

Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wird destilliert. Sdp.<sub>8</sub> 94—95°.

Das Chlor-nitro-äthanol wird mit der berechneten Menge Phosphor-pentachlorid umgesetzt, Phosphoroxychlorid im Vak. bei Wasserbadtemperatur abgetrieben. Das zurückgebliebene Dichlor-nitro-äthan siedet bei 124°/10 mm. Hellgelbes Öl von unangenehm stechendem Geruch.

23.70 mg Sbst.: 14.45 mg CO<sub>2</sub>, 4.25 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 16.66, H 2.08. Gef. C 16.64, H 2.01.

Setzt man das Äthanol mit der berechneten Menge Thionylchlorid unter Kühlung um, erwärmt zum Schluß 1/2 Stde. auf dem Wasserbad und destilliert, so geht bei 147° (10 mm) Bis-[β-chlor-β-nitro-äthyl]-sulfit als blaßgelbe Flüssigkeit über.

19.95 mg Sbst.: 11.70 mg CO<sub>2</sub>, 3.55 mg H<sub>2</sub>O. . . 17.05 mg Sbst.: 1.36 ccm N (23°, 762 mm). — 1.9530 g Sbst.: 1.5450 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>. Ber. C 16.17, H 2.02, N 9.43, S 10.78.  
Gef. .. 16.01, .. 1.99, .. 9.22, .. 10.87.

### Chloracetyl-trichlor-acetamid.

Äquimolekulare Mengen Trichloressigsäure und Chloracetonitril werden in einem mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben 2 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Erstarren wird aus Benzin (Sdp. 110°) umkristallisiert. Nadeln vom Schimp. 96°. Ausb. 95% d. Theorie. Schwer löslich in kaltem Wasser.

18.25 mg Sbst.: 13.40 mg CO<sub>2</sub>, 2.15 mg H<sub>2</sub>O. . . 20.60 mg Sbst.: 1.12 ccm N (23°, 747 mm). — 2.1345 g Sbst.: 5.1160 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>. Ber. C 20.08, H 1.26, N 5.86, Cl 59.41.  
Gef. .. 20.03, .. 1.35, .. 6.16, .. 59.29.

### 185. E. Clar: Heptacen ein einfacher, „ultragrüner“ Kohlenwasserstoff (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXXV. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]  
(Eingegangen am 19. September 1942.)

In der XXIV. Mitteil.<sup>1)</sup> wurde das tiefgrüne, aus sechs linear kondensierten Benzolkernen bestehende Hexacen beschrieben. Der Reihe der höheren Acene, die für die Theorie der aromatischen Kohlenwasserstoffe von größter Bedeutung sind, kann nunmehr auch das siebenkernige Heptacen angefügt werden. Da der Beginn seiner Absorption im Ultrarot liegt, kann man es als „ultragrün“ bezeichnen. Seine Synthese wird im folgenden beschrieben.

Pyromellitsäureanhydrid, dessen Darstellung aus Pseudocumol im Versuchsteil nochmals beschrieben wird, lässt sich unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid 2-mal mit Tetralin zu I kondensieren. Diese Reaktion, die bereits beschrieben worden ist<sup>2)</sup>, verläuft in Benzol etwas träge, weshalb hier vorteilhafter Tetrachloräthan als Lösungsmittel verwendet worden ist. Der weitere Verlauf der Synthese wurde unter Verwendung eines von mir

<sup>1)</sup> E. Clar, B. 72, 1817 [1939].

<sup>2)</sup> H. de Diesbach u. V. Schmidt, Helv. chim. Acta 7, 644 [1924]; Philippi u. Seka, Monatsh. Chem. 45, 261 [1924].

zur Darstellung von Tetracen<sup>3)</sup> und Hexacen<sup>4)</sup> ausgearbeiteten Verfahrens durchgeführt, das anscheinend zur Synthese höherer Acene allgemein anwendbar ist. Dabei wird die Dioxodicarbonsäure I zur Dicarbonsäure II mit Natronlauge und verkupfertem Zinkstaub reduziert. Die analysenreine Isophthalsäure II ist dem Schmelzpunkt nach nicht ganz einheitlich, sie enthält wahrscheinlich noch etwas der entsprechenden Terephthalsäure, die vermutlich noch von der Friedel-Craftschen Reaktion stammt. Da aber beide Dicarbonsäuren für die weitere Kondensation tauglich sind, wurde dieser Beobachtung nicht weiter nachgegangen.

