

Die Bauprinzipien der aromatischen Kohlenwasserstoffe*

Von E. CLAR

Department of Chemistry, The University, Glasgow (Schottland)

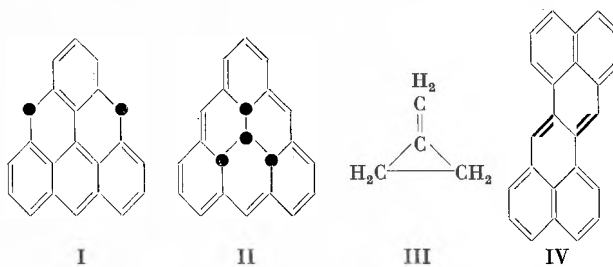
Zusammenfassung: Durch alternierende Markierung der C-Atome wird gezeigt, daß in einem aromatischen Kohlenwasserstoff aus sechsgliedrigen Ringen gleichviel C-Atome von verschiedener Markierung vorhanden sein müssen. Die Bedeutung des aromatischen Sextetts für die Stabilität der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird erläutert. Das aromatische Sextett, in dem zwei π -Elektronen von Ring zu Ring wandern können, ist für die asymmetrische Annullierung verantwortlich. Diese elektronische Asymmetrie in formal symmetrischen Kohlenwasserstoffen wird an zahlreichen Beispielen beschrieben. Dies führt zur Aufteilung des Sextetts in drei Niveaux, die mit je einem Paar π -Elektronen besetzt sind.

Wann ist ein polyzyklischer Kohlenwasserstoff aus 6gliedrigen Ringen aromatisch?

Um diese Frage zu beantworten, kann man nicht die chemischen Reaktivitäten der aromatischen Kohlenwasserstoffe heranziehen. Es gibt sehr komplizierte Kohlenwasserstoffe, die eher weniger reaktiv sind als das Benzol, und Kohlenwasserstoffe aus wenigen Ringen, welche hochreaktiv sind. Bei der Definition des aromatischen Charakters kann man sich mehr auf das Absorptionsspektrum verlassen. Darin müssen typische Banden (α -, β -, p -Banden) vorhanden sein. Da die α - und β -Banden in anderer Weise verschoben werden als die p -Banden, kommt es vor, daß die α -Banden von den p -Banden überlagert sind. Es müssen also mindestens p - und β -Banden festzustellen sein, wenn man irgendwelche Regelmäßigkeiten herausbekommen will. Es gibt zahlreiche solche empirischen Regelmäßigkeiten, die sehr geeignet zur Beschreibung der Bauprinzipien der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind.

Man kann zunächst auch das Problem der Aromatizität rein formal ansehen. Betrachtet man den Kohlenwasserstoff I, der Triangulen genannt wird und der die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}$ hat, so bemerkt man, daß es für ihn keine Kekulé-Struktur gibt. Ordnet man die Doppelbindungen in möglichst «aromatischer Weise» an, so sieht man, daß man bestenfalls einen Anthracen- und einen Benzolkomplex erhält. Zwei Elektronen müssen also ungepaart bleiben. Dehydriert man Hexahydrotriangulen nach verschiedenen Standardmethoden, so muß man feststellen, daß der Kohlenwasserstoff I sofort

bei seiner Entstehung polymerisiert wird¹. Nach Formel I hätte dieses Ergebnis vor hundert Jahren vorausgesagt werden können.



Man kann das Problem auch von einer anderen Seite ansehen. Nach Formel II kann man dem Triangulen einen Polyen-Rahmen geben. Dann bleiben 4 Elektronen im Zentrum übrig, die sich möglicherweise nach der Molekular-Orbital-Methode (M.O.) symmetrisch paarweise anordnen lassen. Die Voraussagen sind in dieser Hinsicht widersprechend². Nimmt man jedoch diese 4 π -Elektronen aus dem Rahmen heraus, so erhält man das Methylenecyclopropan³, das ein beständiger Kohlenwasserstoff ist, der sich in größeren Mengen darstellen läßt. Eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie in Formel III kann also im Triangulen (II) nicht vorhanden sein.

Der Kohlenwasserstoff Zethren (IV), so genannt wegen seiner Z-Form, enthält nach klassischer Schreibweise in der zentralen Region zwei fixierte Doppelbindungen. Es gibt für ihn keine Kekulé-Struktur, in der diese Doppelbindungen ihren Platz wechseln könnten. Nach der Valence-Bond-Methode (V.B.) sollte dieser Kohlenwasserstoff daher nicht aromatisch sein. Seinem Spektrum nach ist jedoch das rote Zethren ein vollkommen aromatischer Kohlenwasserstoff mit den für Aromaten charakteristischen Banden⁴. Hingegen ist das

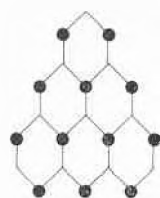
¹ E. CLAR und D.G. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2667.

² H.C. LONGUETT-HIGGINS, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 265; M.W. LISTER, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 934; L. SINGH, *Can. J. Chem.* 35 (1958) 1028.

³ J.T. GRAGSON, K.W. GREENLEE, J.M. DERFER und C.E. BOORD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3344.

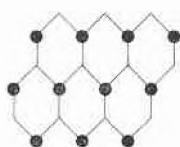
⁴ E. CLAR, K.F. LANG und H. SCHULZ-KIESOW, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 88 (1955) 1520; E. CLAR, W. KEMP und D.G. STEWART, *Tetrahedron* 3 (1958) 325.

* Nach einem in der Schweiz vor verschiedenen chemischen Gesellschaften gehaltenen Vortrag. Eingegangen am 21. Juli 1964.



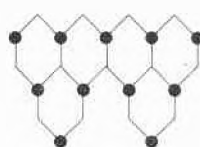
V

Markierte C-Atome	12
Unmarkierte	10
Differenz	$\frac{2}{2}$



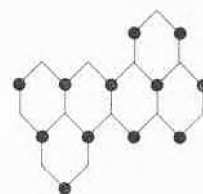
VI

11
$\frac{11}{0}$



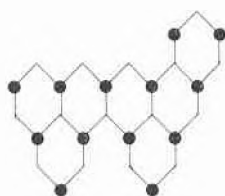
VII

11
$\frac{13}{2}$



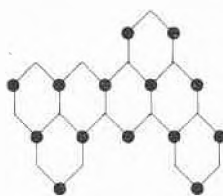
VIII

12
$\frac{12}{0}$



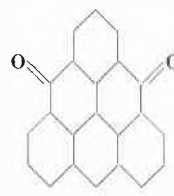
IX

Markierte C-Atome	13
Unmarkierte	15
Differenz	$\frac{2}{2}$

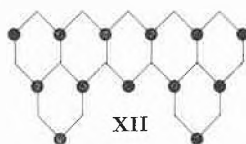


X

14
$\frac{14}{0}$

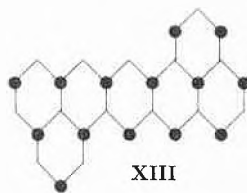


XI



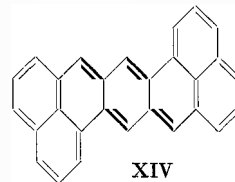
XII

Markierte C-Atome	13
Unmarkierte	15
Differenz	$\frac{2}{2}$

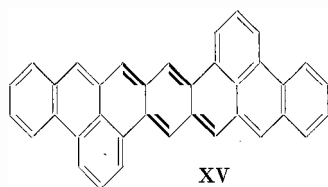


XIII

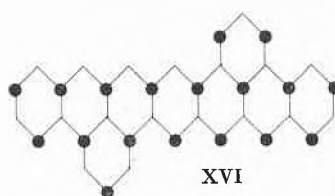
14
$\frac{14}{0}$



XIV



XV



XVI

Absorptionsspektrum des Dinaphthylbutadiens vollständig verschieden.

