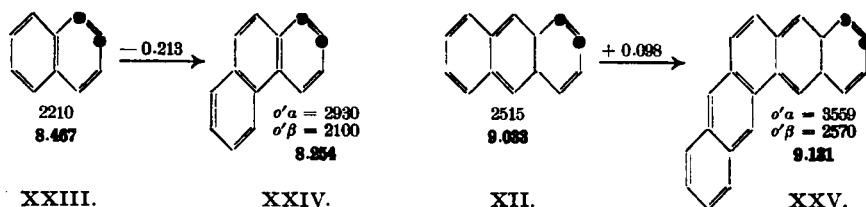
rufen. Dieser Effekt erreicht an gewissen Stellen des Moleküls ein Maximum. Es sind dies jene mit Punkten gekennzeichneten Stellen, die im Absorptionspektrum besonders hervortreten, und wo die größte chemische Reaktivität zu beachten ist.

Über das Verhalten der Doppelbindungen an anderen Stellen haben sich nach dem Anellierungsverfahren bisher keine Feststellungen machen lassen. Im Spektrum mancher Phene können noch Banden beobachtet werden, die ihrer Struktur nach nur *o*-Banden sein können. Es sind dies die im Absorptionsspektrum des Phenanthrens, die mit  $\alpha'$  und  $\beta'$  bezeichneten Banden. (Abbildung 7.) Da beim Phenanthren bereits eine *p*-Form in 1.4- und eine *o*-Form in 9.10-Stellung festgestellt wurde, bleiben für eine  $\alpha'$ -Form zweiter Ordnung nur die Stellungen 1.2 und 3.4 übrig. Eine Entscheidung zwischen beiden wird durch den Umstand ermöglicht, daß die entsprechenden Chinone bekannt sind. Das Potential des 1.2-Phenanthrenchinons beträgt + 0.660, das des 3.4-Phenanthrenchinons + 0.621 Volt nach L. F. Fieser<sup>12)</sup>. Die Berechnung nach dem von mir angegebenen Verfahren<sup>6)</sup> ergibt, ausgehend von der  $\alpha'$ -Bande bei 2960 Å, ein Potential von + 0.659 Volt, so daß kein Zweifel sein kann, daß es sich um eine  $\alpha'$ -Form in 1.2-Stellung (Formel XXIV)

Ein wesentliches Ergebnis des Anellierungsverfahrens ist die Feststellung, daß sich die Doppelbindungen in einem aromatischen Ringsystem gegenseitig stören und dadurch eine partielle, zahlenmäßig bestimmte Entkopplung der Elektronen mit antiparallelem Spin hervor-

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 793 [1931].

handelt, die vom Naphthalin XXIII durch angulare Anellierung abgeleitet werden kann:



Dabei wird eine an *o*-Formen bisher nicht beobachtete Verminderung der Ordnungszahl um — 0.213 KE festgestellt, die etwa dem sonst positiven Beitrag entspricht. Im Spektrum des Pentaphens (Abbild. 7) bemerkt man auch eine  $\alpha'$ - und  $\beta'$ -Absorption, entsprechend der Formel XXV. Sie kann