Wird die Säure II mit Natriumchlorid-Zinkchlorid erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von 4 Mol. Wasser 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacen (III), dem durch teilweise Dehydrierung 6.17-Dihydro-heptacen (IV) begemengt ist. Letzteres ist orangebraun und reagiert als Tetracen-Derivat sehr leicht unter Entfärbung mit Maleinsäureanhydrid. Beim Umkristallisieren aus siedendem Pseudocumol wandelt es sich in das nur blaßgelbe 7.16-Dihydro-heptacen (V) um, das aber als Anthracen-Derivat, wenn auch schwerer als das Tetracen-Derivat IV, ebenfalls mit Maleinsäureanhydrid reagiert. Auf diese Weise ist es möglich, 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacen (III) rein und frei von den Dihydroverbindungen IV und V zu erhalten. Andererseits ist es aber bisher nicht gelungen, letztere ganz frei von Tetrahydroheptacen zu bekommen. Selbst die bei der Dehydrierung zum Heptacen (s. u.) als Nebenprodukte anfallenden Dihydroverbindungen enthalten, wie aus dem Absorptions-Spektrum ersichtlich ist, noch Tetrahydroheptacen. Anscheinend besteht ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Hydroverbindungen des Heptacens. Da Tetracen selbst Neigung zeigt, bei höherer Temperatur in sein Dihydro-Derivat überzugelten<sup>5)</sup>, ist dies beim 6.17-Dihydroheptacen (IV) ebenfalls zu erwarten, das dabei das Tetrahydroheptacen III bilden muß.

Bei der Dehydrierung zum Hexacen mit Kupferpulver kann aber noch ein anderes Dihydroheptacen beobachtet werden, dem wegen seiner violettblauen Farbe, seiner hohen Reaktivität und Unbeständigkeit die Formel des 5.18-Dihydro-heptacens (VI), eines Pentacen-Derivats, zukommen muß.

Ch. Marschalk<sup>6)</sup> konnte durch Reduktion des aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid und Leukochinizarin mit Aluminiumchlorid erhältlichen 5.7.16.18-Tetraoxy-heptacen-dichinons-(6.9.14.17) (IX) mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor zwei Kohlenwasserstoffe erhalten. Für einen dieser beiden diskutiert er die Formel eines Tetrahydro- oder Hexahydroheptacens. Wegen der Verschiedenheit dieser Verbindung mit dem hier beschriebenen 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacen (III) dürfte dem Marschalschen Kohlenwasserstoff wohl die Formel X zukommen. Marschalk konnte daraus durch Dehydrierung mit siedendem Nitrobenzol das sehr reaktive, violettblaue 5.18-Dihydro-heptacen (VI) gewinnen, das bei der Sublimation im Vak. im CO<sub>2</sub>-Strom in das braunorangefarbene 6.17-Dihydroheptacen (IV) übergeht. Die weitere Umwandlung in 7.16-Dihydro-heptacen durch Krystallisation wird von Marschalk nicht beschrieben. Aus diesen