Die klassische Formulierung des Zethrens (IV) ist also etwas zu starr, um diese Verhältnisse darzustellen. Einen erweiterten Einblick erhält man, wenn man die Kohlenwasserstoffe alternierend markiert. Im Triangulen (V) gibt es auf diese Weise 12 markierte C-Atome und 10 unmarkierte C-Atome. Es ergibt sich eine Differenz von 2. Es hängt nun davon ab, was man mit Mar-

kierungen bezeichnen will. Setzt man sie gleich Elektronenspins, wie das bereits früher getan worden ist⁵, so sieht man, daß 2 Elektronen nicht in Doppelbindungen gepaart werden können. Der Kohlenwasserstoff muß also ein Diradikal sein, dessen Grundzustand ein Triplett ist, wie es den experimentellen Ergebnissen entspricht.

⁵ O. SCHMIDT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 1870, 2078; V. A. IZMAILSKI [Ber. Akad. Wiss. USSR 60 (1948) 395], *Chem. Abstr.* 43 (1949) 40.

Betrachtet man hingegen den isomeren Kohlenwasserstoff Anthanthren (VI), so findet man gleich viel markierte und unmarkierte Kohlenstoffatome. Anthanthren ist ein stabiler gelber Kohlenwasserstoff.

Dieselben Verhältnisse kehren wieder beim Vergleich des Dibenzotetracens (VII) mit dem Zethren VIII. Während das letztere gleich viel markierte und unmarkierte Kohlenstoffatome enthält und aromatisch ist, hat sich der Kohlenwasserstoff VII mit einer ungleichen Zahl markierter und unmarkierter Kohlenstoffatome nicht darstellen lassen.

Diese Verhältnisse werden auch nicht verändert, wenn man Ringe linear annelliert. Der Kohlenwasserstoff IX hat sich aus seinem Tetrahydroderivat nicht darstellen lassen⁶. Bei der Dehydrierung polymerisiert er sofort. Die Markierung in Formel IX zeigt, daß sich eine Differenz von 2 ergibt. Dagegen hat sich das Benzozethren (X) darstellen lassen⁶. Obwohl es sehr reaktionsfähig ist, zeigt es ein aromatisches Spektrum.

Die Markierung der Kohlenstoffatome muß nicht nur mit Elektronenspins identifiziert werden, sie kann auch elektrische Ladungen anzeigen. Demnach sollten die Kohlenwasserstoffskelette mit Markierungsdifferenzen als Ionen beständig sein. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Triangulenchinon (XI) ein beständiger roter Körper ist. Man kann es aber nicht als ein echtes Chinon bezeichnen, sondern eher als eine Dicarbonylverbindung, da es keine echte Küpe gibt¹.

Auch bei höherkondensierten Systemen bewährt sich die Markierungsmethode. So ist Dibenzpentacen (XII) mit einer Markierungsdifferenz von 2 nicht darstellbar, während sich das Heptazethren (XIII), das ein violetter Kohlenwasserstoff ist, darstellen läßt und ein aromatisches Spektrum hat. Es ist bemerkenswert, daß Heptazethren nach der Formel XIV in der zentralen Region 4 formal festgelegte Doppelbindungen enthält. Auch dies kann den aromatischen Charakter des Kohlenwasserstoffs nicht aufheben. Er zeigt allerdings die merkwürdige Eigenschaft, auch mit schwachen Säuren (wie Phosphorsäure) Salze zu bilden, was auf eine Polarisation der zentralen Region zurückgeführt werden kann⁶.

Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich beim Dibenzheptazethren (XV). Auch hier hat man nach der Formel XV 4 formal festgelegte Doppelbindungen im Zentrum. Dieser im festen Zustand grüne und in Lösung violette Kohlenwasserstoff ist basisch und bildet Salze. Nach der Markierungsformel XVI enthält er gleich viel markierte und unmarkierte Kohlenstoffatome und ist daher aromatisch⁷.

Hat man einmal die Bedingungen festgestellt, die ein polyzyklisches System aus 6gliedrigen Ringen erfüllen muß, nämlich die Anwesenheit einer gleichen Anzahl von alternierend markierten und unmarkierten C-Atomen,

so kann man beginnen, Elektronenpaare von verschiedenen Markierungen in molekularen Orbitals anzuordnen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Eine Methode, die sich der klassischen Strukturchemie am engsten anschließt, ist die des aromatischen Sextetts.

Das aromatische Sextett

Bald nach der Veröffentlichung der Kekulé'schen Benzolformel wurde eine Schwierigkeit offenbar. Nach dieser Formel mit den 3 Doppelbindungen sollte es 2 *o*-Substitutionsprodukte geben, die sich dadurch unterscheiden, daß im einen Falle eine Doppelbindung und im zweiten Falle keine Doppelbindung zwischen diesen Substituenten ist. Solche Isomere gibt es nicht. Man könnte dies damit erklären, daß nur das stabilere Isomere gebildet wird. Diese Erklärung hilft aber nicht, wenn man die Formel Ia des Anthracens betrachtet. Leitet man das Anthracen durch Annellierung von Benzol ab, so sollte sich ein Unterschied der Annellierungseffekte für Ring 1 und 2 ergeben. Die Annellierungseffekte werden durch die Rotverschiebung der β - oder *p*-Banden festgestellt. Danach hat Ring 1 den gleichen Effekt wie Ring 2. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn man zur Kennzeichnung des benzenoiden Charakters das aromatische Sextett verwendet und es nach ROBINSON durch einen Kreis kennzeichnet⁸. Dadurch verschwinden in Formel Ib die Unterschiede zwischen den Ringen 1 und 2. Es ist aber nicht einzusehen, warum das Sextett nicht in einem terminalen Ring nach Ic sein soll. Danach wären Ring 1 und 2 wiederum verschieden, was nicht der Fall ist. Man muß also annehmen, daß von den 6 durch den Kreis gekennzeichneten π -Elektronen 2 leichter beweglich sind und über die 3 Ringe hinwandern können, so daß jeder Ring ein aromatisches Sextett erhalten kann. Die Formeln IIa, IIb, IIc, IId für Tetracen zeigen an, wie dies gemeint ist. Einfacher läßt sich jedoch diese Elektronenwanderung mit einem Pfeil kennzeichnen.

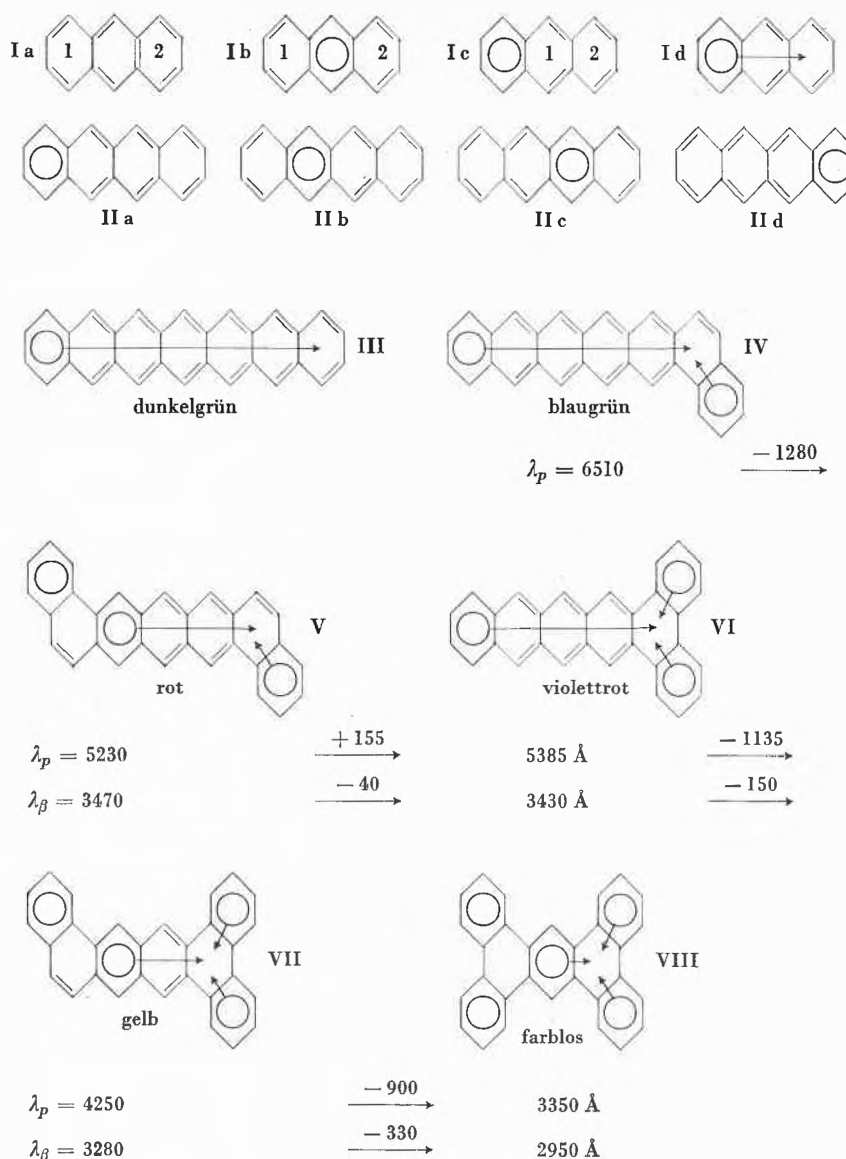
Daß man auf diese Weise die wirklichen Verhältnisse genauso treffend darstellen kann wie die Unterschiede zwischen geraden und verzweigten Kohlenstoffketten, zeigt das folgende Beispiel⁹. Heptacen (III) ist dunkelgrün und kann wegen seiner extremen Reaktivität nicht mehr in reinem Zustand gewonnen werden. Es hat auch nur ein Sextett, das sich über 7 Ringe verteilt. Der benzenoide Charakter ist demnach pro Ring sehr «verdünnt». Ordnet man einen der 7 Ringe angular an, so erhält man für diesen Ring formal 3 Doppelbindungen, die definitionsgemäß durch ein Sextett symbolisiert werden müssen. Das Benzohexacen IV ist blaugrün, sehr reaktionsfähig, aber schon in reinem Zustand darstellbar. Ein weiterer angularer Ring bringt ein neues Sextett im Dibenzpentacen⁺ (V). Gegenüber Benzo-

