

Milch mit 40 ccm 3-proz. Ammoniak-Lösung und anschließend mit 200 ccm Alkohol behandelt. Nach dem Umschütteln setzte man zunächst 100 ccm Äther, dann nach dem Durchschütteln die gleiche Menge Petroläther hinzu. Aus der erhaltenen Lösung verjagte man i.Vak. das Lösungsmittel, nahm den Rückstand nochmals mit Petroläther oder Pentan auf, trocknete die Lösung und saugte das Lösungsmittel ab.

Zur Isolierung der Fette zwecks Gewinnung unveränderter Fettsäuren und Beseitigung von Begleitstoffen wurde mit alkohol. Kalilauge 12 Stdn. i.Vak. oder unter Stickstoff im Dunkeln (braune Exsiccatoren) behandelt und die auf Zusatz von Wasser entstandene Lösung solange mit Petroläther ausgeschüttelt, bis nach dem Abdunsten desselben kein Rückstand mehr blieb. Die sich nach dem Ansäuern der Seifenlösungen abscheidenden Fettsäuren nahm man mit Äther auf, trocknete die Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat und verjagte das Lösungsmittel unter Verwendung eines guten Vakuums.

Die spektrographische Messung geschah in Heptanlösung der Fette bzw. Fettsäuren. Alle Lösungsmittel mußten sorgfältig gereinigt und Blindversuche, unter Verwendung der gleichen Menge der Lösungsmittel wie beim eigentlichen Versuch, angestellt werden, damit jede Störung des spektrographischen Befunds durch Verunreinigungen ausgeschlossen war. In einem Fall gelangte auch das mit Hilfe der Petroläther-Methode isolierte Unverseifbare zur spektrographischen Untersuchung. Es zeigte sich dabei, daß die Absorption des Unverseifbaren das Ergebnis der spektrographischen Bestimmung der Fette bzw. Fettsäuren nur unwesentlich beeinflusst.

26. Erich Clar und Helmut Frömmel: 1,2,3,4-Dibenz-pentacen und seine Untersuchung nach dem Anellierungsverfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLV. Mitteilung).

[Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke A.G.]

(Eingegangen am 14. Juli 1947.)

Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid wird mit Oktahydro-phenanthren kondensiert, die Diketo-dicarbonsäure reduziert, doppeltem Ringschluß unterworfen und das erhaltene Dihydrodibenz-pentacen zum 1,2,3,4-Dibenz-pentacen dehydriert, dessen Absorptionsspektrum nach dem Anellierungsverfahren analysiert wird.

In der XLIII. Mittel.¹⁾ wurde Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid (I) und seine Reaktion mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschrieben. Es wurde auch bereits auf seine Verwendbarkeit an Stelle von Phthalsäureanhydrid bei zahlreichen Friedel-Craftsschen Reaktionen hingewiesen.

