

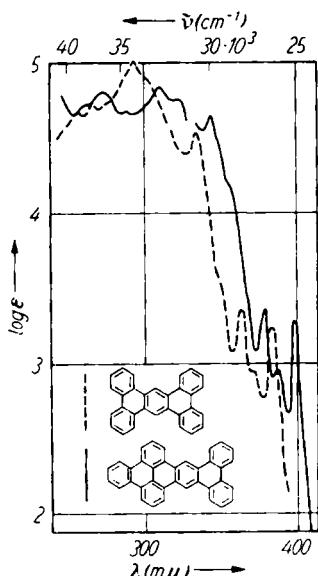
MAXIMILIAN ZANDER

1.2;3.4;6.7;12.13-Tetrabenzpentacen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel
(Eingegangen am 27. April 1959)

1.2;3.4;6.7;12.13-Tetrabenzpentacen (V) wird aus Triphenylen (I) in der Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze erhalten. V kann als ein „kondensiertes Polypheenyl“¹⁾ aufgefaßt werden.

Aus Triphenylen (I) bildet sich in der Natriumchlorid/Aluminiumchlorid-Schmelze ein in farblosen Nadeln kristallisierender Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{20}$ (Schmp. 398 bis 399° (unkorr.)). — Wegen der sehr ähnlichen Zusammensetzung $C_{36}H_{22}$ konnte durch die CH-Analyse allein die Struktur eines Bi-triphenylenls (II, III oder IV) nicht sicher ausgeschlossen werden, wohl aber durch das UV-Absorptionsspektrum (Abbild. 1):



Abbild. 1

Absorptionsspektren
1.2;3.4;6.7;12.13-Tetrabenzpentacen (V)
in Trichlorbenzol (—);

Maxima der Banden

in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern:

α : 399 (3.29), 386 (2.96), 378 (3.36)

p : 344 (4.64)

β : 310 (4.84); β' : 274 (4.80)

(ab 330 $m\mu$ in Dioxan)

1.2;3.4;5.6;7.8-Tetrabenzanthracen (IX)
in Trichlorbenzol (----);

α : 382.5 (3.24), 363.5 (3.36)

p : 336 (4.54)

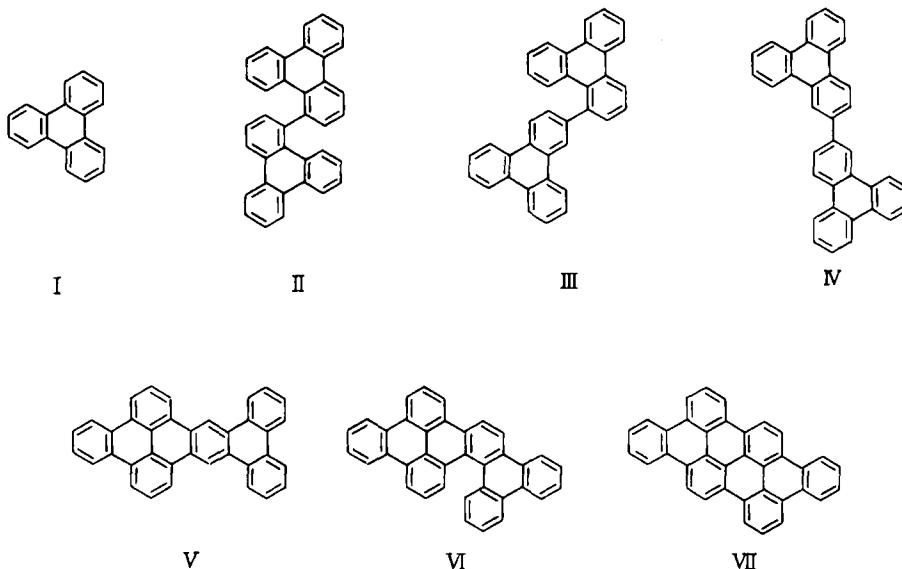
β : 295 (5.0)