⁶ E. CLAR, I. A. MACPHERSON und H. SCHULZ-KIESOW, *Liebigs Ann. Chem.* 669 (1963) 44.

⁷ E. CLAR, G. S. FELL und M. H. RICHMOND, *Tetrahedron* 9 (1960) 96.

⁸ T. W. ARMITT und R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1604 (1925).

⁹ E. CLAR und A. MACCALLUM, *Tetrahedron* 10 (1960) 171.



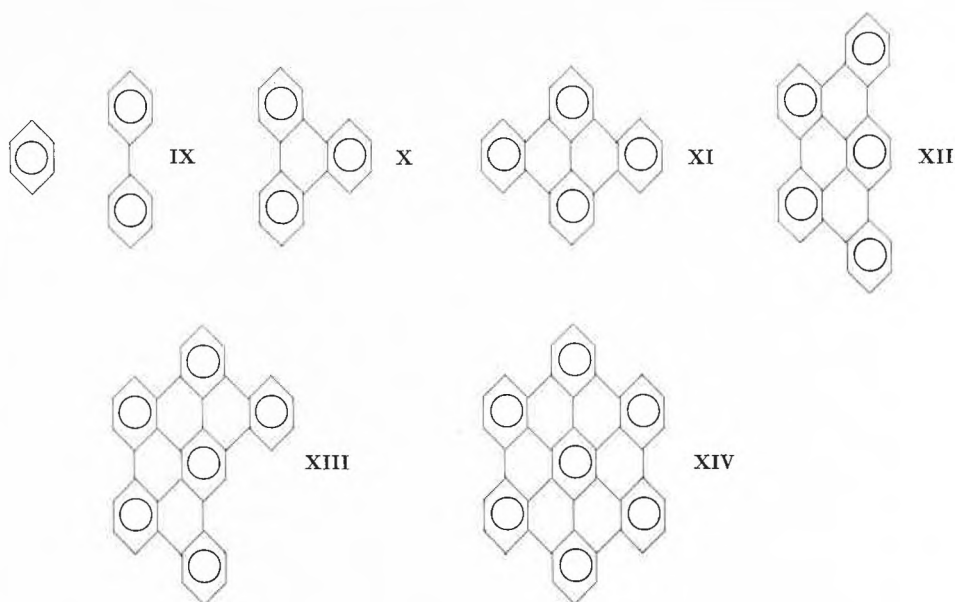
hexacen (IV) beobachtet man eine Verschiebung nach Violett um 1280 Å für die p -Bande. Der rote Kohlenwasserstoff V ist dementsprechend auch viel stabiler. Das isomere Dibenzpentacen (VI) hat ebenfalls 3 Sextette und ist von V nur wenig unterschieden. Starke Veränderungen bemerkt man jedoch wieder beim Übergang zum gelben Tribenztracen (VII). Die höchste Stabilität wird beim Tetrabenzanthracen (VIII) erreicht. Dies ist ein farbloser Kohlenwasserstoff, der nicht mit Maleinsäureanhydrid reagiert und sich nicht in konz. Schwefelsäure löst.

Kohlenwasserstoffe, die nur Sextette enthalten, sind von den linearen Acenen extrem verschieden. Sie sind die stabilsten Kohlenwasserstoffe, die es gibt, sie lösen sich nicht in konz. Schwefelsäure und zeigen eine sehr starke Phosphoreszenz von langer Lebensdauer, die eine Funktion der Zahl der Sextette ist. In diese Reihe gehört das Benzol, das Diphenyl (IX), das farblose Triphenylen

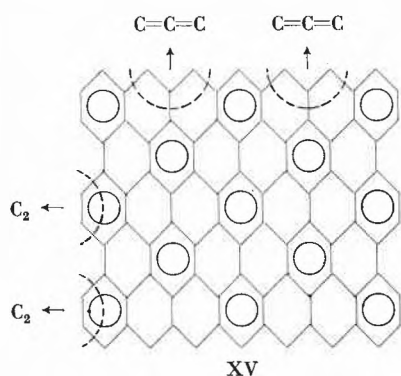
(X), das sich von seinen Isomeren durch seine Unlöslichkeit in konz. Schwefelsäure trennen läßt. Das Dibenzpyren (XI) ist farblos und reaktionsträger als seine Isomeren. Das farblose Tribenzperylene¹⁰ (XII) reagiert nicht mehr mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil wie Perylen. Der Kohlenwasserstoff XIII ist schwachgelb. Das Hexabenzocoronon (XIV) schließlich, das ebenfalls schwachgelb ist, zeigt eine solche Stabilität, daß sein Schmelzpunkt in einem gläsernen Schmelzpunktröhrchen nicht bestimmt werden kann, da das Glas früher schmilzt.

Wendet man dieses Bauprinzip auf den Graphit an, wie in Formel XV angegeben, so ergeben sich daraus einige wichtige Eigenschaften des Graphits. Bekanntlich liefert Kohlenstoff beim Verdampfen bei hoher Tempe-

¹⁰ E. CLAR und M. ZANDER, *J. Chem. Soc.* 1958, 1861; E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, *Tetrahedron* 6 (1959) 358.



ratur ungefähr 80 % des Dicarbengases $C=C=C$, das sogar zu Synthesen verwendet werden kann. Hingegen enthält verdampfter Kohlenstoff viel weniger C_2 -Moleküle und andere Trümmerstücke. Nach der Formel XV ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Abspaltung von Dicarben leichter entlang der Horizontalen erfolgt, da dabei nur für jedes zweite Dicarbenmolekül ein Sextett zerstört werden muß, während bei der Bildung von C_2 beim Abbau der Netzebene senkrecht dazu jedesmal Sextette zerstört werden müssen. Das gleiche gilt auch für die Oxydation des Graphits, die ebenfalls viel leichter horizontal als vertikal in Formel XV erfolgt¹¹.