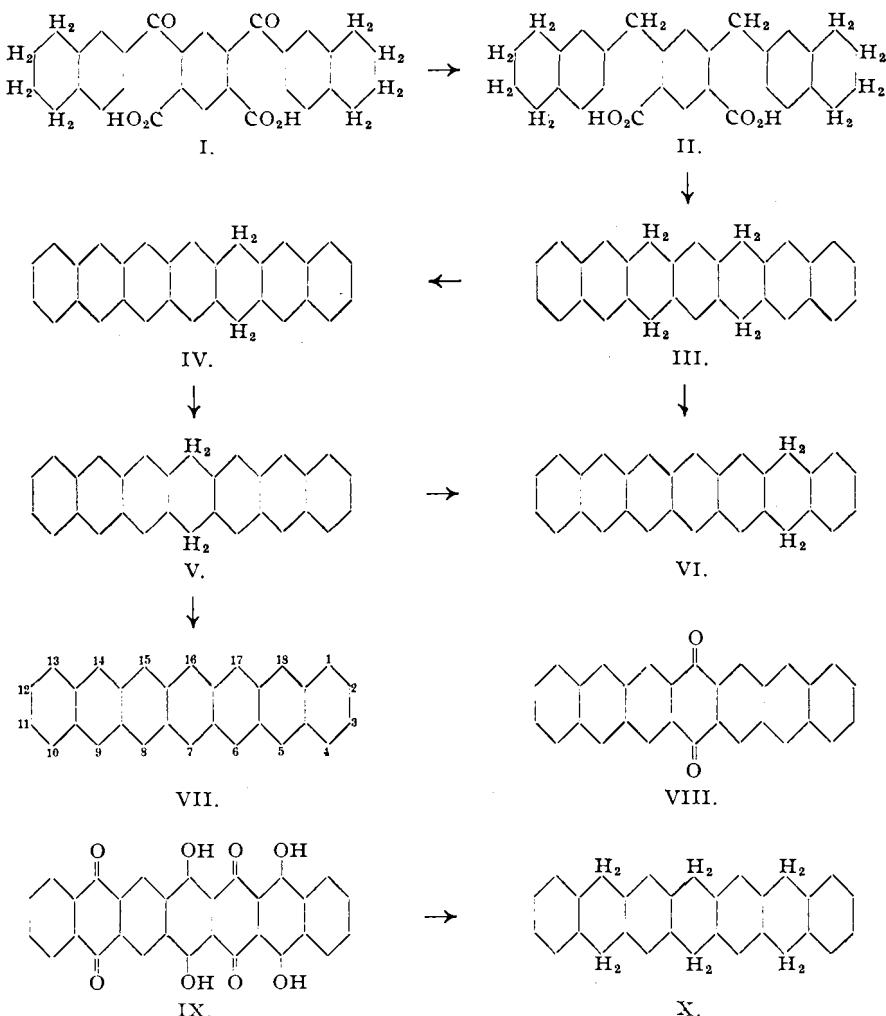
<sup>3)</sup> E. Clar, B. **75**, 1271 [1942].

<sup>4)</sup> E. Clar, B. **75**, 1283 [1942].

<sup>5)</sup> Gabriel u. Leupold, B. **31**, 1272 [1898].

<sup>6)</sup> Chim. et Ind. 18. Congr. de Chimie Industrielle, Nancy 1938, 976 C; Bull. Soc. chim. France [5] **8**, 354 [1941].

Hydroverbindungen konnte Marschalk Heptacen VII durch weitere Dehydrierung nicht gewinnen.



Es wurde nun gefunden, daß sich die Hydroheptacene III, IV oder V durch Vermischen mit Kupferbronze und Sublimieren bei 1 mm im CO<sub>2</sub>-Strom bei 310—320° zu Heptacen VII dehydrieren lassen. Das bisher unbekannte Heptacen übertrifft alle bekannten höheren Acene an Reaktivität. Dementsprechend ist bei seiner Darstellung auch bei genauerster Beachtung der Reaktionsbedingungen nur mit dem Gelingen der Hälfte der Ansätze zu rechnen. Man kann häufig beobachten, daß schon gebildetes, grünes Heptacen im weiteren Verlauf der Dehydrierung langsam in braunorangefarbenes 6,17-Dihydro-heptacen (IV) umgewandelt wird. Bei Beginn der Dehydrierung ist, wie bereits erwähnt, meist die Bildung des violettblauen 5,18-Dihydro-heptacens VI zu beobachten.

Die Dehydrierung kann auch mit Chloranil<sup>7)</sup> in Benzol oder weniger gut in siedendem Xylo vorgenommen werden. Da das Dihydroheptacen V in diesen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich ist, ist die Umsetzung unvollständig, indem die Teilchen der Dihydroverbindung nur oberflächlich zum fast schwarzen Heptacen dehydriert werden. Unter energischeren Bedingungen wird letzteres aber wieder durch überschüssiges Chloranil zersetzt. Immerhin lassen sich mit einem solchen Dehydrierungsprodukt einige Eigenschaften des Heptacens zeigen.