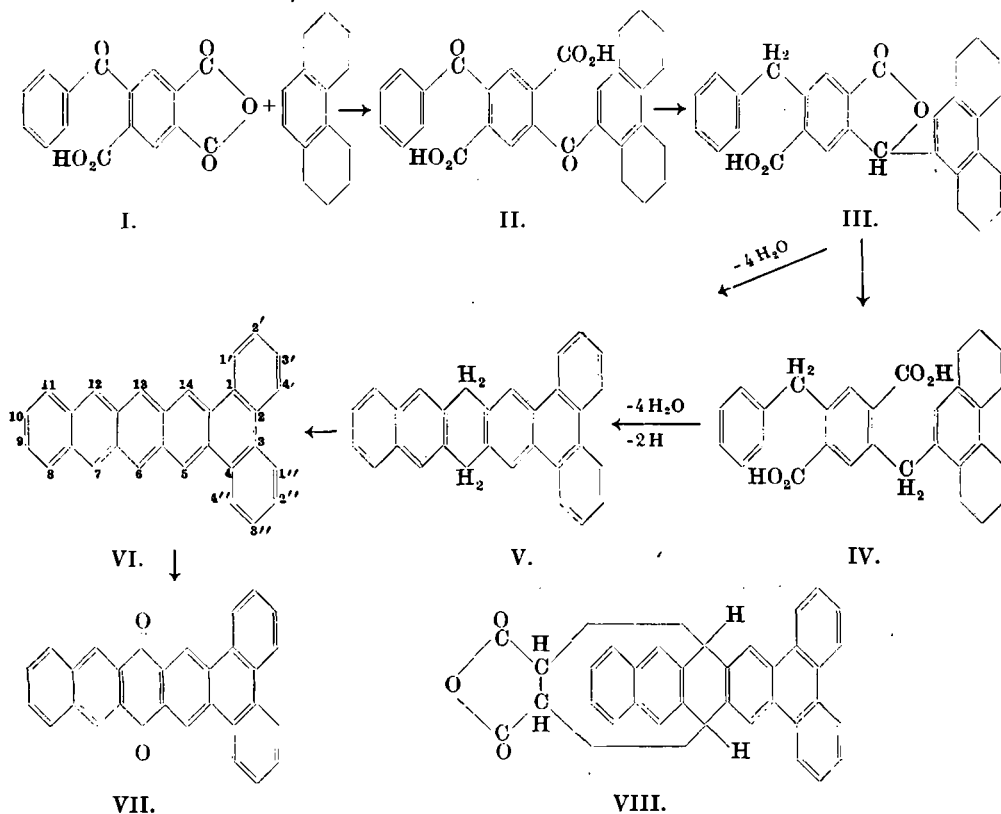
Wir beschreiben nun seine Kondensation mit 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydrophenanthren, die in Tetrachloräthan mit Aluminiumchlorid in der erwarteten Weise gelang. Sie kann a priori zu zwei Kondensationsprodukten führen, einer Isophthal- und einer Terephthalsäure. Da beide Säuren beim Ringschluß denselben Kohlenwasserstoff ergeben müssen, haben wir eine Konstitutionsermittlung nicht durchgeführt. Wenn überhaupt zwei Isomere entstehen, so möchten wir dem durch Krystallisation gereinigten Produkt wegen der erwartungsgemäß geringeren Löslichkeit der Terephthalsäure II die Formel dieser Säure und nicht die der entsprechenden Isophthalsäure zuschreiben.

Da ein direkter Ringschluß der Säure II nicht gelang, haben wir sie mit verkupferten Zinkstaub und Natronlauge reduziert. Dabei konnten zwei Säure-

¹⁾ E. Clar, B. 81, 63 [1948].

ren erhalten werden, die aber wohl kaum im Verhältnis von Terephthal- und Isophthalsäure zueinander stehen dürften, sondern eher durch die beiden Formeln III und IV wiederzugeben sind, da der Phthalid-Abkömmling III bei der Analyse einen entsprechenden Mindergehalt an Wasserstoff gegenüber IV erkennen ließ.

Das Gemisch beider Produkte ergibt beim Verschmelzen mit Chlorzink einen Kohlenwasserstoff, dem nach der Analyse und insbesondere nach seinem Absorptionsspektrum (s.d. Abbild.) die Konstitution eines 1,2,3,4-Dibenz-6,13-dihydro-pentacens (V; die Doppelbindungen sollen hier keine besonderen Formen bezeichnen) zukommt.



Wird dieses in siedendem Xylol mit Chloranil nach der Methode von E. Clar und F. Jöhn²⁾ dehydriert, so erhält man das violette, kupferglänzende 1,2,3,4-Dibenz-pentacen (VI). Es ist wie Pentacen sehr reaktiv, wenn auch nicht ganz im gleichen Maße. Seine orangeroten Lösungen sind unter Entfärbung photooxydabel und reagieren unter der gleichen Erscheinung schnell mit Maleinsäureanhydrid, z.B. in siedendem Xylol. Das Absorptionsspektrum des Addukts VIII in alkalischer Lösung zeigt eindeutig, daß die reaktiven Stellen beim 1,2,3,4-Dibenz-pentacen (VI) dieselben sind wie beim