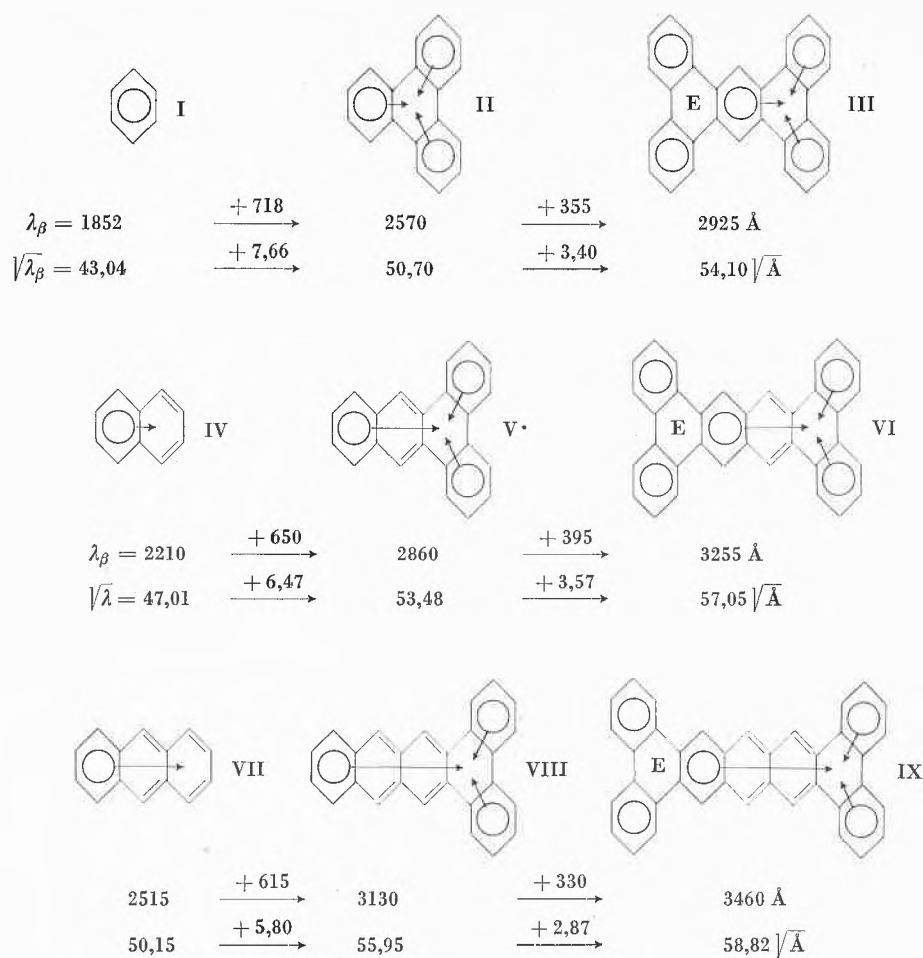
Asymmetrische Annullierungseffekte

Verwendet man das aromatische Sextett in der Weise, daß man ein Elektronenpaar auf dem obersten Niveau so anordnet, daß es zwischen den Ringen beweglich wird, während die 4 anderen Elektronen in jedem Ringe

lokalisiert sind, so ergibt sich daraus zwangsläufig eine wichtige Voraussage. Kohlenwasserstoffe, wie das Tetra-benzanthracen (III), müssen dann elektronisch unsymmetrisch werden. Wie die Pfeile anzeigen, kann nur auf einer Seite des Moleküls ein induziertes Sextett entstehen. Diese Voraussage hat sich bestätigen lassen. Mißt man die Rotverschiebungen der β -Banden in Wellenlängen und in $1/\lambda_{\beta}$, das letztere als Maßstab für reziproke Kernladungen, so ergeben sich die folgenden Annullierungseffekte. Ausgehend vom Benzol (I), bemerkt man beim Anfügen eines Diphenylkomplexes eine sehr starke Rotverschiebung von 718 Å bzw. 7,66 $1/\text{Å}$. Die zweite Annullierung eines Diphenylkomplexes an das Triphenylen (II) ergibt beim Übergang zu III eine viel geringere Verschiebung von 355 Å bzw. 3,40 $1/\text{Å}$. Die durch die Formel vorausgesagte Asymmetrie kommt also sehr drastisch heraus. Will man eine Einsicht gewinnen, worin ihr Wesen liegt, so muß man die zweite Differenz beim Übergang von II zu III von dem Wert für Triphenylen (II) subtrahieren. Damit eliminiert man den Einfluß der externen Ringe, und es bleibt die reine aromatische Konjugation übrig. So ergibt sich: $50,70 - 3,40 = 47,30 \text{ } 1/\text{Å} \triangleq 2237 \text{ Å}$. Das ist ziemlich genau die β -Bande des Naphthalins bei 2210 Å. Es ergibt sich daraus, daß das aromatische System des Benzols bei der zweifachen Annullierung zu einem Naphthalinsystem erweitert wurde und daß in den zentralen 3 Ringen ein induziertes Sextett (Bz) und ein leerer Ring (E) entstanden ist.

Eine analoge Beobachtung läßt sich – ausgehend vom Naphthalin (IV) – machen. Auch hier bewirkt die Annullierung des ersten Diphenylkomplexes zu V eine sehr starke Verschiebung, während der zweite Diphenylkomplex zu VI einen viel geringeren Effekt hat. Die Anwendung der obenerwähnten Subtraktionsregel 53,48

¹¹ J. M. THOMAS, E. E. GLENDA HUGHES und B. R. WILLIAMS, *Philos. Mag.* 8 (1963) 1513; P. S. SKELL und L. D. WESCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1023.



— 3,57 = 49,91 $\sqrt{\text{ \AA}}$ ergibt eine β -Bande bei 3491 $\text{\AA}$, während für die β -Bande des Anthracens in bester Übereinstimmung 2515 $\text{\AA}$ gefunden wird.

Ausgehend vom Anthracen (VII) zum Dibenzotetracen (VIII), verzeichnet man wieder eine große Verschiebung, während weiterhin zum Tetrabenzpentacen nur eine geringere Verschiebung zu bemerken ist. Die Subtraktionsregel ergibt hier: $55,95 - 2,87 = 53,08 \sqrt{\text{ \AA}} \triangleq 2818 \text{ \AA}$. Die aufgesplante β -Bande des Tetracens (2930 und 2740 $\text{\AA}$, im Durchschnitt 2865 $\text{\AA}$) stimmt mit dem obigen Wert überein. Das aromatische System des Anthracens wurde demnach bei der asymmetrischen Anellierung zu einem Tetracensystem erweitert, während die zweite Anellierung nur einen leeren Ring E erzeugte¹².

