

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 bekannt<sup>1)</sup>. 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  $\alpha$ -Ketone der Anthrachinonreihe charakteristisch sind<sup>2)</sup>.

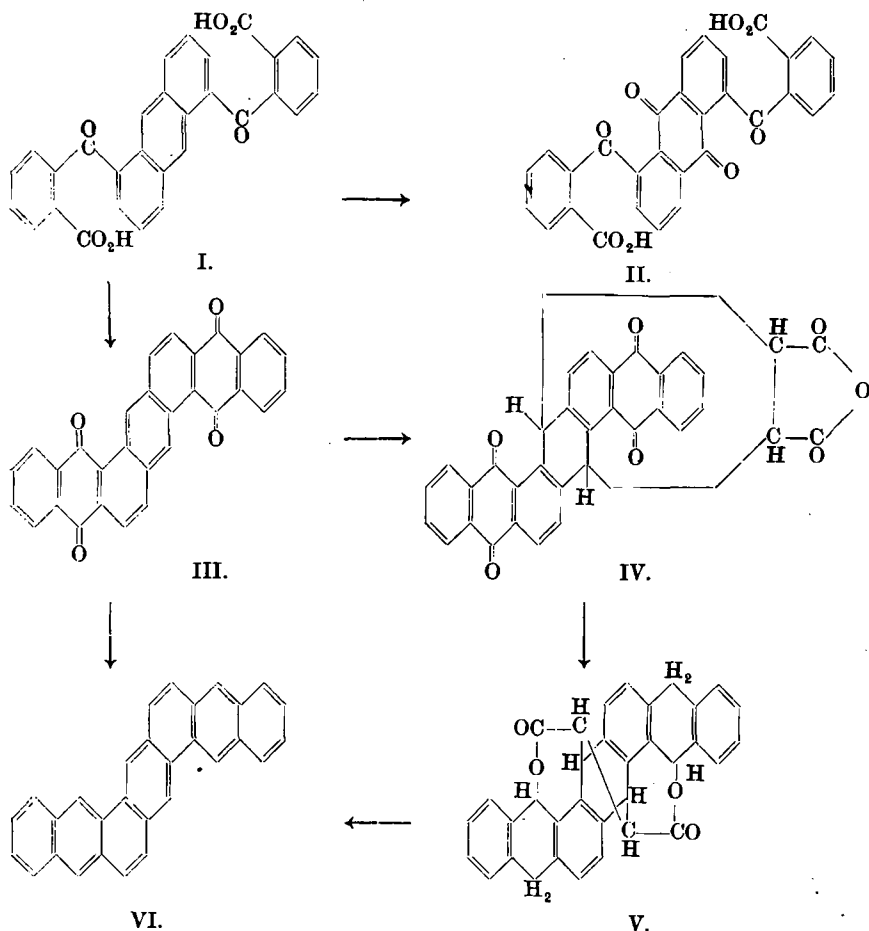
Die Dicarbonsäure I läßt sich in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid unter Zusatz von wenig Chlorzink zum Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen-dichinon-(8.13, 1'.4') (III) kondensieren. Es ist ein violettroter Küpenfarbstoff, der mit alkalischem Dithionit leicht eine violettrote Küpe gibt. In konz. Schwefelsäure 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

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

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

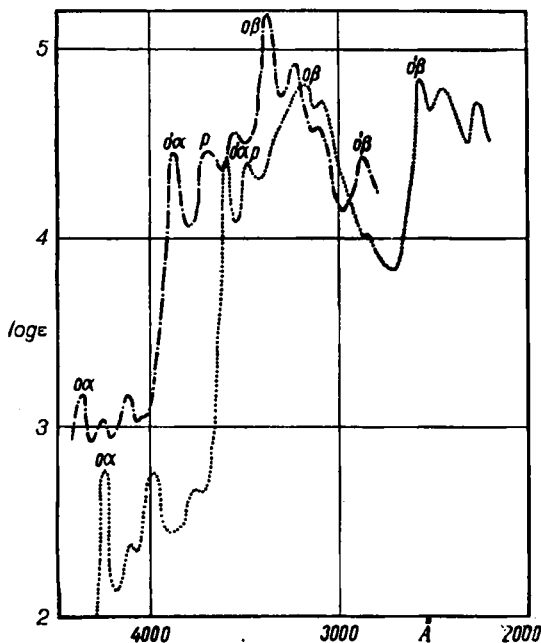
in Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen (VI) übergeht. Dieser hochschmelzende, hellgelbe Kohlenwasserstoff, der auch aus dem Dichinon III durch Zinkstaubschmelze leicht erhalten werden kann, ist identisch mit einem auf anderem, mühsamem Wege erhaltenen Produkt<sup>3)</sup>. Er steht in seinen chemischen Eigenschaften sowie in seinem Absorptionsspektrum dem Pentaphen nahe.