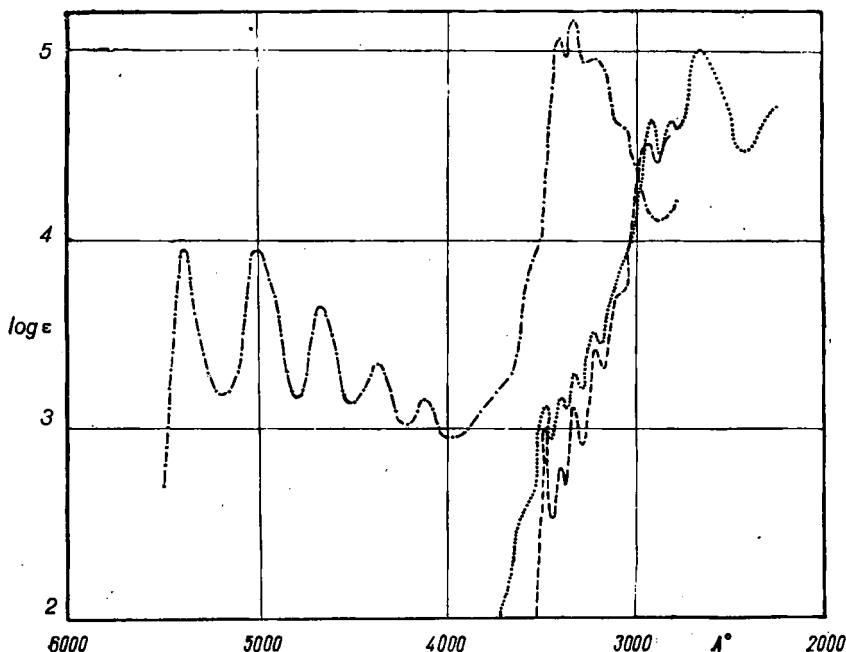
²⁾ B. 63, 2967 [1930]; Nomenklatur und Bezifferung s. E. Clar, B. 72, 2137 [1939]

Pentacen²⁾), nämlich die Stellungen 6 und 13, denn die Licht-Absorption setzt sich vorwiegend aus der des Triphenylenrests unter Überlagerung mit der des Naphthalinrests zusammen und zeigt daher fast den gleichen Verlauf wie die des 1,2,3,4-Dibenz-6.13-dihydro-pentacens (V) (s.d. Abbild.). Wenn auch die Absorption des Phenanthrens nicht sehr deutlich unterschieden ist von der des Triphenylens³⁾, so scheidet doch die Möglichkeit einer Addition in 5.14-Stellung aus, da dann neben der Absorption des Phenathrenrests die intensive, an der Grenze des Sichtbaren gelegene des Anthracenrests nicht zu übersehen sein könnte. Eine Addition in 7.12-Stellung kommt wegen des Fehlens der Absorptionsbande des 1,2,3,4-Dibenz-anthracenrests ebenfalls nicht in Frage.

Wird 1,2,3,4-Dibenz-pentacen(VI) in siedendem Nitrobenzol mit Selendioxyd oxydiert, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute ein Monochinon, dem man auf Grund der obigen Erfahrungen die Konstitution des 1,2,3,4-Dibenz-pentacenchinons-(6.13) (VII) zuerteilen muß. Dieses gelbe Chinon ist wie das Pentacenchinon-(6.13) mit alkalischem Natriumdithionit nicht mehr verknüpfbar.

Die Analyse des Absorptionsspektrums des 1,2,3,4-Dibenz-pentacens nach dem Anellierungsverfahren.

In der Abbildung ist das Absorptionsspektrum des 1,2,3,4-Dibenz-pentacens wiedergegeben. Es ähnelt dem des Pentacens, nur sind seine *p*-Banden etwas