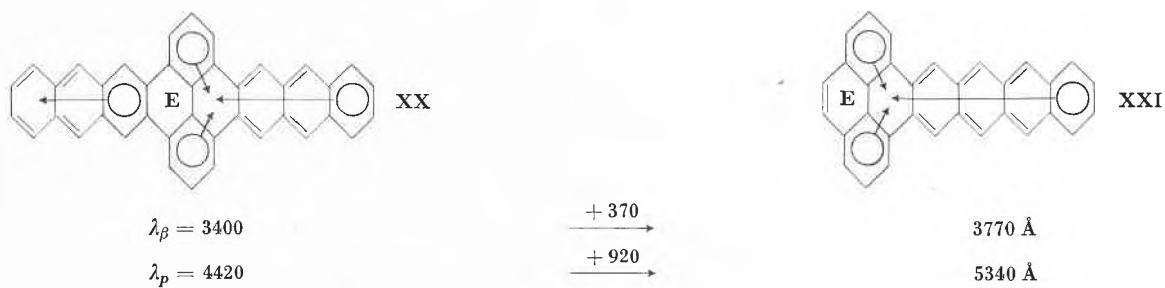
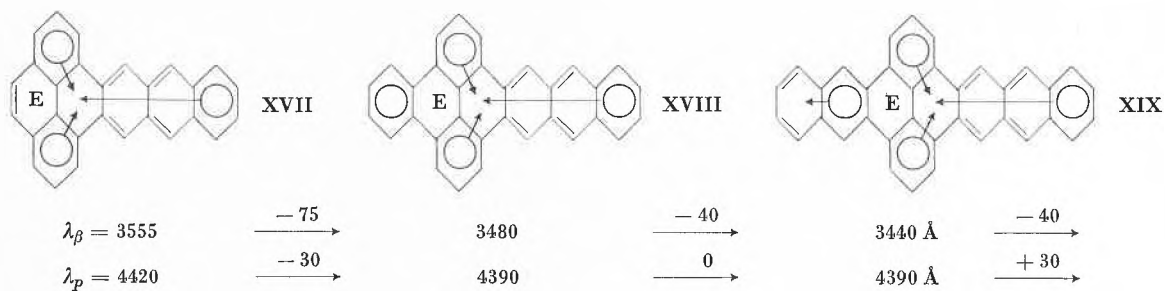
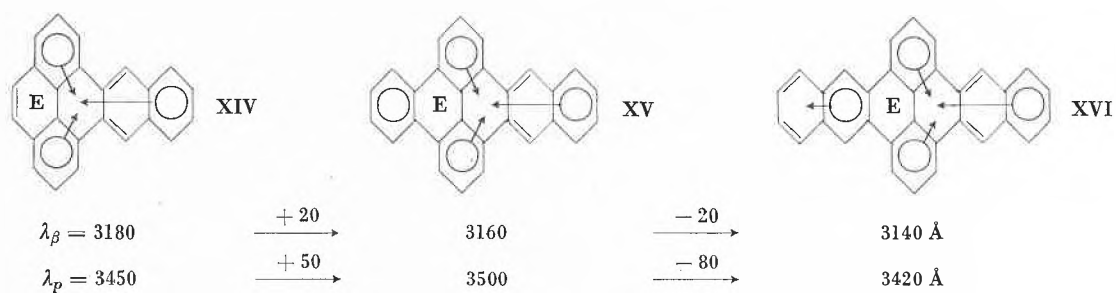
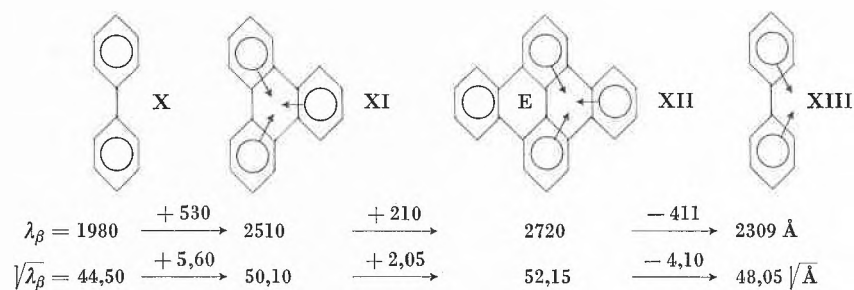
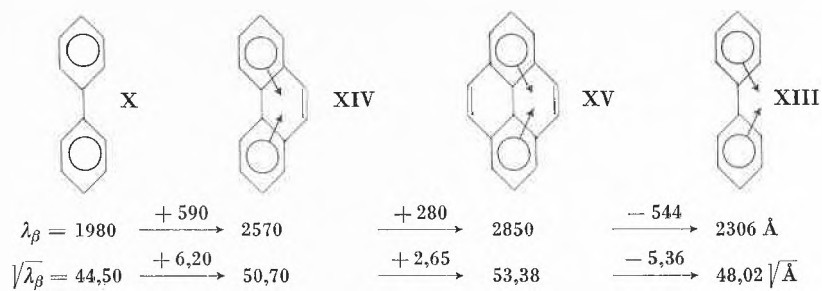
Diese Regel der asymmetrischen Anellierung ist von allgemeiner Gültigkeit. Fügt man an das Diphenyl (X) einen Phenylenkomplex an, so bemerkt man beim Übergang zum Triphenyl (XI) wieder einen großen Sprung, während eine nur geringe Verschiebung beim Dibenzpyren (XII) verzeichnet wird. Wendet man hier wieder die Subtraktionsregel an, so findet man ein imaginäres Diphenyl mit einem externen induzierten Quartett (XIII). Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn

man an das Diphenyl (X) zuerst eine Äthylenbrücke unter Bildung von XIV und eine zweite unter Bildung von Pyren (XV) anfügt. Auch hier ist ein asymmetrischer Effekt festzustellen. Die Anwendung der Subtraktionsregel ergibt hier dasselbe imaginäre Diphenyl mit derselben exonuclearen Konjugation. Während ein solches Diphenyl imaginär ist, hat sich bei anderen Diarylen eine entsprechende Elektronenverteilung finden lassen¹³.

Bei den obigen Beispielen von asymmetrischer Anellierung wird die Zahl der aromatischen Sextette erhöht. Man könnte daher den Einwand erheben, daß die Absorptionsbanden infolgedessen nicht vergleichbar seien. Aus diesem Grunde seien die folgenden asymmetrischen Anellierungen betrachtet, bei denen die Zahl der Sextette gleich bleibt, die Absorptionsbanden also unter allen Umständen vergleichbar sein müssen. Betrachtet man das Naphthopyren (XIV), so sieht man, daß im Pyrenkomplex nur ein induziertes Sextett, angedeutet durch die Pfeile, vorhanden sein kann, während der durch E gekennzeichnete Ring nicht an der aromatischen Konjugation teilnehmen kann. Dementsprechend findet man sowohl für die β - als auch für die p -Banden eine nur sehr geringe Verschiebung beim Übergang zu Ben-

¹² E. CLAR, *Tetrahedron* 5 (1959) 98, 6 (1959) 355, 9 (1960) 202.

¹³ E. CLAR, *Tetrahedron* 16 (1961) 113.



zonaphthopyren (XV) und weiterhin zum Dinaphthopyren (XVI). Der Ring E wird demnach aus 2 aromatischen konjugierten Systemen und 2 Einfachbindungen gebildet, die bei der Anellierung kaum verändert werden.

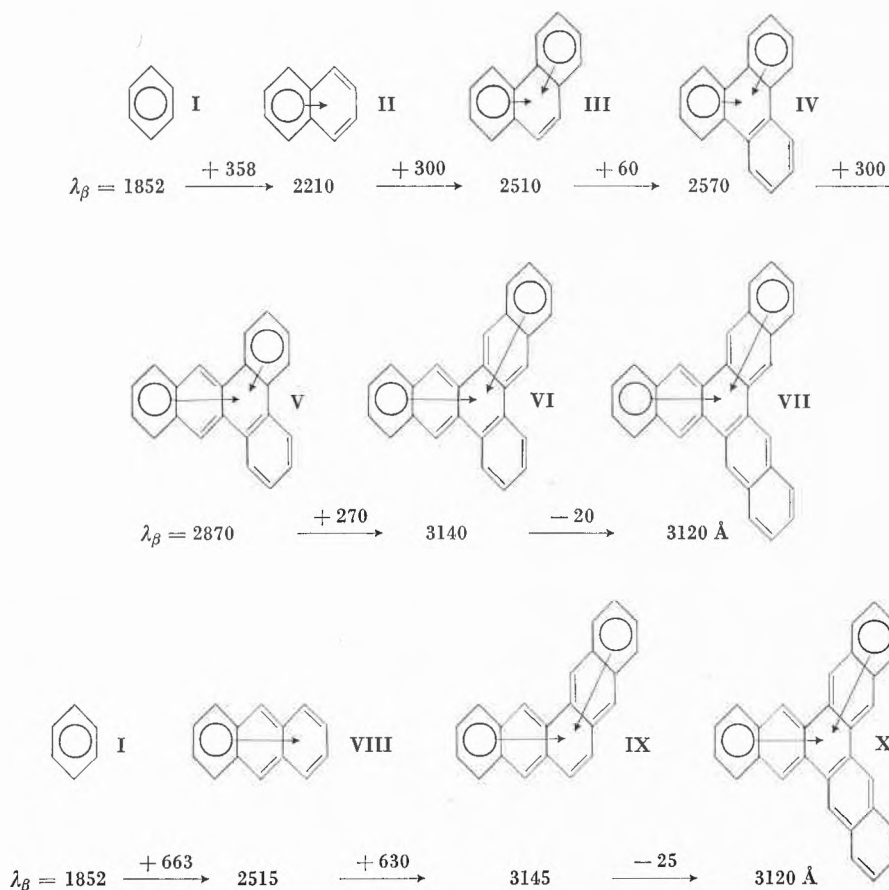
Auch hier hat man es mit einer allgemein gültigen Erscheinung zu tun, die sich noch eindrucksvoller darstellen läßt. Ausgehend vom Anthracenopyren (XVII), erhält man bei der Anfügung nur eines Ringes den Kohlenwasserstoff XVIII, mit einem zweiten Ring XIX und mit einem dritten Ring das Dianthracenopyren (XX). Die dabei verzeichneten Verschiebungen der β - und p -Banden sind minimal, und ihre Spektren erscheinen fast gleich. Eine größere Verschiebung bemerkt man erst, wenn man den einen Ast in XX um einen Ring verlängert, beim Übergang zum Tetracenopyren (XXI). Man kann nun mit Sicherheit voraussagen, daß die Anellierung von 1 bis 4 Ringen an die andere Seite des Pyrenkomplexes in XXI nur ganz minimale Verschiebungseffekte bewirken wird. Das Ergebnis dieser Reihe zeigt, daß das Absorptionsspektrum von der Konjugation der drei längsten Äste dominieren wird¹⁴.