Nach dem Ergebnis der Spaltung in Maleinsäureanhydrid, Wasser und VI bleibt für das farblose, alkalil unlösliche Reduktionsprodukt nur die komplizierte Formel eines räumlichen Dilactons V übrig. Danach hat sich bei der Reduktion zunächst ein doppeltes Dihydroanthranol gebildet, das mit den beiden Carboxylen des Maleinsäurerestes spontan ein Dilacton gebildet hat (die Doppelbindungen in den Formeln sollen hier keine besonderen Formen bezeichnen).

<sup>3)</sup> R. Scholl u. K. Meyer, B. 65, 1396 [1932].

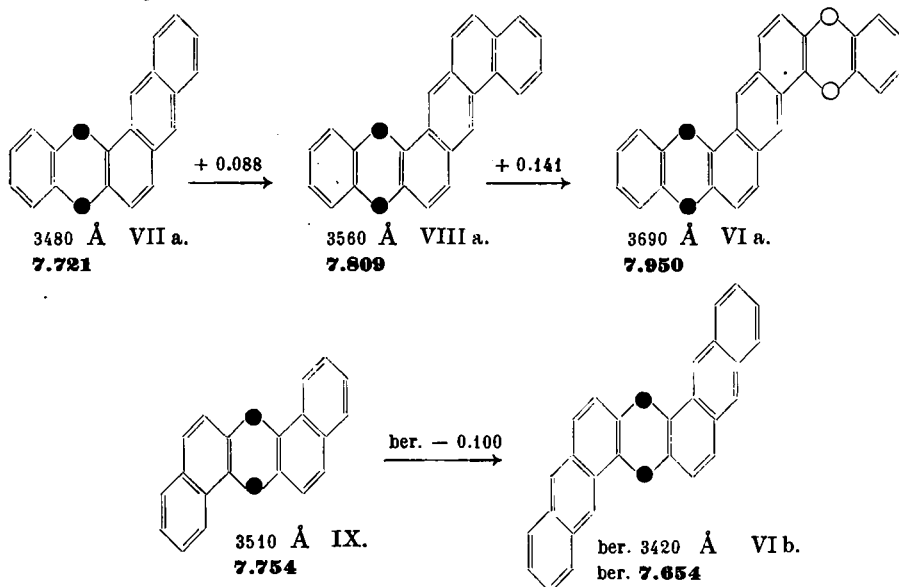
Das Absorptionsspektrum des Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphens und seine Analyse nach dem Anellierungsverfahren.



Abbild. Absorptionsspektrum des Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphens in Benzol (---) (Lage der Banden in Å: 4360, 4240, 4110; 3875; 3690, 3530; 3380, 3230, 3100; 2875) und des Pentaphens in Benzol (.....) (Lage der Banden in Å: 4230, 4110, 3990, 3770; 3590; 3480; 3170, 3060; ab 2800 Å in Alkohol: 2570, 2450; 2260).

Die Abbildung zeigt die Verwandtschaft der Absorptionsspektren von Pentaphen und Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen. Die folgende Gegenüberstellung der *p*-

Formen zeigt dies noch deutlicher:



Die erste Zahl ist die Wellenlänge der 1. *p*-Bande in Benzol als Lösungsmittel, die zweite, fettgedruckte Zahl ist die Ordnungszahl ber. nach:  $K_p = \sqrt{R_p \times \lambda}$ , worin  $R_p = 1712800$  als Konstante und  $\lambda$  in cm angegeben ist.