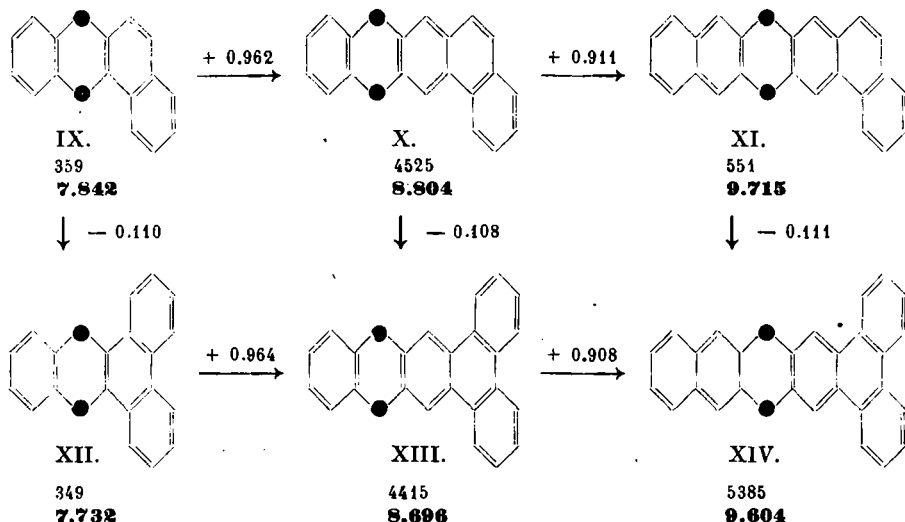


Abbild. Absorptionsspektrum des 1,2,3,4-Dibenz-pentacens in Benzol (— · — · —); Lage der Banden in Å: 5385, 5005, 4670, 4380, 4140; 3430, 3340, 3230. Absorptionsspektrum des 1,2,3,4-Dibenz-6.13-dihydro-pentacens in Benzol (— — — — —); Lage der Banden in Å: 3475, 3390, 3310, 3200, 3090; 2920. Absorptionsspektrum des *endo*-6.13-[α . β -Bernsteinsäure-dinatriumsalz]-1,2,3,4-dibenz-pentacens in Wasser (.....); Lage der Banden in Å: 3470, 3390, 3310, 3205; 2915, 2800; 2650.

³⁾ E. Clar u. L. Lombardi, B. 65, 1411 [1932].

nach kürzeren Wellenlängen verschoben, ein Effekt der bereits beim Isohexaphen (1,2-Benz-pentacen)⁴⁾ und anderen angularen Monobenzacenene zu beobachten war. Und zwar betrug dieser Effekt stets für den ersten angularen Ring fast gleich -0.2 KE (Ordnungszahleneinheiten)⁴⁾.

Nachdem schon gezeigt werden konnte, daß dieser Effekt bei der zweiten angularen, heteronuclearen Anellierung für die verschiedenen Acene nicht mehr gleich ist⁶⁾, sei nunmehr der Einfluß der zweiten angularen, homonuclearen Anellierung untersucht und an folgendem Schema veranschaulicht:



Die ersten arabischen Zahlen unter den Formeln sind die Wellenlängen der 1. Bande der *p*-Absorption der Kohlenwasserstoffe. Die zweiten, fettgedruckten Zahlen, sind die dazugehörigen Ordnungszahlen, berechnet nach $K_p = \sqrt{R_p \times \lambda}$, worin K_p die Ordnungszahl der *p*-Formen, R_p die Konstante der *p*-Reihen = 1712800 und λ die Wellenlänge der 1. *p*-Bande für Benzol als Lösungsmittel sind. Die Differenzen an den Pfeilen sind Ordnungszahleneinheiten KE.

Das Ergebnis ist einfach und klar. Der Einfluß des zweiten angularen homonuclear hinzukommenden Rings ist beim Übergang von IX zu XII⁶⁾, von X zu XIII⁷⁾ und von XI zu XIV innerhalb der Fehlergrenzen gleich und beträgt 0.110 KE, das ist rund die Hälfte des Effekts der ersten Anellierung (0.2 KE). Die homonucleare doppelte Anellierung hat demnach eine einfachere Wirkung als die verschieden verlaufende heteronucleare Anellierung⁵⁾.

Die Gegenüberstellung der *o*-Formen liefert ein ähnlich einfaches Ergebnis. Die Übergänge von XV zu XVIII, von XVI zu XIX und von XVII zu XX bringen jeweils einen Zuwachs von rund 0.5 KE, das bedeutet, daß von den beiden Benzolringen jeder einen Wert von $1/4$ KE hat. Die Wirkung ist dem-