Heptacen ist ein fast schwarzer, in sehr dünner Schicht grasgrüner, höchst reaktiver Kohlenwasserstoff. Bei Temperaturen über 320° im Vak. zerstetzt er sich ohne zu schmelzen zu flüchtigem 6.17-Dihydro-heptacen IV und einem kohligen, grauen Flaum als Rückstand. Heptacen ist sehr schwer löslich und bildet in siedendem 1-Methyl-naphthalin oder Phenanthren grüne Lösungen, die durch Luft oder Maleinsäureanhydrid sofort entfärbt werden.

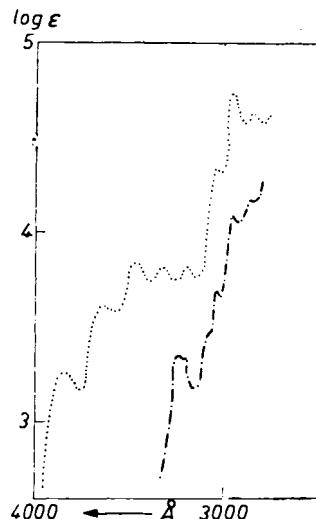
7.16-Dihydro-heptacen (V) kann in siedendem Nitrobenzol mit Seleniger Säure zu dem braunen, nicht verküpfaren, sublimierbaren Heptacenchinon-(7.16) (VIII) oxydiert werden.

#### Die Absorptions-Spektren.

Das Absorptions-Spektrum des reinen 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacens (III) ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Es besteht unverkennbar aus den ersten Banden eines einfachen Naphthalin-Derivats entsprechend Formel III. Die weiteren Banden sind durch die Absorption des als Lösungsmittel verwendeten Benzols nicht zu beobachten.

In der Abbild. 1 ist auch die Absorptionskurve des nach der Darstellung sublimierten und 2-mal aus Pseudocumol umkrystallisierten Dihydroheptacens zu sehen. Die ersten drei Banden (3830, 3630, 3470 Å) sind eindeutig als die Banden des Anthracen-Derivats V zu erkennen. Die weitere Absorption ist dann von den Naphthalinbanden des Tetrahydroheptacens III überlagert, das sich aus dem 7.16-Dihydroheptacen (V) nicht ganz hat entfernen lassen. Auch durch weitere Sublimationen und Krystallisationen wird an diesem optischen Befund nur wenig geändert. Da die Analyse auf die Dihydroverbindung stimmt, sieht man an diesem Beispiel, wie wichtig gerade auf dem Gebiet der mehrkernigen Aromaten die Kontrolle der Reinheit durch das Absorptions-Spektrum ist.

Wegen der Unwandlung des 6.17-Dihydro-heptacens (IV) in Lösung in 7.16-Dihydro-heptacen lässt sich keine vollständige Absorptionskurve des



Abbild. 1.  
Absorptions-Spektrum des 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacens in Benzol (---). Lage der Banden in Å: 3240, 3200, 3050, 2960, 2850.  
Absorptions-Spektrum des 7.16-Dihydro-heptacens, 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacen enthaltend, in Benzol (.....). Lage der Banden in Å: 3830, 3630, 3470, 3330; 3210, 3050, 2960, 2850.

<sup>7)</sup> E. Clar u. Fr. John, B. 63, 2975 [1930]; E. Clar, B. 75, 1271 [1942].

ersteren aufnehmen. Die okular beobachteten Banden von IV in Benzol liegen bei 4780, 4610, 4320 Å. Sie stehen damit erwartungsgemäß nahe bei denen des Tetracens.