Die homonukleare asymmetrische Anellierung

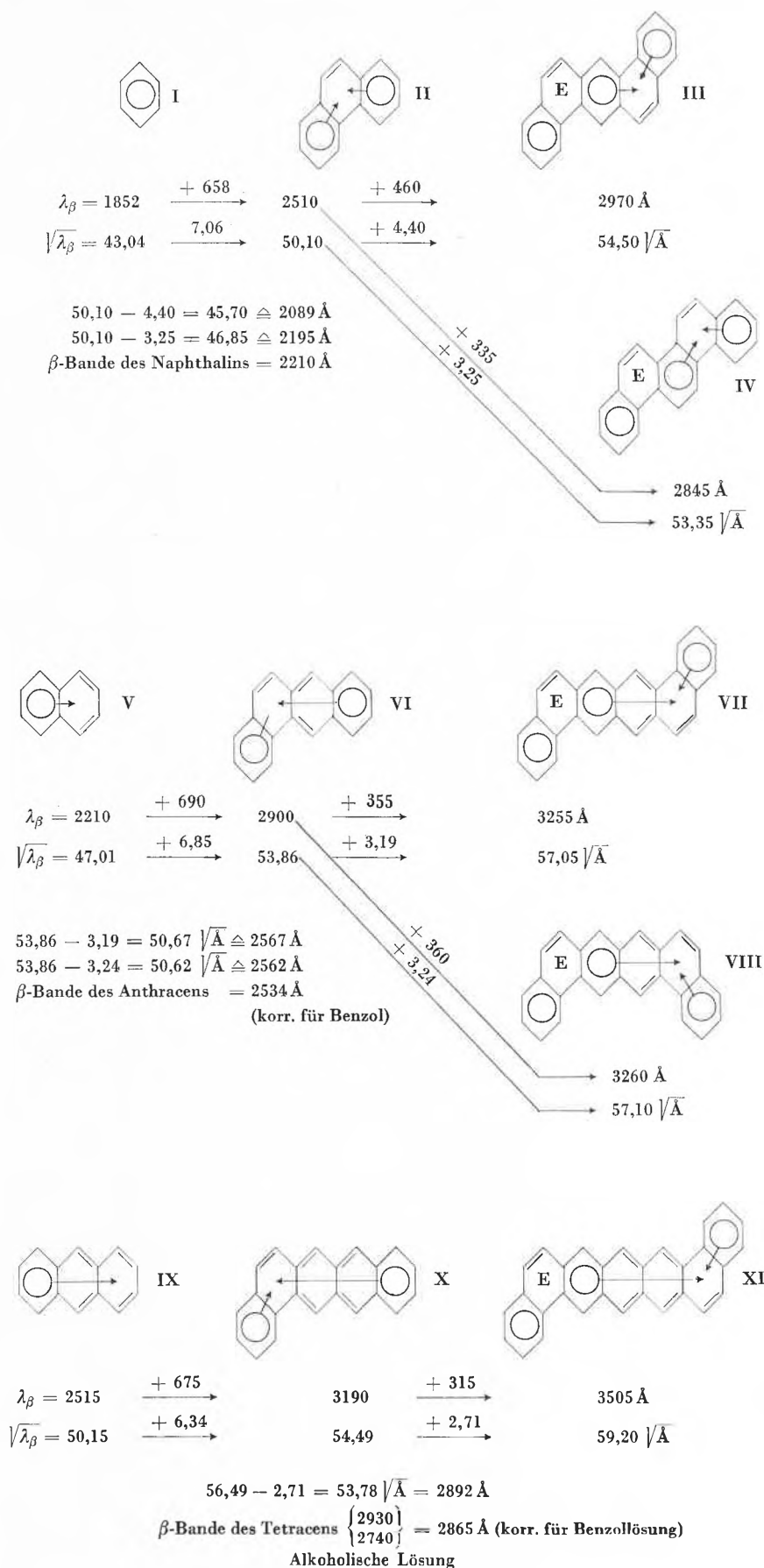
Ausgehend vom Benzol (I) bemerkt man beim Übergang zum Naphthalin (II) und zum Phenanthren (III)

ziemlich große Verschiebungen wie in der Acenreihe (+ 358 bzw. + 300 Å). Formuliert man Phenanthren (III) mit 2 aromatischen Sextetten, so ergibt sich daraus, daß die zentrale Doppelbindung fixiert sein muß. Diese Doppelbindung verhält sich in der Tat nicht aromatisch, da sie leicht Additionsreaktionen zugänglich ist. Wird an diese Doppelbindungen annelliert unter Bildung von Triphenylen (IV), so ergibt sich nur eine geringe Verschiebung von + 60 Å. Um diese Asymmetrie anzuzeigen, ist im Triphenylen der dritte externe Ring nicht durch ein Sextett gekennzeichnet worden, da eine Doppelbindung im Mittelring verbleiben soll. Das Triphenylen ist in der Tat elektronisch unsymmetrisch gebaut, denn eine weitere Anellierung zu V ergibt wieder den normalen großen Zuwachs um 300 Å und die weitere Anellierung zu VI + 270 Å. Hingegen findet man für die dritte Anellierung zum Kohlenwasserstoff VII eine schwache Violettverschiebung von - 20 Å. Diese elektronische Asymmetrie läßt sich noch drastischer zeigen, wenn man an das Benzol zunächst 2 Ringe anfügt, wobei unter einer Verschiebung von + 663 Å Anthracen (VIII) entsteht und mit 2 weiteren Ringen unter einer Verschiebung von 630 Å das Pentaphen (IX) entsteht und mit 2 weiteren Ringen unter einer Verschiebung von 630 Å das Pentaphen (IX). Die dritte Anellierung von 2 Ringen unter Bildung des Kohlenwasserstoffs X wird jedoch von einer schwachen Violettverschiebung von nur - 25 Å begleitet.

¹⁴ E. CLAR, J. F. GUYE-VUILLÈME, A. MCCALLUM und I. A. MACPHERSON, *Tetrahedron* 19 (1963) 2185.