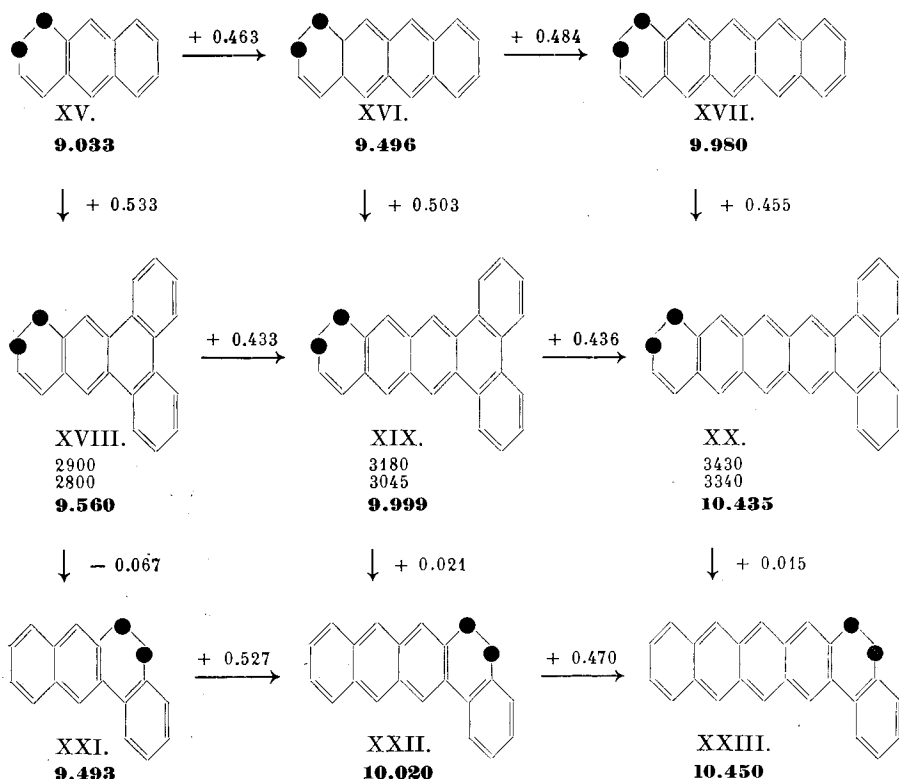
⁴⁾ E. Clar, XLIII. Mitt., B. 81, 63 [1948].

⁵⁾ E. Clar, B. 76, 259 [1943].

⁶⁾ E. Clar u. L. Lombardi, B. 65, 1415 [1942].

⁷⁾ E. Clar, XLIII. Mitt., B. 81, 63 [1948].

nach, wie bereits früher⁸⁾ beobachtet, halb so groß als in der Hauptanellierungsrichtung der Phene. Daher sind auch die durch doppelte Anellierung entstandenen *o*-Formen XVIII, XIX und XX annähernd isotop mit den durch einfache Anellierung in der maximal wirkenden Richtung gebildeten *o*-Formen der Phene XXI, XXII und XXIII⁴⁾.



Die ersten arabischen Zahlen unter den Formeln XVIII, XIX und XX sind die Wellenlängen der doppelt aufgespaltenen $\alpha\beta$ -Bande in Benzol als Lösungsmittel. Die fettgedruckten Zahlen sind die Ordnungszahlen K_0 , berechnet nach $K_0 = \sqrt{R_{\alpha\beta}} \times \lambda$, worin $R_0 = 3212000$ die Konstante der *o*-Reihen und λ die Wellenlänge in cm für die $\alpha\beta$ -Banden in Benzol als Lösungsmittel ist. Die Ordnungszahlen unter den anderen Formeln sind einer früheren Arbeit entnommen⁴⁾.

Man kann diesen Vergleich auch bereits mit den *o*-Formen von Naphthalin, Phenanthren und Triphenylen mit demselben Erfolg durchführen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl die *p*- als auch die *o*-Formen der neuen Kohlenwasserstoffe 1.2,3,4-Dibenz-tetracen und 1.2,3,4-Dibenz-pentacen sich vollkommen in das durch das Anellierungsprinzip gegebene Schema einfügen.

⁸⁾ E. Clar, B. 73, 600 [1940].

Beschreibung der Versuche.