Vom Heptacen (VII) läßt sich leider ebenfalls keine vollständige Absorptionskurve aufnehmen. Wegen seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit muß die warme Lösung in 1-Methyl-naphthalin zur Beobachtung gelangen. Aber auch hier ist wegen Zersetzung und Luftempfindlichkeit schnelle Beobachtung notwendig. Die Banden liegen bei 7360, 6570, 5940; 5200 (schmal), 5030 Å. Die erste Bande im Ultrarot, die mit dem zur Verfügung stehenden Spektrographen nicht mehr beobachtet werden konnte, sollte unter der Voraussetzung, daß sie von der nächsten im Rot denselben Abstand wie diese ( $13587 \text{ cm}^{-1}$ ) von der nächsten ( $15220 \text{ cm}^{-1}$ ) und übernächsten ( $16835 \text{ cm}^{-1}$ ), nämlich  $1633$  bzw.  $1615 \text{ cm}^{-1}$ , im Mittel  $1624 \text{ cm}^{-1}$ , hat, bei  $8359 \text{ Å}$  ( $11963 \text{ cm}^{-1}$ ) liegen. Nach dem Anellierungsverfahren<sup>8)</sup> soll die *p*-Form des Heptacens die Ordnungszahl 12 haben und die erste Bande bei  $8407 \text{ Å}$  liegen. Aus  $8359 \text{ Å}$  berechnet sich in sehr guter Übereinstimmung die Ordnungszahl 11.966 nach:  $K_p = \sqrt{R_p \times \lambda}$ , worin  $R_p = 2355000 \text{ cm}^{-1}$  die Konstante der *p*-Reihen ist. Da sich bei dieser Berechnung die Wellenlängen auf Benzol als Lösungsmittel beziehen, ist für die Umrechnung von 1-Methyl-naphthalin zu Benzol von der Wellenlänge etwa rund 1% abzuziehen, wie sich aus anderen Messungen ergeben hat. Man kommt dann für die 1. Bande auf  $8275 \text{ Å}$ , woraus sich die Ordnungszahl  $K_p = 11.905$  ergibt. Auch dieser Wert steht noch in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert 12, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß die gefundenen Ordnungszahlen der höheren Acene von Tetracens an die Neigung zeigen, stetig zunehmend von den ganzen Zahlen nach unten abzuweichen, worin man wohl wiederum eine Gesetzmäßigkeit zu erblicken hat.



*p*-Form des Heptacens.



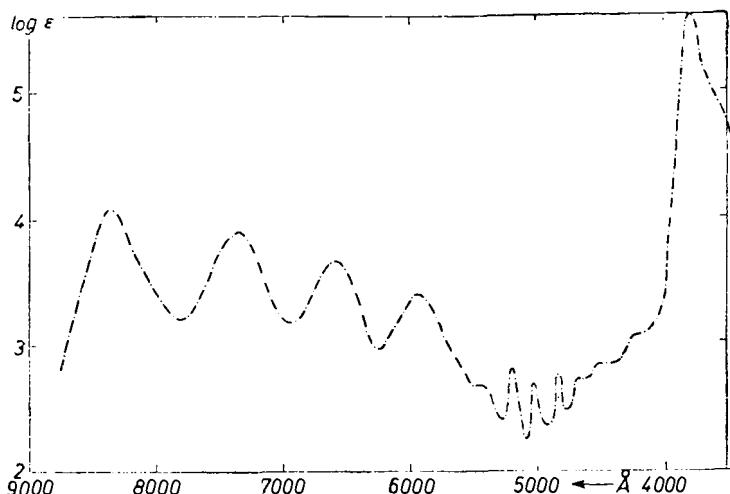
*o*-Form des Heptacens.

Innerhalb der *o*-Reihen sollte das Heptacen mit seinen sieben Ringen die Ordnungszahl  $K_o = 11$  haben. Die Bande bei  $5200 \text{ Å}$  ist an ihrer schmalen Form und an ihren Abstand ( $2395 \text{ cm}^{-1}$ ) von der vorhergehenden *p*-Bande als  $\alpha\beta$ -Bande unverkennbar. Korrigiert man auch hier den für 1-Methyl-naphthalin als Lösungsmittel gefundenen Wert für Benzol als Lösungsmittel, indem man 1% abzieht, so bekommt man für die erste  $\alpha\beta$ -Bande den Wert von  $5148 \text{ Å}$ . Daraus errechnet sich nach  $K_o = \sqrt{R_{\alpha\beta} \times \lambda}$  (worin  $R_o = 2355000$  bedeutet) die Ordnungszahl  $K_o = 11.01$  in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Voraussage.

Aus der  $\alpha\beta$ -Bande läßt sich natürlich auch die Lage der  $\alpha\beta$ -Bande berechnen. Sie muß für Alkohol bei  $3730 \text{ Å}$ , für Benzol bei  $3767 \text{ Å}$  und für 1-Methyl-naphthalin als Lösungsmittel bei  $3805 \text{ Å}$  liegen. Damit ist dann das ganze Absorptions-Spektrum des Heptacens beschrieben, und die quantitative Absorptionskurve läßt sich aus den okularen Beobachtungen, ins-

<sup>8)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung s. E. Clar, Aromat. Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 20.

besondere wenn man den von den Maxima ausgehenden, übrigen Verlauf der Kurve von den niedrigeren Acenen aus extrapoliert, rekonstruieren, wie dies in Abbild. 2 geschehen ist.