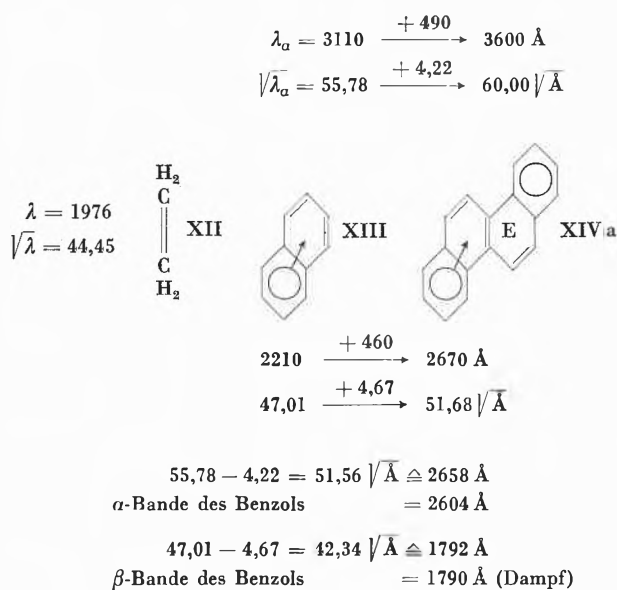
Daraus folgt, daß in einem Kohlenwasserstoff mit drei verschmolzenen Acensystemen nur zwei Äste konjugiert sein können. Der dritte Ast muß von der Konjugation ausgeschlossen sein, zumindestens für die Dauer der Lichtabsorption¹⁵. Wenn also der dritte Ast in einem System, das sich vom Triphenylen ableitet, von der Konjugation ausgeschlossen ist, so kann man bei der asymmetrischen Anellierung jeweils den dritten Ast abschneiden, ohne daß dadurch etwas Wesentliches geändert wird. In anderen Worten: Der asymmetrische Anellierungseffekt muß auch auftreten, wenn man statt Diphenylkomplexen Styrolkomplexe annelliert. Das Anfügen eines Styrolkomplexes an das Benzol (I) liefert das Phenanthren (II) unter einer gleichzeitig starken Rotverschiebung der β -Bande. Die zweite Anellierung eines Styrolkomplexes unter Bildung von Dibenzanthracen (III) oder Picen (IV) bewirkt eine geringere Verschiebung. Wie aus dem Formelschema ersichtlich, ergibt die Subtraktionsregel in beiden Fällen die β -Bande des Naphthalins. Es ist also gleichgültig, ob man Styrol- oder Diphenylkomplexe annelliert. Das läßt sich auch ausgehend vom Naphthalin (V) zeigen. Die erste Anellierung zu VI ist von einer großen Verschiebung begleitet, während die zweite Anellierung zu den Kohlenwasserstoffen VII oder VIII viel geringere Effekte zeigt. Die Subtraktionsregel ergibt hier die β -Bande des Anthracens (siehe Formelschema).



¹⁵ E. CLAR, A. MCCALLUM und R. A. ROBERTSON, *Tetrahedron* 18 (1962) 147.

Dasselbe läßt sich beim Übergang vom Anthracen (IX) zum Benzotetracen (X) und zum Dibenzpentacen (XI) zeigen. Das aromatische System des Anthracens (XI) wird auch hier nur zum System des Tetracens erweitert.

Die asymmetrische Anellierung von Styrolkomplexen läßt sich auf den extremen Fall des Äthylens anwenden. Dabei ist es unwesentlich, ob sich die Absorptionsbanden des Äthylens mit denen der Aromaten vergleichen lassen, da ja nur die Differenz zwischen den beiden letzten Gliedern der Anellierungsreihe verwendet wird. Die Verschmelzung eines Styrolkomplexes mit Äthylen (XII) ergibt Naphthalin (XIII) und die zweite Chrysen (XIV a bzw. XIV b). Wendet man auch hier die Subtraktionsregel an, so erhält man sowohl α - als auch β -Banden des Benzols mit bemerkenswerter Genauigkeit, wie das Formelschema anzeigt. Der Wert des Verfahrens zeigt sich darin, daß man weder Äthylen noch Benzol zu kennen braucht, um allein aus dem Absorptionsspektrum von Naphthalin und Chrysen das Spektrum des Benzols zu erhalten¹⁶.



Die Unterteilung des aromatischen Sextetts in Elektronenpaare

Kombiniert man die Ergebnisse der verschiedenen asymmetrischen Anellierungen, so kommt man zu folgender Verteilung der Elektronenpaare im aromatischen Sextett¹⁷, wie sie in Formel I dargestellt ist. Das Elektronenpaar, das von Ring zu Ring wandern kann, muß auf dem höchsten Niveau sein. Dieses läßt sich unabhängig von quantenmechanischen Rechnungen durch die Anellierungsreihen beschreiben: $\frac{16R}{D^2}$, worin

R = Rydberg-Konstante und D eine Ordnungszahl ist. Diese ergibt sich aus der Zahl der Ringe + 5. Die p -Banden werden durch die Gleichung

$$\nu_p = \frac{16R}{D^2}$$

dargestellt. Das nächste Elektronenpaar ist innerhalb des Ringes delokalisiert. Durch die Anregung eines solchen Elektrons entstehen die α -Banden nach

$$\nu_\alpha = \frac{20R}{K^2}$$

Darin ist R = Rydberg-Konstante, und die Ordnungszahl K leitet sich ab nach

$$\frac{\text{Zahl der Ringe} + 14}{2}$$

Das Elektronenpaar auf dem tiefsten Niveau gehört einer Doppelbindung an. Diese ist im Benzol nicht fixiert und im Naphthalin in der Beweglichkeit eingeschränkt insofern, als die Stellungen 1,2 und 3,4 bevorzugt Doppelbindungscharakter erhalten. Im Phenanthren ist die Doppelbindung schließlich in den 9,10-Stellungen lokalisiert. Von ihr leiten sich die β -Banden ab nach:

$$\nu_\beta = \frac{27R}{K^2}$$

Die Ordnungszahlen K und D lassen sich ineinander überführen durch die Gleichung:

$$K = \frac{D + 9}{2}$$

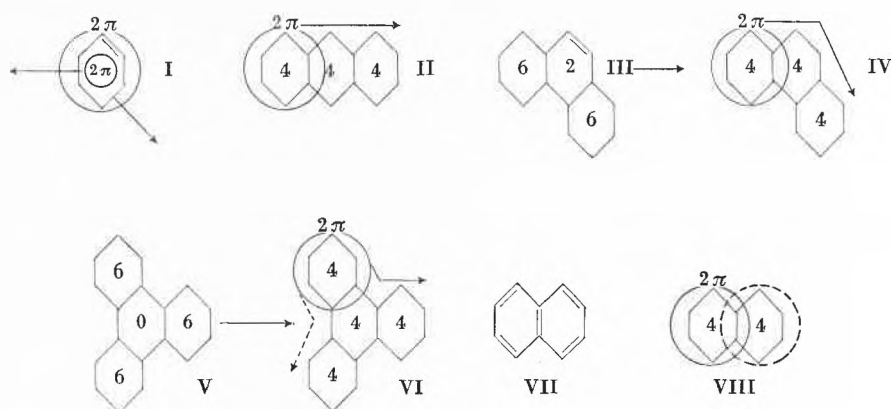
Nach dieser Anordnung läßt sich die Elektronenverteilung im Anthracen nach Formel II darstellen. Danach sind in jedem Ring 4 Elektronen lokalisiert, während ein Elektronenpaar über alle 3 Ringe hinwegwandern kann.

Setzt man Phenanthren aus 2 Phenylgruppen und einer Doppelbindung zusammen (III), so enthalten die beiden externen Ringe je 6 und der mittlere Kern 2 π -Elektronen. Es findet ein Ausgleich in der Weise statt, daß 2 Elektronen auf ein niederes Niveau in den Mittelkern übergehen. Die Elektronenverteilung nach Formel IV wird dann ganz ähnlich wie im Anthracen (II). In beiden Fällen laufen 2 Elektronen über 3 Ringe mit je 4 lokalisierten Elektronen.

Triphenylen setzt sich, wie der Name sagt, aus 3 Phenylenkomplexen mit je 6 π -Elektronen zusammen (V). Danach ist der Mittelring leer. Wird dieser durch je 2 Elektronen von zwei externen Ringen aufgefüllt, so erhält dann jeder Ring 4 lokalisierte Elektronen, und es verbleiben 2 Elektronen, die über das System wandern können. Sie können aber nur über 2 Äste des Sy-

¹⁶ E. CLAR, *Tetrahedron* 9 (1960) 202.

¹⁷ E. CLAR, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I, Academic Press und Springer-Verlag, 1964, S. 83.