2-Benzoyl-5-[1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthroyl-(9)]-terephthalsäure (II): 30 g geschmolzenes und fein gepulvertes Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid (I) werden mit 50 g Aluminiumchlorid verrieben und unter Rühren in 20 g 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren und 70 ccm Tetrachloräthan eingetragen. Die Reaktion setzt bei 30° ein, wird bei 60° lebhaft und wird nach Erhitzen bis auf 80—90°, sobald die Chlorwasserstoffentwicklung fast aufgehört hat, abgebrochen. Man zerlegt mit verd. Salzsäure und treibt das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Der Rückstand wird mit verd. Natronlauge aufgenommen, filtriert und heiß mit überschüss. Salzsäure ausgefällt. Nach dem Waschen und Trocknen erhält man 30 g blaßgelbe Dicarbonsäure. In einem anderen Ansatz mit nur der Hälfte Aluminiumchlorid wurden immer noch 27 g Dicarbonsäure erhalten. Aus Nitrobenzol und Eisessig farblose Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen und im evak. Röhrchen bei 301—302° (unkorr.) schmelzen.

$C_{30}H_{26}O_6$ (482.5) Ber. C 74.67 H 5.43 Gef. C 74.12 H 5.29.

2-Benzyl-5-[oktahydro-phenanthryl-(9)-methyl]-terephthalsäure (IV): 27 g der Terephthalsäure II werden in 750 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 60 g verkupfertem Zinkstaub 50 Stdn. gekocht. Dann wird abgesaugt und das Filtrat heiß mit überschüss. Salzsäure versetzt. Die ausgefallene Säure ergibt nach dem fraktionierten Umkrystallisieren aus Eisessig als schwerer löslichen Anteil farblose lange Nadeln, die im evak. Röhrchen bei 245° (unkorr.) schmelzen.

$C_{30}H_{30}O_4$ (454.5) Ber. C 79.27 H 6.65 Gef. C 79.40 H 6.62.

Aus der Mutterlauge läßt sich das Phthalid-Derivat III (?) in farblosen Blättchen gewinnen, die im evak. Röhrchen bei 208—210° (unkorr.) schmelzen.

$C_{30}H_{28}O_4$ (452.5) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.86 H 6.07.

1.2, 3.4-Dibenz-6.13-dihydro-pentacen (V): 17 g eines Gemisches der Reduktionsprodukte III und IV werden mit 10 g Natriumchlorid und 60 g Chlorzink verrieben und unter Rühren auf 300° erhitzt. Die erstarrte Schmelze wird in verd. Salzsäure gelöst und der Rückstand nach Waschen mit Wasser und Ammoniak-Lösung bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimiert. Man erhält ein gelbes, glasiges Sublimat, das mit Xylol sofort krystallin wird. Aus Xylol blaßgelbliche, flache Nadeln, die im evak. Röhrchen bei 285—286° (unkorr.) schmelzen und mit konz. Schwefelsäure keine charakteristische Färbung geben.

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.67 H 5.51.

1.2, 3.4-Dibenz-pentacen (VI): 2.5 g 1.2,3.4-Dibenz-6.13-dihydro-pentacen (V) werden in 30 g Xylol suspendiert mit 3 g Chloranil versetzt. Die Dehydrierung beginnt sofort unter Rotfärbung der Lösung und Ausscheidung von violetten Krystallen. Sie ist in wenigen Minuten beendet. Man saugt ab und wäscht mit Xylol und Äther. Zur weiteren Reinigung wird der Kohlenwasserstoff zweimal rasch aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Die erhaltenen violetten, kupferglänzenden Blättchen zersetzen sich beim Versuch, sie i. Vak. zu sublimieren und lösen sich in konz. Schwefelsäure erst blau, dann braun.

Die orangefarbenen, stark gelbgrün fluorescierenden Lösungen in Xylol werden bei Belichtung und Schütteln mit Luft bald photooxydiert und reagieren auch sofort beim Kochen mit Maleinsäureanhydrid unter Entfärbung (s.u.).