Abbild. 2. Absorptions-Spektrum des Heptacens in 1-Methyl-naphthalin, ergänzt nach dem Anellierungsverfahren. Lage der Banden in Å: 8359 (ber.), 7360 (gef.), 6570 (gef.), 5940 (gef.), 5417 (ber.), 5200 (gef.), 5030 (gef.), 4836 (ber.), 4519 (ber.), 4241 (ber.), 3805 (ber.).

### Beschreibung der Versuche.

#### Pyromellitsäureanhydrid aus Pseudocumol.

Zu 120 g Pseudocumol, 140 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 1 l Schwefelkohlenstoff läßt man unter Röhren und Kühlung so lange 85 g Acetylchlorid zutropfen, bis die stetige und lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat. Nachdem die Mischung auf Zimmertemperatur erwärmt worden ist, verbindet man mit einem absteigenden Kühler und läßt unter Röhren verd. Salzsäure zutropfen. Am Ende der Zerlegung ist zumeist der ganze Schwefelkohlenstoff abdestilliert, ohne daß sich das Gemisch zu stark erwärmt hat. Das in fast quantitativer Ausbeute entstandene 1-Acetyl-2.4.5-trimethyl-benzol wird im Scheidetrichter abgetrennt und mit Wasser gewaschen.

Dieses ziemlich reine Rohprodukt wird in einem Kolben mit schnell laufendem Rührer und absteigendem Kühler auf 100° erhitzt und so lange verd. Natriumhypochlorit-Lösung zugegeben, bis die Ölschicht verschwunden ist und kein Chloroform mehr übergeht. Nachdem ein etwaiger Überschuß an Natriumhypochlorit mit Natriumbisulfit beseitigt worden ist, wird mit Salzsäure angesäuert und die ausgefallene 2.4.5-Trimethyl-benzoësäure nach dem Erkalten abfiltriert und gewaschen.

Sie wird mit wenig Natriumhydroxyd und  $\frac{1}{2}$  l Wasser in einem emaillierten eisernen Topf mit Rührer zum Sieden erhitzt und mit 950 g Kaliumpermanganat in Anteilen von je 50 g versetzt. Die lebhafte Reaktion kann durch Zugießen

von etwas kaltem Wasser jedesmal gemäßigt werden. Man überzeugt sich nach dem Eintragen jedes Anteils, ob das Kaliumpermanganat verbraucht ist. Sobald die Pernianganatfarbe einige Minuten beständig ist, wird der Überschuß durch Zugabe von etwas Alkohol zerstört. Man filtriert heiß und wäscht das Mangandioxyd gründlich mit heißem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden auf etwa 750 ccm eingedampft und mit reichlich konz. Salzsäure versetzt. Nachdem die krystallisierende Mischung gut abgekühlt einige Zeit gestanden hat, wird abgesaugt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Ohne den in der Mutterlauge verbliebenen, beträchtlichen Anteil beträgt die Ausbeute 170—180 g Pyromellithsäure.

Zur Überführung in das Anhydrid wird die Säure bei etwa 290° geschmolzen. Das so erhaltene, blaßgelbe, leicht pulverisierbare Pyromellitsäure-anhydrid ist für die folgenden Reaktionen rein genug. Es kann noch durch Sublimation gereinigt werden.

#### 4.6-Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthoyl-(2)]-isophthalsäure (I).

66 g gepulvertes Pyromellitsäure-anhydrid und 100 g Tetralin in 150 g Tetrachloräthan werden mit 100 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter Rühren erhitzt man 4 Stdn. auf 70—80°. Das Gemisch besteht dann aus einer helleren, dünnen und einer dickeren, dunkelroten Schicht. Man zerlegt in der bekannten Weise mit Salzsäure und treibt das Tetrachloräthan und überschüssiges Tetralin mit Wasserdampf ab. Der feste Rückstand wird unter weiterem Dampfeinleiten in verd. Sodalösung gelöst, filtriert und weiter verarbeitet.