Danach bringt der Übergang von der *p*-Form des Pentacens (VIIa) zum 3.4-Benz-pentaphen (VIIIa) eine Zunahme von 0.088 KE (Ordnungszahleneinheiten) und weiterhin den größeren Zuwachs von 0.141 KE zum Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen (VIa). Dieser letztere größere Sprung ist mit dem Eintritt größerer Symmetrie und der Ausbildung einer zweiten, mit Ringen gekennzeichneten, gleichwertigen *p*-Stellung verbunden. Es konnte bereits früher<sup>4)</sup> bei der Beschreibung der halbzahligen, parallel-linearen Anellierung gezeigt werden, daß der mit der Herstellung größerer Symmetrie verbundene Schritt einen größeren Zuwachs in Ordnungszahleneinheiten bringt. Dieser Unterschied ist hier noch erheblich größer geworden; er wurde schon früher mit dem Eintritt von Mesomerie im Falle der gleichwertigen, mit Ringen und Punkten gekennzeichneten *meso*-Stellungen erklärt<sup>4)</sup>.

Zusammen haben beide hinzukommende Ringe einen Effekt von  $\pm 0.229$  KE, das ist rund  $\frac{1}{4}$  KE pro Ring, durchschnittlich  $\frac{1}{8}$  KE. Bei der früher beschriebenen parallel-linearen Anellierung betrug dieser Wert  $\frac{1}{2}$  KE pro Ring.

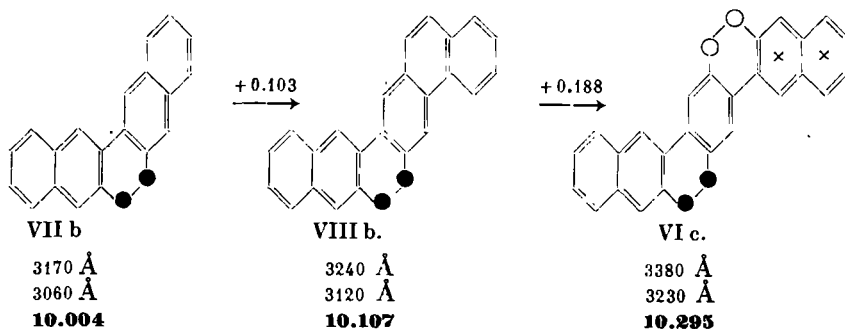
Die hier beschriebene ist die 4. Möglichkeit der Anellierungen in der *p*-Reihe. Man hat also zunächst 1.) die normale lineare Anellierung (Typus Benzol  $\rightarrow$  Naphthalin  $\rightarrow$  Anthracen mit der Wirkung von 1 KE pro hinzukommendem Ring, 2.) die angulare Anellierung (Typus Anthracen  $\rightarrow$  Tetraphen  $\rightarrow$  Dibenzanthracene) mit der sich vermindern den negativen Wirkung von  $-0.3$ ,  $-0.1$  KE, 3.) die parallel-lineare Anellierung, die eine Kombination dieser beiden Anellierungsprinzipien darstellt und so vor sich geht, daß nach einer angularen die lineare Anellierung fortgesetzt wird (Typus: Phenanthren  $\rightarrow$  Chrysen  $\rightarrow$  3.4-Benz-tetraphen  $\rightarrow$  Anthraceno-(2'.1':1.2)-anthracen), wobei die Wirkung pro Ring  $\frac{1}{2}$  KE ist<sup>4)</sup>, 4.) die hier beschriebene parallel-lineare Anellierung, bei der die lineare Anellierung zum Unterschied von 3.) erst nach dem 2. angularen Ring fortgeführt wird, mit der Wirkung von  $\frac{1}{4}$  KE pro Ring.

Beim Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen könnte sich auch noch eine andere *p*-Form ausbilden. Es ist dies die in Formel VIb wiedergegebene. Da sie sich vom 1.2,5.6-Dibenz-anthracen (IX) durch doppelte angulare Anellierung nach dem Prinzip 2.) ableitet, muß ihre Absorption weiter im Ultraviolett liegen. Für die erste Bande wird danach 3420 Å berechnet. Da aber hier bereits die intensive  $\alpha\beta$ -Bande beginnt, kann sie nicht festgestellt werden. Immerhin läßt sich für die *p*-Form VIb eine geringere Reaktivität voraussagen als für VIa.