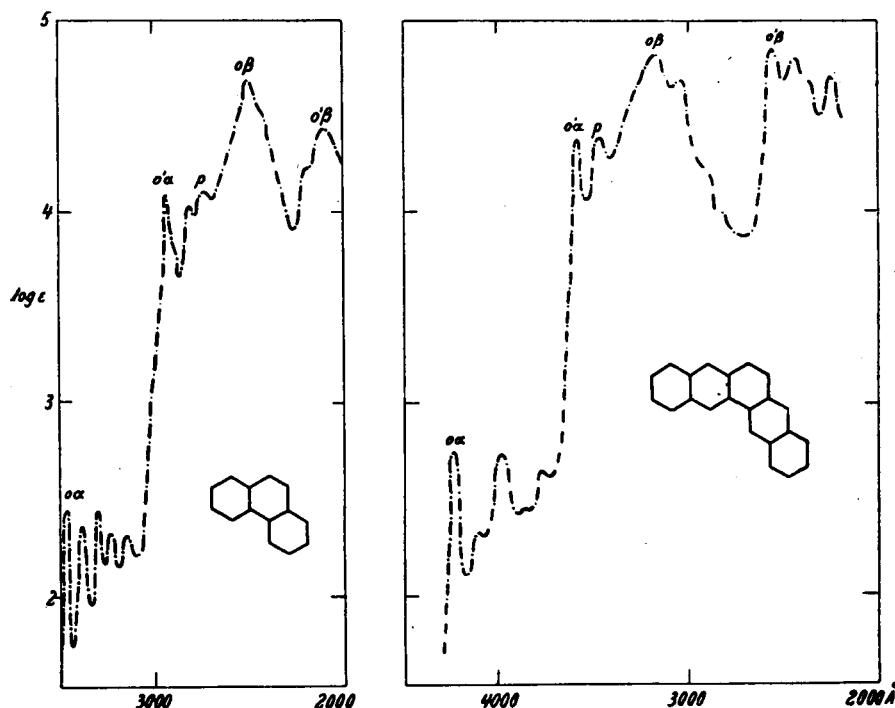


Abbildung 7. Absorptionsspektren von Phenanthren (in Alkohol) und Pentaphen (in Benzol; ab 2800 Å in Alkohol).

von der *o*-Form des Anthracens XII (S. 601) durch doppelte angulare Anellierung hergeleitet werden. Dabei tritt eine Vermehrung um + 0.098 KE ein. Leider ist hier eine Kontrolle durch den Vergleich mit dem entsprechenden Chinon nicht möglich.

Man sieht, daß sich die Zuordnung der in wenigen Fällen nach der fast vollständigen Auflösung der Spektren<sup>13)</sup> nach dem Anellierungsverfahren noch verbleibenden Banden viel komplizierter gestaltet. Ohne Kontrollmöglichkeit ist daher die größte Vorsicht geboten. Die Auffindung von 3 Formen für Phenanthren kann als eine Annäherung des Anellierungsverfahrens an das quantenmechanische Rechnungsverfahren von L. Pauling<sup>14)</sup> gelten, doch ist noch ein weiter Schritt zu dem Formenreichtum der Paulingschen Strukturen, ebenso hat sich für eine einzige Zwischenform eines aromatischen Kohlenwasserstoffes kein Anhaltspunkt ergeben. Doch ist es denkbar, daß, wie bei einem schwingenden Pendel, in einem gegebenen Augenblick die größere Wahrscheinlichkeit besteht, es nicht in der Ruhelage, sondern in einer extremen Lage anzutreffen, auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffen im Augenblick der Absorption eine energetisch höher liegende Form wahrscheinlicher ist und die Absorptionsspektren daher viel einfacher sind, als man bei so komplizierten Molekülen erwarten kann.

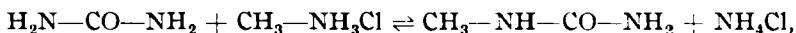
## 98. Fritz Arndt, Lotte Loewe und Sabahat Avan: Verbesserte Darstellung von Nitrosomethylharnstoff.

[Aus d. Institut für Allgem. Chemie d. Universität Istanbul.]

(Eingegangen am 18. April 1940.)

Die Darstellung von Diazomethan über Nitrosomethylharnstoff hat sich jetzt allgemein eingebürgert<sup>1)</sup>. In den verschiedenen Vorschriften, die bisher von dem einen von uns<sup>2)</sup> für die Darstellung von Nitrosomethylharnstoff gegeben wurden, befand sich unter den Ausgangsstoffen stets Kaliumcyanat. Da im hiesigen Institut das vorrätige Kaliumcyanat verbraucht und neues einstweilen nicht zu beschaffen war, so mußten wir uns nach Methoden umsehen, um ohne Cyanat zum Ziel zu kommen. Dies führte zu Verfahren, die allgemein an Stelle der früheren empfohlen seien, da sie den Nitrosomethylharnstoff aus überall zugänglichen Ausgangsstoffen wesentlich billiger als bisher darzustellen gestatten.

Die Rolle des Cyanats wird dabei von Harnstoff übernommen, auf Grund eines Verdrängungsgleichgewichts



wie es grundsätzlich, wenn auch nicht für den vorliegenden Fall, bekannt ist. Durch Anwendung eines hinreichenden Überschusses von Harnstoff, welcher

<sup>13)</sup> Die Teilbanden einer Gruppe (Kernschwingungs-Banden), die sich bekanntlich von der 1. Bande um den gleichen Betrag in  $\text{cm}^{-1}$  unterscheiden, haben für das Anellierungsverfahren keine Bedeutung. Die bisweilen aufgespaltenen  $\sigma\beta$ -Banden sind aber nicht als Teilbanden in diesem Sinne zu betrachten, da die Aufspaltung von der Symmetrie abhängig ist und bei hoher Symmetrie, z. B. beim Anthracen, verschwindet.

<sup>14)</sup> Literaturzusammenstellung bei: E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Gattermann-Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers.

<sup>2)</sup> Arndt, Amende u. Scholz, Ztschr. angew. Chem. **43**, 444 [1930]; **46**, 47 [1933] und besonders Org. Syntheses **15**, 48 [1935].