#### 4.6-Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)-methyl]-isophthal-säure (II).

Obiges Filtrat wird nach Zugabe von 100 g Natriumhydroxyd, 100 g Zinkstaub und etwas Kupfersulfat unter Rühren 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Sodann setzt man noch 40 g Zinkstaub zu und erhitzt noch 3 Stunden. Man filtriert und wäscht den Zinkschlamm mit siedendem Wasser. Aus den vereinigten Filtraten wird die Dicarbonsäure mit konz. Salzsäure ausgefällt (70 g). Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man farblose Nadeln, die bei 215°<sup>9)</sup> nicht ganz schmelzen. Es ist deshalb unter Berücksichtigung der Analyse wahrscheinlich, daß dieses Derivat der Isophthalsäure II noch geringe Mengen der entsprechend substituierten Terephthalsäure enthält. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung blaßgelb, beim Erhitzen braun werdend.

20.08 mg Sbst.: 58.61 mg CO<sub>2</sub>, 10.92 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (452.53). Ber. C 79.27, H 6.65. Gef. C 79.65, H 6.09.

#### 6.17- und 7.16-Dihydro-heptacen (IV bzw. V).

30 g der Dicarbonsäure II, 50 g Chlorzink und 10 g Natriumchlorid werden unter Röhren geschmolzen. Die Masse ist erst dünn, dann dickflüssig und wird am Ende der Reaktion bei 340° wieder dünner. Luft ist dabei durch Kohlendioxyd auszuschließen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und gründlich mit verd. Salzsäure ausgekocht. Mit Natronlauge

<sup>9)</sup> Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

läßt sich keine nicht umgesetzte Dicarbonsäure mehr herausziehen. Das Rohprodukt wird bei etwa 310° der Sublimation bei 1 mm im CO<sub>2</sub>-Strom unterworfen. Dabei geht zuerst etwas 5.12-Dihydro-tetracen, das durch Zersetzung entstanden ist, über. Dann folgt das 6.17-Dihydro-heptacen in orangebraunen Krystallen, deren Lösung in Xylol von Maleinsäureanhydrid sofort entfärbt wird. Beim Umkristallisieren des schwer löslichen Kohlenwasserstoffes aus siedendem Pseudocumol erhält man nur blaßockergelbe Krystalle des 7.16-Dihydro-heptacens, die im evakuierten Röhrchen nach dem Sintern bei 300° bei 310—360° schmelzen. Sie enthalten etwas 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacen (III), s. unten. Während beim Umkristallisieren eine Umwandlung von IV zu V stattfindet, ist das Schmelzen oder Sublimieren mit dem umgekehrten Vorgang verbunden. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Dihydroheptacene erst violett, dann braun werdend.

20.69 mg Sbst.: 72.08 mg CO<sub>2</sub>, 10.15 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub> (380.46). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 95.07, H 5.49.

### 6.8.15.17-Tetrahydro-heptacen (III).

Dihydroheptacen der vorigen Umsetzung wird in siedendem Pseudocumol mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich zarte Blättchen aus, die nochmals aus Pseudocumol umkristallisiert werden. Sie schmelzen im evakuierten Röhrchen bei 370—375° unter Gelbfärbung. Konz. Schwefelsäure erteilen sie in der Kälte eine schwache Gelbfärbung, die beim Erhitzen in Braungelb übergeht.

20.51 mg Sbst.: 70.81 mg CO<sub>2</sub>, 10.71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub> (382.48). Ber. C 94.20, H 5.80. Gef. C 94.21, H 5.84.

### Heptacen (VII).

6.17- oder 7.16-Dihydro-heptacen wird mit der etwa 10-fachen Menge Kupferbronze verrieben, in ein Porzellan- oder Kupferschiffchen gebracht, mit Kupferbronze überschichtet und bei 1 mm im CO<sub>2</sub>-Strom auf 320—330° erhitzt. Meistens kann man zuerst die Sublimation eines violetten Anfluges von 5.18-Dihydro-heptacen (VI) beobachten. Dann beginnt das Heptacen in dünner Schicht grasgrün, in dicker schwarz zu sublimieren. Wie bereits erwähnt, ist die Reaktion äußerst empfindlich, und oft wird bereits gebildetes Heptacen, insbesondere wenn die Temperatur zu hoch ist, zu 6.17-Dihydro-heptacen unter Hinterlassung eines grauen Flaumes zersetzt.