Die *o*-Form des Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphens (VIc) wird von der des Pentaphens VIIb durch doppelte angulare Anellierung abgeleitet. Dabei ist zu beachten, daß wie bei den *p*-Formen der zweite Schritt größer ist ( $+0.188$  KE) als der erste ( $+0.103$ ), da dabei die Symmetrie erhöht und zwei gleichwertige *o*-Stellungen (mit Ringen und Punkten gekennzeichnet) entstehen. Für die mit den Ringen bezeichneten Stellen ist die Anellierung aber nicht angular, sondern linear im Sinne der maximal wirkenden Anellierungsrichtungen der *o*-Reihen. Da man ein Umklappen der Doppelbindungen zwischen den gekennzeichneten Stellungen annehmen kann, so muß der gefundene Wert für die beiden mit Kreuzen ( $\times \times$ ) bezeichneten Ringe ( $0.103 + 0.188 = 0.291$  KE) zwi-

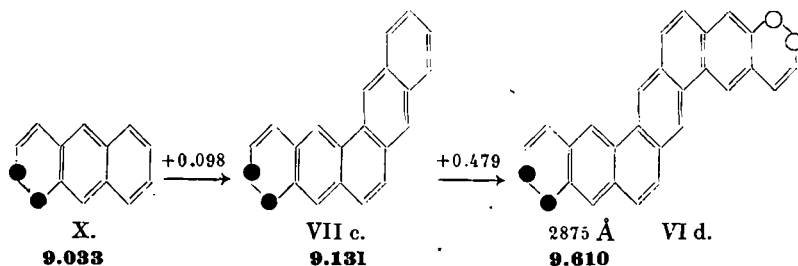
<sup>4)</sup> E. Clar, B. 73, 596 [1940].

schen den für zweimalige angular Anellierung (etwa 0.130 KE<sup>4</sup>) und den für zweimalige lineare Anellierung (1.000 KE) liegen, was auch tatsächlich der Fall ist.



Die fettgedruckten Ordnungszahlen  $R_0$  berechnen sich hier aus den mittleren Wellenlängen  $\lambda$  der doppelt aufgespaltenen  $\alpha\beta$ -Banden der Lösung in Benzol nach:  $K_0 = \sqrt{R_0\beta \times \lambda}$ , worin  $R_0\beta = 3212000$  und  $\lambda$  in cm für Benzol als Lösungsmittel angegeben ist.

Schließlich bemerkt man in der Abbildung noch Banden, die mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet sind. Sie lassen sich mit entsprechenden des Pentaphens vergleichen, die schon früher<sup>4</sup>) einer  $\alpha$ -Form 2. Ordnung (VIIc) zugeordnet wurden. Von der  $\alpha$ -Form des Anthracens (X) ausgehend, hat man zunächst eine zweimalige angular Anellierung zu VIIc und dann eine zweimalige parallel-lineare Anellierung zu VI d. Ähnlich wie bei den  $p$ -Formen ist auch hier im zweiten Falle eine viel größere Zunahme in KE (+0.479) zu verzeichnen, als im ersten Falle (+0.093), denn dabei werden in XI wieder zwei gleichwertige  $\alpha$ -Stellungen mit den damit verbundenen Mesomerie-Möglichkeiten ausgebildet:



### Beschreibung der Versuche.

1.5.-Bis-[ $\alpha$ -carboxy-benzoyl]-anthracen (I): 50g Anthracen und 100g Phthalsäureanhydrid werden zusammen geschmolzen und noch warm mit 200 ccm Tetrachloräthan versetzt. Bei etwa 90° fügt man dann 180 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu und läßt die Temperatur auf 100° steigen. Man hält unter Rühren noch 1½ Stdn. bei dieser Temperatur und zerlegt nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure. Die Farbe der Doppelverbindung ist erst violettrot und wird dann braun. Das Tetrachloräthan wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand heiß mit Eisessig aufgenommen. Dabei bleibt die Dicarbonsäure ungelöst; sie wird filtriert und mit Eisessig und etwas Äther gewaschen; Ausb. 18 g krystallisiertes Produkt. Zur Analyse wird aus Essigsäureanhydrid

umkrystallisiert, wobei keine Anhydridbildung eintritt. Man erhält kleine gelbe Krystalle, die bei 360° unter Gasentwicklung schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure violettrot, beim Erhitzen grün lösen.

$C_{30}H_{18}O_8$  (474.5) Ber. C 75.94 H 3.83 Gef. C 75.43 H 4.04.