$C_{30}H_{18}$ (378.5) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.15 H 5.14.

endo-6.13-[α,β -Bernsteinsäureanhydrid]-1.2, 3.4-dibenz-pentacen (VIII): 0.5 g 1.2,3.4-Dibenz-pentacen (VI) werden in 20 ccm Xylol zum Sieden erhitzt und mit 1 g Maleinsäureanhydrid versetzt. Die Lösung wird alsbald entfärbt. Man fügt verd. Natronlauge hinzu und treibt das Xylol ab. Die Lösung wird filtriert und heiß mit Salzsäure versetzt. Das farblose Addukt krystallisiert man zum Zweck der Anhydrierung aus siedendem Xylol unter Zusatz von Essigsäureanhydrid um. Die so erhaltenen

fast farblosen Krystalle schmelzen im evak. Röhrchen bei 325—335° (unkorr.) unter Zersetzung.

$C_{34}H_{20}O_3$ (476.5) Ber. C 85.70 H 4.23 Gef. C 85.16 H 4.66.

1,2, 3,4-Dibenz-pentacenchinon-(6.13)(VII): Zu 0.37 g 1,2,3,4-Dibenz-pentacen in 20 ccm siedendem Nitrobenzol fügt man 0.3 g Selendioxyd, kocht einige Minuten und filtriert heiß. Das Chinon krystallisiert in braungelben Nadeln aus, die man bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimiert und nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die erhaltenen dunkelgelben Nadeln schmelzen im evak. Röhrchen bei 403—405° (unkorr.) und lösen sich in konz. Schwefelsäure smaragdgrün. Diese Lösung wird beim schwachen Verdünnen mit Wasser rot. Mit alkal. Natriumdithionit entsteht keine Küpe.

$C_{30}H_{16}O_2$ (408.4) Ber. C 88.21 H 3.94 Gef. C 88.48 H 4.06.

27. Erich Clar: Eine neue Synthese des Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphens (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLVI. Mitteilung).

(Eingegangen am 14. Juli 1947.)

Anthracen wird zweimal mit Phthalsäureanhydrid kondensiert und das durch doppelten Ringschluß gewonnene Dichinon auf zwei Wegen zum Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen reduziert, dessen Absorptionsspektrum nach dem Anellierungsverfahren analysiert wird.

Die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Anthracen in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist schon seit längerer Zeit bekannt¹⁾. Sie erfolgt in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur in der 9-Stellung.

Es wurde nun gefunden, daß sich bei 100° in Tetrachloräthan eine zweimalige Reaktion erzwingen läßt. Sie findet sehr wahrscheinlich in der 1.5-Stellung statt und führt zur Dicarbonsäure I. Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure bildet sich daraus das entsprechende Anthrachinon-Derivat II, das in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver zu einer unbeständigen blauen Verbindung reduziert wird und mit Hydrazinhydrat ein Azin gibt, beides Reaktionen, die für α -Ketone der Anthrachinonreihe charakteristisch sind²⁾.

Die Dicarbonsäure I läßt sich in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid unter Zusatz von wenig Chlorzink zum Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen-dichinon-(8.13, 1'.4') (III) kondensieren. Es ist ein violettroter Küpenfarbstoff, der mit alkalischem Dithionit leicht eine violettrote Küpe gibt. In konz. Schwefelsäure ist es auch in feinverteilter Form bemerkenswerterweise nicht löslich. Da die mittleren drei Benzolkerne in III eine freie *meso*-Stellung enthalten, läßt sich das Dichinon mit Maleinsäureanhydrid zu dem blaßgelben Addukt IV kondensieren, das beim Erhitzen wieder in seine Komponenten zerfällt.

Mit Zinkstaub und Natronlauge lassen sich die beiden Anthrachinonreste in IV zwar leicht reduzieren, man bekommt dabei aber nicht ein doppeltes Dihydroanthranol, sondern ein Reduktionsprodukt, das in Alkali unlöslich ist und sich quantitativ im Zinkschlamm befindet. Nach dessen Auflösung in Salzsäure wird ein farbloses Pulver erhalten, das beim Versuch, es aus höher siedenden Lösungsmitteln umzukrystallisieren, sowie beim Sublimieren i. Vak. im Kohlendioxyd-Strom leicht Maleinsäureanhydrid und Wasser abspaltet und

¹⁾ G. Heller u. K. Schülke, B. 41, 3627 [1908]; G. Heller, B. 45, 665 [1912].

²⁾ A. Schaarschmidt, B. 48, 834, 973 [1915]; B. 49, 386 [1916].