Heptacen ist sehr schwer löslich und bildet in siedendem 1-Methyl-naphthalin, 1,6-Dimethyl-naphthalin oder Phenanthren grüne Lösungen, die durch Luft oder Maleinsäureanhydrid sofort entfärbt werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich, wie angegeben, ohne zu schmelzen.

Feingepulvertes Dihydroheptacen kann auch in siedendem Benzol mit Chloranil oberflächlich zum Heptacen dehydriert werden. Mit einem solchen Präparat lassen sich immerhin die Reaktionen der hochsiedenden grünen Lösungen mit Luft oder Maleinsäureanhydrid zeigen.

21.69 mg Sbst.: 76.00 mg CO<sub>2</sub>, 9.99 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub> (378.45). Ber. C 95.20, H 4.80. Gef. C 95.62, H 5.15.

## Heptacenchinon-(7.16) (VIII).

1 g 7.16-Dihydro-heptacen wird in 30 ccm Nitrobenzol mit 1 g Seleniger Säure  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt. Schon in der Hitze fällt das sehr schwer lösliche Chinon in feinen braunen Krystallen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Durch Sublimation läßt sich das Selen leicht vom Chinon trennen. Heptacenchinon-(7.16) sublimiert bei 1 mm im  $\text{CO}_2$ -Strom bei etwa  $330^{\circ}$  in braunen Krystallen, die bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen langsam verkohlen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich braungrün. Der daraus mit Wasser gefällte Niederschlag ist zum Unterschied vom nicht umgefällten, unverküpfbaren Chinon schwer, teilweise mit brauner Farbe, verküpfbar. Mit Luft fällt dann aus dieser Küpe ein gelbbrauner Niederschlag. Das Chinon ist offenbar durch Schwefelsäure teilweise oxydiert worden.

22.45 mg Sbst.: 72.14 mg  $\text{CO}_2$ , 7.48 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (408.43). Ber. C 88.21, H 3.95. Gef. C 87.69, H 3.73.

### 186. Hermann Specker und Helmut Gawrosch: Über die UltraviolettabSORPTION DER BenztrIAZOLE, DER Pyridone UND IHRER Salze\*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1942.)

In einer Abhandlung „Zur Konstitutionsbestimmung auf Grund von Lösungsspektren“ hatten H. Ley und H. Specker<sup>1)</sup> von der rein methodischen Seite zu erklären versucht, warum bei der Deutung gewisser Tautomeriefälle in bestimmten Fällen die absorptiometrische Methode versagen kann. Das ist besonders bei der Lactam-Lactim-Tautomerie der Fall. So führten z. B. Konstitutionsbestimmungen in der Harnsäurerreihe mit physikalisch-chemischen Methoden zu anderen Schlüssen als diejenigen auf Grund chemischer Reaktionen. Umfangreiche Untersuchungen und theoretische Erwägungen<sup>2)</sup> zeigten, daß hier aus der UltraviolettabSORPTION die Konstitution nicht eindeutig erschlossen werden kann.

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der oben angeführten Arbeit von H. Ley und H. Specker. Sie bringt unter Auswertung weiteren Versuchsmaterials das noch von H. Ley gestellte Problem zu einem gewissen Abschluß<sup>3)</sup>.

Zwei Aufgaben behandelt diese Arbeit:

I. Die UltraviolettabSORPTION DES BenztrIAZOls, SEINER ALKYLDERivate UND DIE auffallende ÄNDERUNG DES SPEKTRUMS DES BenztrIAZOls BEI DER SALZBILDUNG.

\* ) Die vorliegende Untersuchung bildet den wesentlichen Inhalt der an der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät in Münster 1942 eingereichten Doktor-Dissertation von Helmut Gawrosch.

<sup>1)</sup> B. 72, 192 [1939].

<sup>2)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. 71, 2040 [1938].

<sup>3)</sup> Durch den plötzlichen Tod von Prof. H. Ley mußte die Fortsetzung seiner Arbeiten zunächst eingestellt werden. Durch freundliches Entgegenkommen von Prof. M. Trautz konnten wir die offen gebliebenen Fragen seiner letzten Arbeit im wesentlichen zum Abschluß bringen.