1.5-Bis-[*o*-carboxy-benzoyl]-anthrachinon (II): 1.5-Bis-[*o*-carboxy-benzoyl]-anthracen (I) wird in siedendem Eisessig mit überschüss. Chromsäureanhydrid kurz gekocht; durch Zusatz von Wasser wird die Ausscheidung vervollständigt. Der gut gewaschene Niederschlag wird aus Eisessig und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Kleine, kaum farbige Krystalle, die sich über 400° (evak. Röhrchen) ohne zu schmelzen zersetzen und sich in konz. Schwefelsäure braun lösen. Auf Zusatz von Kupferpulver wird die Lösung erst grün und dann braun. Nach dem Eingießen in Wasser und Absaugen löst sich der Niederschlag in verd. Natronlauge mit unbeständiger blauer Farbe. In siedendem Eisessig entsteht mit Hydrazinhydrat ein Azin.

$C_{28}H_{16}O_8$  (480.4) Ber. C 69.99 H 3.36 Gef. C 69.75 H 3.76.

Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen-dichinon-(1'.4',8.13) (III): 5 g Dicarbonsäure I, 20 g Benzoylchlorid und 70 g Nitrobenzol werden mit 1 g Chlorzink versetzt und erhitzt. Bei 120° ist alles in Lösung gegangen, bei 140° wird die Lösung grün und läßt unter Chlorwasserstoffentwicklung violettrote Nadeln des Dichinons ausfallen. Nach kurzem Kochen bei 205° ist die Kondensation beendet. Man filtriert bei etwa 60° und wäscht erst mit Nitrobenzol und dann mit Äther. Ausb. 3 g violettrote Nadeln, die schon rein sind. Zur Analyse wird noch bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimiert. Die langen violettroten Nadeln schmelzen bei 452° (evak. Röhrchen, uncorr.) unvollständig unter Zersetzung. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure auch in feiner Verteilung nicht. Mit alkal. Dithionit entsteht eine violettrote Küpe, aus der Baumwolle violettbraun angefärbt wird.

$C_{30}H_{14}O_4$  (438.4) Ber. C 82.17 H 3.22 Gef. C 82.09 H 3.37.

*endo*-5.14-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen-dichinon-(1'.4',8.13) (IV): 5 g Dichinon III und 5 g Maleinsäureanhydrid in 75 cm Nitrobenzol werden 1 Stde. gekocht, wobei allmählich alles in Lösung geht. Beim Erkalten scheiden sich 6 g blaßgelber, sandiger Krystalle aus. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ist wieder etwas Maleinsäureanhydrid zuzusetzen, da sonst in geringem Maße Dissoziation unter Rückbildung des Dichinons III eintritt. Die Krystalle werden beim Erhitzen über 200° ohne zu schmelzen allmählich rotbraun und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit alkal. Dithionit bildet sich eine rote Küpe.

$C_{34}H_{16}O_7$  (536.5) Ber. C 76.11 H 3.01 Gef. C 76.29 H 3.12.

Dilacton des *endo*-5.14-[ $\alpha,\beta$ -Bernsteinsäureanhydrid]-1'.4'.8.13-tetrahydro-4'.13-dioxy-naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphens (V): 2 g des Addukts IV werden mit 15 g Zinkstaub und verd. Ammoniak-Lösung gekocht. Zuerst tritt Lösung unter Rotfärbung ein, die aber bald wieder verschwindet. Nach der Filtration enthält das Filtrat fast nichts durch Salzsäure Fällbares. Auch beim ½-stdg. Auskochen mit verd. Natronlauge geht nichts in Lösung. Der gewaschene Zinkschlamm wird mit Salzsäure in Lösung gebracht und der farblose Rückstand (V) mit heißem Wasser gut gewaschen. Beim Versuch ihn aus Xylol zu krystallisieren tritt Zersetzung zu Naphthopentaphen (VI) ein. Rascher erfolgt dessen Bildung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Nitrobenzol oder beim Sublimieren bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom. Dabei ist auch die Abspaltung von Wasser und Maleinsäureanhydrid zu bemerken. Eine weitere Reinigung des Dilactons konnte daher nicht vorgenommen werden.

Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphen (VI): Dieser Kohlenwasserstoff kann wie oben beschrieben durch Zersetzung des Dilactons V auf verschiedene Weise gewonnen werden. Außerdem kann er aber auch aus dem Dichinon III direkt durch Zinkstaubschmelze dargestellt werden. Dazu werden 1 Tl. Dichinon mit 2 Tln. Zinkstaub fein gepulvert und dann mit 1 Tl. Natriumchlorid und 6 Tln. feuchtem Zinkchlorid gemischt. Man erhitzt unter Rühren innerhalb ¼ Stde. auf 300°. Die erkaltete Schmelze wird in verd. Salzsäure aufgelöst und der Rückstand bei 1 Torr im Kohlendioxyd-Strom sublimiert.

Das Sublimat wird aus Xylol umkristallisiert. Gelbe Blättchen, die im evak. Röhrchen bei 408° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst beim Erhitzen olivgrün lösen. Der Schmelzpunkt wurde von Scholl und Meyer<sup>3)</sup> nicht angegeben. Die Fluoreszenz in organischen Lösungsmitteln, in denen der Kohlenwasserstoff schwer löslich ist, ist stark blau.

$C_{30}H_{18}$  (378.5) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.13 H 5.02.

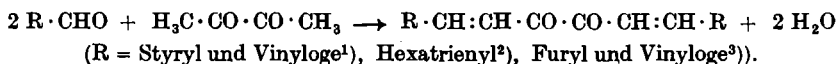
## 28. Hermann Schlenk: Beitrag zur Kenntnis der Polyen-diketone.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1947.)

Durch Kondensation von Diacetyl mit Furfurol, Zimtaldehyd und dessen Vinylogen in Gegenwart von Piperidinacetat wurden ungesättigte Polyen-diketone dargestellt. Bei den niederen Gliedern entstanden die beiderseitig substituierten Derivate, beim 7-Phenylheptatrienal das Gemisch des einseitig substituierten Methyl-diketons mit dem symmetrischen Substitutionsprodukt, beim 11-Phenylundecapentaenal nur das einseitig substituierte Derivat. Die Ergebnisse werden denen von P. Karrer, Ch. Cochand und N. Neuß gegenübergestellt; Piperidin-Ion ist als Katalysator wirksamer als Piperidin.

In einer Reihe von Arbeiten teilen P. Karrer, Ch. Cochand und N. Neuß<sup>1, 2, 3)</sup> die Darstellung von Polyen-diketonen mit, die von Diacetyl und ungesättigten Aldehyden ausgehend nach der folgenden allgemeinen Formulierung verläuft:



Ohne Kenntnis dieser Arbeiten nahm ich Ende des Jahres 1946 Versuche über Kondensationsreaktionen des Diacetyls mit Aldehyden auf. Nachdem die Benzal-, Cinnamal- und ähnliche Verbindungen des Acetons seit langem bekannt sind, erschien es mir von Interesse, die Analogen der Diketo-Reihe kennenzulernen und die Darstellungsmöglichkeiten dieser höheren ungesättigten Polyenverbindungen abzugrenzen. Die genannten Veröffentlichungen von Karrer und Mitarbeitern wurden mir erst jetzt bekannt, und die Ergebnisse meiner Untersuchungen seien hier mitgeteilt, soweit sie zur Vervollständigung der Kenntnisse über diese Verbindungsklasse dienen können.

Karrer und Mitarbeiter verwenden für die Kondensation der Aldehyde mit Diacetyl als Kondensationsmittel Piperidin in absol. Alkohol, während ich, entsprechend sonstigen Befunden, Piperidinacetat, also Piperidin-Ionen, als Kondensationsmittel geeignet fand<sup>4)</sup>. Als Reaktionsmedium erwies sich in der Phenylreihe Benzol als geeigneter, bei Furfurol Methanol mit geringem Wassergehalt. Diese Bedingungen wirken sich günstig auf die Ausbeute und vermutlich auch auf die Reinheit der Polyene aus (s. die Zusammenstellung auf S. 176).

<sup>1)</sup> P. Karrer u. Ch. Cochand, *Helv. chim. Acta* **29**, 1181 [1946].

<sup>2)</sup> P. Karrer u. N. Neuß, *Helv. chim. Acta* **29**, 1185 [1946].

<sup>3)</sup> P. Karrer, Ch. Cochand u. N. Neuß, *Helv. chim. Acta* **29**, 1836 [1946].

<sup>4)</sup> S. z.B. R. Kuhn, W. Badstübner u. Ch. Grundmann, *B.* **69**, 98 [1936]; K. Bernhauer u. K. Irrgang, *A.* **525**, 43 [1936].