

168. Erich Clar und Winfried Willicks: Aromatische Kohlenwasserstoffe, LXIX. Mitteil.: 7.8;15.16-Dibenzterrylen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Glasgow, Schottland]
(Eingegangen am 7. April 1955)

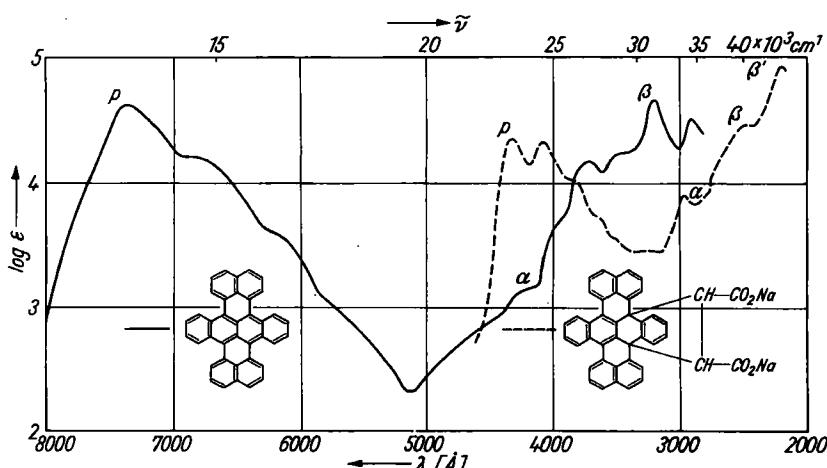
Der grüne Kohlenwasserstoff Dibenzterrylen III wird, vom Tetracenchinon I ausgehend, synthetisiert und sein Absorptionsspektrum mit denen anderer Benzoderivate des Terphenyls und Terrylens verglichen.

Tetracenchinon (I) reagiert leicht und in vorzüglichen Ausbeuten mit Lithiumnaphthal unter Bildung des farblosen Diols II. Wird dieses einer kurzen Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze unterworfen, so erhält man das tiefgrüne Dibenzterrylen III, das sich durch Chromatographie und Sublimation reinigen lässt.

Nach den Erfahrungen beim Ringschluß vom 9.10-Dioxy-9.10-dinaphthyl-(1)-9.10-dihydro-anthracen zum 7.8-Benzterrylen¹⁾, der nur nach einer Richtung erfolgt, kann auch bei der Darstellung des Dibenzterrylen III die Bildung eines isomeren Kohlenwasserstoffes ausgeschlossen werden.

Als Nebenprodukt wird noch ein blauer Kohlenwasserstoff mit Absorptionsbanden bei 6480, 5890 und 5500 Å erhalten, der seinem Spektrum nach eine große Verwandtschaft zum 7.8-Benzterrylen¹⁾ zeigt und wahrscheinlich die Konstitution IV hat.

Das tiefgrüne Dibenzterrylen III (Absorptionsspektrum s. Abbild. 1) gibt grüne Lösungen, die im Vergleich zu Lösungen anderer reaktiver Kohlen-



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des 7.8;15.16-Dibenzterrylen in Benzol – Maxima in Å mit $\log \epsilon$ in Klammern: p , 7375 (4.62), 6800 (4.20), 6100 (3.58); α , 4250 (3.12), 3960 (3.60), 3725 (4.16), 3460 (4.22); β , 3200 (4.66), 2875 (4.50)

Absorptionsspektrum des Dinatriumsalzes des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes V in Alkohol: p , 4300 (4.36), 4050 (4.32), 3800 (4.00), 3620 (3.70); α , 2960 (3.90); β , 2460 (4.48); β' , 2200 (4.94)

¹⁾ E. Clar u. W. Kelly, J. chem. Soc. [London] 1954, 1108.

wasserstoffe verhältnismäßig schwer photooxydabel sind. Sie werden jedoch leicht durch Maleinsäure-anhydrid entfärbt, wobei das gelbe Addukt V entsteht, das sich, seinem Absorptionsspektrum nach (Abbild. 1), durch dreifache Anellierung vom Terphenyl ableitet.

Interessant ist ein Vergleich in der Anellierung von III zum Terphenyl, wie er in Abbild. 2 dargestellt ist. Der Übergang von Terphenyl, Ordnungszahl 6,