(ab 320 $m\mu$ in Dioxan)

Von den drei möglichen isomeren Di-arylen sollten das 1.1'-Isomere (II) und das 1.2'-Isomere (III) wegen der notwendig nicht-ebenen Anordnung dieser Verbindungen ein nur wenig bathochrom verschobenes Triphenylen-Spektrum zeigen; das Spektrum des 2.2'-Isomeren (IV) sollte dagegen keine ausgeprägte Schwingungs-

1) a) E. CLAR und M. ZANDER, J. chem. Soc. [London] 1958, 1861; b) E. CLAR und C. T. IRONSIDE, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 1958, 150; c) E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, J. chem. Soc. [London] 1959, 142; d) E. CLAR, Tetrahedron 5, 98 [1959]; e) E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, ebenda 1959, im Druck; f) E. CLAR, ebenda 1959, im Druck.

struktur aufweisen²⁾. Ferner sprachen gegen die Struktur eines Bi-triphenylenls der relativ hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit der Substanz. — Damit kamen für den neuen Kohlenwasserstoff gemäß Bildungsweise und Zusammensetzung die Formeln V, VI oder VII in Betracht.



Eine Entscheidung war mit Hilfe des Infrarot-Spektrums möglich. Wie M. P. GROENEWEGE³⁾ gezeigt hat, lassen sich die für die Aufklärung des Substitutionstyps von Benzolderivaten wertvollen γ -CH-Schwingungen ($735\text{--}900\text{ cm}^{-1}$)⁴⁾ in analoger Weise für die Konstitutionsaufklärung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen heranziehen. Die meist sehr intensiven Banden röhren von out-of-plane-Schwingungen der CH-Bindungen her, bei denen alle an einem Ring befindlichen H-Atome „in Phase“ schwingen⁵⁾. Das Vorliegen von Ringen mit isolierten CH-Gruppen resp. 2, 3 oder 4 benachbarten CH-Gruppen („solo“, „duo“, „trio“ und „quartett“ Gruppierung³⁾) in einem polycyclischen Aromaten gibt Anlaß zu Absorptionen in den angegebenen Bereichen (siehe Tab. I). — V unterscheidet sich von VI und VII durch das Fehlen einer duo-Gruppierung; dafür enthält V eine solo-Gruppierung. Das Infrarot-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (in KBr) ist in Abbild. 2 wiedergegeben. Die charakteristischen γ -Schwingungen (in cm^{-1}), zusammen

²⁾ Siehe hierzu: G. KÖRTÜM und G. DREESSEN, Chem. Ber. **84**, 182 [1951]; E. MÜLLER, „Neuere Anschauungen der organischen Chemie“, Springer-Verlag, Heidelberg 1957, S. 90 ff.; H. A. STAAB, „Einführung in die theoretische organische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 305, 377.

³⁾ Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), Pergamon Press Ltd., London, S. 579.

⁴⁾ Siehe: L. J. BELLAMY, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 60 ff.

⁵⁾ F. L. MILLER und B. L. CRAWFORD, J. chem. Physics **14**, 282 [1946]; R. P. BELL, H. W. THOMPSON und E. E. VAGO, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **192**, 498 [1947].

mit denen einiger besonders geeigneter Vergleichssubstanzen, zeigt Tab. 1. Das Vorliegen einer solo-Bande und das Fehlen einer duo-Bande sprechen eindeutig dafür, daß dem Kohlenwasserstoff die Konstitution V zukommt.