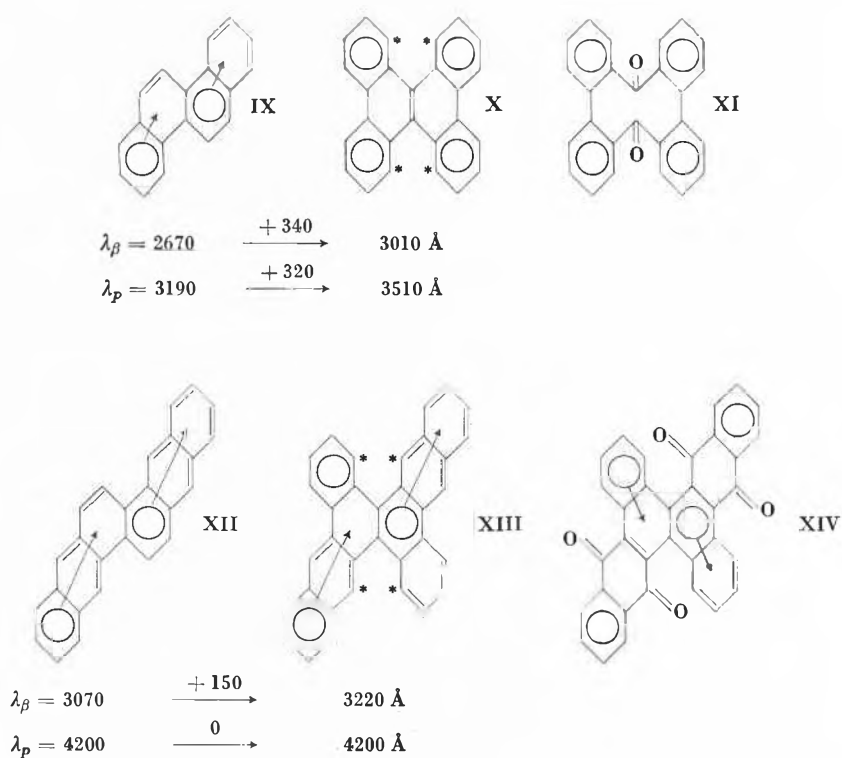


	Benzol	Naphthalin	Anthracen	Tetracen	Pentacen	
Molekulare Suszeptibilität $-\chi_M$	55,6	92,2	130,3	168,0	205,4	$\times 10^{-6}$
Anisotropie ΔK	54	106	162	217	272	$\times 10^{-6}$
$\sqrt{r^2}$	1,44	1,57	1,65	1,69	1,71	Å

stems gleichzeitig laufen. Es kann also nur zwischen 2 Ästen aromatische Konjugation hergestellt werden, wie dies bereits in dem vorletzten Kapitel über die homonucleare asymmetrische Anellierung experimentell festgestellt wurde und wie die Formeln I und VI durch die Pfeile zeigen.

Die beschränkte Beweglichkeit der π -Elektronen kommt sehr deutlich durch die magnetischen Anisotropiemessungen heraus¹⁸.

¹⁸ H. AKAMATU und Y. MATSUNAGA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 364, 29 (1956) 800.



Es zeigt sich daraus, daß der durchschnittliche π -Elektronenradius $\sqrt{r^2}$ bedeutend geringer ist, als man bei elliptischen Orbitals, die über das ganze Acensystem reichen, erwarten sollte. Das Ergebnis stimmt aber sehr gut mit der Formulierung der Acene nach Formel II überein.

Es ist offensichtlich, daß sich diese Formel nicht mit einer Formulierung von fixierten Doppelbindungen zwischen 2 Ringen vereinbaren läßt, wie z.B. in der ERLNMEYERSchen Naphthalinformel VII. Diese muß jetzt durch die Formel VIII ersetzt werden, in der das Elektronenpaar auf dem obersten Niveau abwechselnd jedem der beiden Ringe angehört.

Zwischen 2 Ringen fixierte Doppelbindungen sind eine sehr seltene Erscheinung. Man muß eine solche fixierte Doppelbindung beim 1,2-7,8-Dibenzchrysen (X) annehmen. Während keine Reaktion bekannt ist, in der die Kohlenstoffatome zwischen den beiden Ringen im Naphthalin teilnehmen, wird Dibenzchrysen (X) durch Chromsäure in Eisessig in einzigartiger Weise zu dem

Diketon XI oxydiert. Dibenzchrysen leitet sich vom Chrysen (IX), begleitet von einem Annellierungseffekt von + 340 Å, ab. Darin steckt aber auch die Verschiebung, die durch die «overcrowded» C-Atome, die durch die Sterne gekennzeichnet sind, hervorgerufen wird. Der wahre Annellierungseffekt wird ungefähr dem Übergang vom Phenanthren zum Chrysen entsprechen.

Dagegen ist der Annellierungseffekt beim Übergang vom Anthracenoanthracen (XII) zum Tetraphenotetraphen (XIII) nur gering und kann durch die «overcrowded»-Stellungen allein bewirkt werden. Demnach sollte das Tetraphenotetraphen (XIII) keine fixierte Doppelbindung im Zentrum haben. Dementsprechend liefert es auch bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das Dichinon (XIV) und kein benzologes Diketon, abgeleitet von Formel XI. Fixierte Doppelbindungen zwischen 2 Ringen sind demnach eine sehr seltene Erscheinung, die vorläufig noch auf das Dibenzochrysen (X) beschränkt bleibt¹⁹.

¹⁹ E. CLAR und J. STEPHEN, *Tetrahedron* 20 (1964) 2107.

Biologisch abbaubare Tenside, ein aktiver Beitrag zum Gewässerschutz*

Von Dr. B. MARTI

Shell Switzerland, Zürich

Biologisch abbaubare Tenside sind nicht neu, denn bekanntlich wurden lange vor der Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat Tenside verwendet, welche biologisch abbaubar sind. Unter biologisch abbaubaren anionaktiven Tensiden seien im folgenden der Einfachheit halber solche verstanden, die der deutschen Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 1. Dezember 1962 genügen. Forschungen auf dem Gebiet der Tenside wurden bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts, aber erst in den Jahren des Zweiten Weltkrieges mit größter Intensität betrieben, und zwar in jenen Ländern, in welchen infolge Mangels an natürlichen Fetten auch ein entsprechender Mangel an Seifenprodukten auftrat. Vor allem in Deutschland wurde eine ganze Reihe solcher Produkte entwickelt und untersucht. Ungefähr um die selbe Zeit stellte Shell in England als Resultat holländischer Forschungsarbeit sekundäres Alkylsulfat her, welches seit mehr als zehn Jahren unter der Bezeichnung «Teepol»¹⁰ allgemein bekannt ist. Dieses Tensid ist ein geradkettiger Kohlenwasserstoff, welcher als hydrophile Gruppe eine Sulfatgruppe in Sekundärstellung aufweist. Speziell nach dem Zweiten Weltkrieg wurde in Holland eine sehr große Menge «Teepol»¹⁰ verkauft. In der

Folge erkundigten sich die holländischen Behörden bei Shell nach den Auswirkungen, welche die Verwendung großer Mengen dieses Produktes auf den Betrieb der Kläranlagen und die Reinheit des Wassers haben könnte. Auf diese Anfrage hin wurde diesem Problem in den Shell-Laboratorien in Amsterdam eine große Aufmerksamkeit geschenkt und eine ganze Reihe von Fragen, welche mit ihm zusammenhängen, eingehendst untersucht. Eine der weitaus bedeutendsten Folgen dieser Untersuchung war die Entwicklung einer Methode, welche die Ermittlung der biologischen Abbaubarkeit von anionaktiven Tensiden erlaubte. Die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von «Teepol»¹⁰ zeigte, daß dieses Produkt von den in den Kläranlagen normalerweise vorhandenen Bakterien sehr rasch abgebaut wurde und somit zu keiner Verunreinigung des Wassers Anlaß gab. Ein bedeutender Schritt auf dem Gebiet der Entwicklung der Tenside wurde nach Ende des Zweiten Weltkrieges mit der Verwendung von Tetrapropylenbenzolsulfonat als Rohstoff für Waschmittel getan. Damit erhielten die Waschmittelhersteller erstmals einen Rohstoff, der ihnen die Herstellung von Waschpulver erlaubte, welche den Waschpulvern auf Seifenbasis für die Haushaltwäsche preislich absolut konkurrenzfähig waren. Zur gleichen Zeit wurde die Eignung der Tripolyphosphate als Builders für Grobwaschmittel erkannt. Waschpulver, auf Basis dieser beiden Waschrohstoffe,

* Nach einem Vortrag, gehalten anlässlich der Tagung der SEPAWA, Sektion Schweiz, vom 7. März 1964 in Zürich.