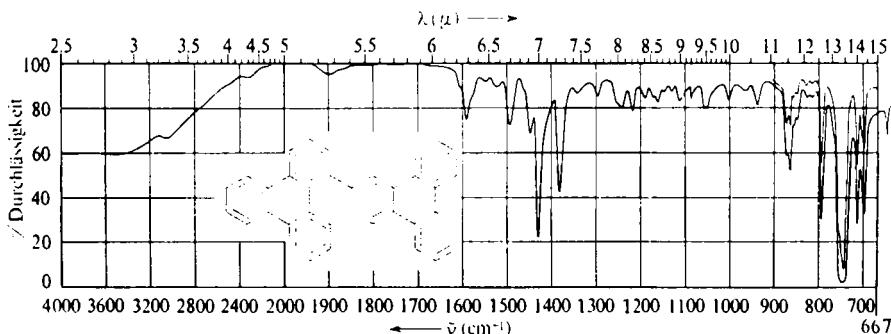
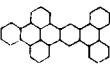


Abbildung 2. IR-Spektrum von Tetrabenzpentacen (V) (subl.), fest in KBr

Tab. 1. IR-Absorptionen von polycyclischen Aromaten

Kohlenwasserstoff

γ-Schwingungen (cm^{-1})^{a)}

| |  solo |  duo |  trio |  quartett |
|---|--|---|--|--|
| | 900 - 860 | 860 - 800 | 810 - 750 | 770 - 735 |
| 1.2-Benzypyren |  | - | 827 | 772 |
| 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetrabenzanthracen |  | 870 | - | 749 |
| 1.2,3,4-Dibenzanthracen |  | 882, 876 | - | 758 |
| 1.2;3.4;6.7;12.13-Tetrabenzpentacen (V)*) |  | 871, 863 | - | 795 |
| | | | 746 | |

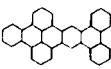
a) Sämtliche Messungen nach der KBr-Methode.

V ist im Gegensatz zum Pentacen, von dem es sich formal ableitet, äußerst stabil. Es reagiert nicht mit siedendem Maleinsäure-anhydrid, ist unlöslich in konz. Schwefelsäure und nicht photooxydabel. — Das UV-Absorptionsspektrum ist dem des

* Anm. b. d. Korr.: Das analoge 5.6;8.9;14.15;17.18-Tetrabenzheptacen hat folgende $\gamma\text{-CH}$ -Banden: solo, 867 cm^{-1} ; trio, 792 cm^{-1} ; quartett, 745 cm^{-1} . — Der Kohlenwasserstoff wurde kürzlich von E. CLAR und G. S. FELL synthetisiert (Tetrahedron 1959, im Druck). — G. S. FELL danke ich für die Überlassung einer Substanzprobe.

1.2;3,4;5,6;7,8-Tetrabenzanthracens⁶⁾ sehr ähnlich (siehe Abbild. 1). Bei Kohlenwasserstoffen, bei denen weitgehende Delokalisierung der π -Elektronen angenommen werden kann, z. B. bei den Acenen (Anthracen, Tetracen, Pentacen usw.), tritt mit der Anellierung eine beträchtliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden auf. Der neue Ring in V bewirkt dagegen nur einen verhältnismäßig kleinen bathochromen Effekt. Verglichen mit den bei den Acenen vorliegenden Verhältnissen, ist offenbar die Konjugation im Gesamt molekül beim Tetrabenzpentacen weitgehend vermindert. — Tetrabenzpentacen zeigt in fester Lösung (Alkohol) bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nach UV-Belichtung eine intensive, sehr langlebige grüne Phosphoreszenz⁷⁾. Auch das Phosphoreszenzspektrum ist gegenüber dem von Tetrabenzanthracen nur wenig nach längeren Wellen verschoben. Die beiden Spektren haben außerordentlich ähnliche Schwingungsstruktur. Die Lage der Banden sowie ihre relativen Intensitäten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Schwingungsstruktur von Phosphoreszenzspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe ist in viel weitergehendem Maße charakteristisch für den Verbindungstyp, als dies bei UV-Absorptionsspektren der Fall ist. In der großen Ähnlichkeit der Phosphoreszenzspektren von Tetrabenzanthracen und des neuen Kohlenwasserstoffs muß ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Konstitution V gesehen werden.

Tab. 2. Phosphoreszenzspektren

| Kohlenwasserstoff | Phosphoreszenzbanden (cm^{-1}) | | |
|--|---|----------------|--------------|
| 1.2;3,4;5,6;7,8-Tetrabenzanthracen  | 0: 20550 (st) | 1: 20240 (m) | 2: 19600 (m) |
| | 3: 19170 (st) | 4: 18860 (Max) | 5: 18530 (m) |
| | 6: 18240 (m) | 7: 17460 (st) | |
| | | | |
| 1.2;3,4;6,7;12,13-Tetrabenzpentacen  | 0: 19610 (st) | 1: 19250 (m) | 2: 18690 (m) |
| | 3: 18370 (st) | 4: 18020 (Max) | 5: 17560 (m) |
| | 6: 17080 (m) | 7: 16690 (st) | |
| | | | |

Der mittlere Fehler der angegebenen Wellenzahlen beträgt ca. $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Die Abkürzungen bezeichnen die relativen Intensitäten der Banden. Es bedeuten: Max = stärkste Bande, st = stark, m = mittel.

Tetrabenzpentacen (V) kann als ein „kondensiertes Polyphenyl“¹⁾ aufgefaßt werden. (Man kann es durch Lösen von 3 Bindungen formal in ein Sexiphenyl überführen.) Bisher waren folgende Kohlenwasserstoffe dieses Typs bekannt: Triphenylen (I), 1.2;6,7-Dibenzpyren (VIII)⁸⁾, Tetrabenzanthracen (IX), 1.12;2,3;10,11-Tri-

⁶⁾ P. LAMBERT und R. H. MARTIN, Bull. Soc. chim. belges **61**, 124 [1952].

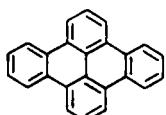
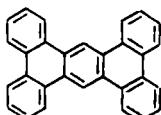
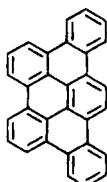
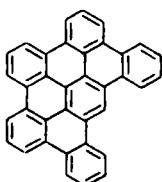
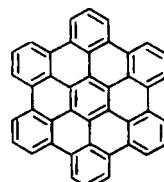
⁷⁾ G. N. LEWIS und M. KASHA, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; M. KASHA, Chem. Reviews **41**, 401 [1947]; E. CLAR und M. ZANDER, Chem. Ber. **89**, 749 [1956].

⁸⁾ S. SAKO, Bull. chem. Soc. Japan **9**, 55 [1934]; E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 609 [1943]; A. LÜTTRINGHAUS und K. SCHUBERT, Naturwissenschaften **42**, 17 [1955]; G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. **90**, 875 [1957].

⁹⁾ I. c. 1a); H. REIMLINGER und A. VAN OVERSTRAETEN, Chem. Ber. **91**, 2151 [1958].

¹⁰⁾ I. c. 1b,c); A. HALLEUX, R. H. MARTIN und G. S. O. KING, Helv. chim. Acta **41**, 1177 [1958].

benzperylen (**X**)⁹⁾, 1,2;3,4;5,6;10,11-Tetrabenzanthanthen (**XI**)^{1c)} und Hexabenzcoronen (**XII**)¹⁰⁾:

**VIII****IX****X****XI****XII**

Diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch außerordentliche chemische Stabilität, sehr kurzwellige Lage ihrer UV-Absorptionsspektren sowie intensive Phosphoreszenzen aus. — Sie stehen nicht nur formal, sondern auch in ihren chemischen und spektroskopischen Eigenschaften den Polyphenylen näher als irgendeinem anderen Typ von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1,2;3,4;6,7;12,13-Tetrabenzpentacen (V**):** In eine Schmelze von 30 g Aluminiumchlorid und 6 g Natriumchlorid werden 3 g *Triphenylen* eingetragen und das Ganze 12 Min. auf 140° gehalten. Es wird mit Eis/verd. Salzsäure zersetzt, abgesaugt, mit 130 ccm Benzol heiß extrahiert und der Rückstand zuerst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser ausgekocht und gut mit heißem Wasser und Ammoniak gewaschen. Man erhält 0.32 g (10.5% d. Th.) rohes Tetrabenzpentacen. Zur Reinigung wird i. Vak. bei 290°/0.05 Torr sublimiert, wobei man die zuerst übergehenden Anteile verwirft. Die Hauptfraktion wird einige Male abwechselnd aus Trichlorbenzol und α -Methylnaphthalin umkristallisiert. — **1,2;3,4;6,7;12,13-Tetrabenzpentacen** kristallisiert in fast farblosen Nadeln, die bei 398—399° (unkorr., evak. Kap.) schmelzen und sich nicht in konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{36}H_{20}$ (452.5) Ber. C 95.55 H 4.45 Gef. C 95.74 H 4.27 Mol.-Gew. 443 \pm 25

Bestimmung des Molekulargewichts: Das Molekulargewicht wurde in Perylen als indifferentem Lösungsmittel nach RAST ermittelt¹¹⁾. Hierbei wurde jeweils so vorgegangen, daß man die Schmelzpunktsdepression (gegen reines Perylen, Schmp. 276.5°) einer I-Perylen-Mischung und einer V-Perylen-Mischung bestimmte. Da bei beiden Mischungen gleiches

*) Die Analyse wurde von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), ausgeführt.

¹¹⁾ Vgl. hierzu: A. ZINKE, R. SPRINGER und A. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2391 [1925]; G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. **90**, 891 [1957].

Mischungsverhältnis gewählt wurde, ergab sich das Molekulargewicht von V nach: Mol.-Gew. (V) = Mol.-Gew. (I) (= 228) $\times \Delta t$ (I, Perylen)/ Δt (V, Perylen). Die Schmelzpunkte der Mischungen und des reinen Perylens wurden nebeneinander im Schmelzpunktsapparat bestimmt. Zwei Meßreihen mit den Verdünnungen 1:15 und 1:20 wurden durchgeführt.

Das Phosphoreszenzspektrum von V wurde mit der l.c.¹⁾ beschriebenen Methode gemessen. Zur Messung der Infrarot-Spektren diente das Perkin-Elmer-Spektrometer Mo. 21.

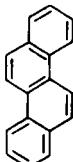
MAXIMILIAN ZANDER

**Synthese von 1.2;3.4-Dibenzpyren
und 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren**

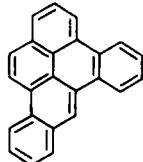
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel
(Eingegangen am 5. Mai 1959)

1.2;3.4-Dibenzpyren (IV) entsteht aus Tetraphen (III) durch Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid. 8.9-Benzetraphen (1.2;5.6-Dibenzanthracen) (VII) gibt in dieser Reaktion das 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren (VI).

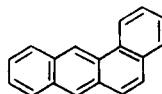
Nach A. ZINKE und Mitarbb.¹⁾ reagiert Chrysene (I) mit Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid zum 1.2;4.5-Dibenzpyren (II)²⁾. Analog entsteht aus Picen (V) das 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren (VI)³⁾.



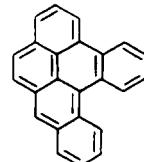
I



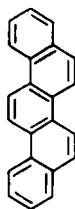
II



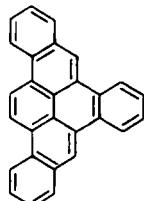
III



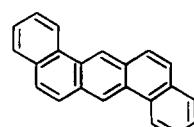
IV



V



VI



VII

¹⁾ A. ZINKE, W. ZIMMER und R. OTT, Mh. Chem. 81, 783 [1950]; 82, 348, 387 [1951]; W. BERNDT und E. SCHAUENSTEIN, ebenda 82, 480 [1951].

²⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 609 [1943].

³⁾ A. ZINKE, R. OTT und O. SCHUSTER, Mh. Chem. 83, 1100, 1497 [1952].