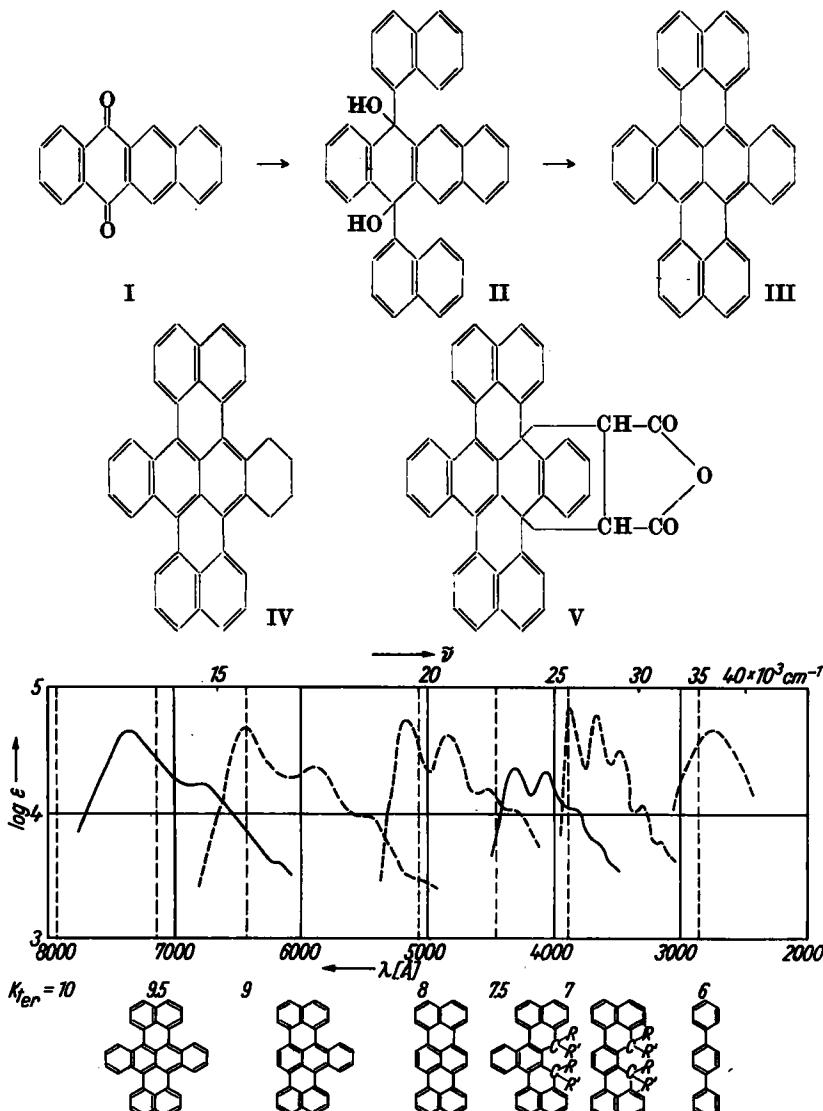


Abbildung 2. Gegenüberstellung der *p*-Banden und der dazugehörigen Ordnungszahlen K_{ter} von Terphenyl und Terrylenen und ihren Benzologen. Die gestrichelten Linien bezeichnen die berechneten Wellenlängen nach $\lambda = \frac{K_{\text{ter}}^2}{R_{\text{ter}}}$, worin die Konstante $R_{\text{ter}} = 1260000 \text{ cm}^{-1}$ ist

zum Dibenzterphenylderivat verlangt für die Zunahme der Ordnungszahl auf 7 zwei Ringe. Ein weiterer Zuwachs um einen Ring zu erhöht die Ordnungszahl um eine knappe halbe Einheit auf $7\frac{1}{2}$. Bei symmetrischer Anordnung der Ringe im Terrylen wird die Ordnungszahl 8 erreicht. Bemerkenswert ist der Zuwachs um eine ganze Einheit beim Übergang zum 7,8-Benzterrylen mit der Ordnungszahl 9. Der Anellierungseffekt vermindert sich wieder beim Übergang zum Dibenzterrylen, dessen Ordnungszahl zwischen $9\frac{1}{2}$ und 10 liegt. Man ersieht aus diesem Fall, daß abwechselnd unsymmetrische und symmetrische Anellierungen die Verhältnisse etwas unübersichtlicher gestalten als bei den einfacheren Perylenen und ihren Benzologen²⁾. Die Verschiebungen sind aber immer noch der Richtung und Größenordnung nach in Übereinstimmung mit den Voraussagen des Anellierungsprinzips.

Der eine von uns (W. W.) ist dem British Council, London, für ein Stipendium zu Dank verpflichtet, das ihm ermöglichte, diese Arbeit am Chemischen Institut der Universität Glasgow, Schottland, durchzuführen.

Beschreibung der Versuche

(Mikroanalysen von Hrn. J. M. Cameron und Fr. M. W. Christie)

5.12-Dinaphthyl-(1)-5.12-dihydro-tetracen-diol-(5.12) (II): Zu einer Lösung von Lithium-naphthyl, bereitet aus 16.56 g 1-Brom-naphthalin und 1.4 g Lithium, in Benzol werden unter mechanischem Röhren 5.16 g feinst gepulvertes Tetracen-chinon zugegeben. Nachdem die unter Aufsieden verlaufende Hauptreaktion beendet ist, wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das braunrote Reaktionsprodukt wird durch verd. Essigsäure und Eis zerlegt und das ausgefallene Kristallisat abgesaugt. Dieses wird wiederholt mit heißem Benzol gewaschen und hat dann einen Schmelzpunkt von 236 bis 239°. Ausb. 8 g (80% d.Th.). Aus Xylol erhält man farblose Nadeln, die bei 242° (Zers., evak. Kap.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe lösen.
 $C_{38}H_{26}O_2$ (514.6) Ber. C 88.69 H 5.09 Gef. C 88.85 H 5.46

7.8;15.16-Dibenzterrylen (III): In eine Schmelze von 10 g Natriumchlorid und 50 g Aluminiumchlorid bringt man bei 120° unter Röhren 5 g des obigen Diols ein. Die zunächst tiefgrüne Schmelze schlägt alsbald nach Tiefblauviolett um. Nach 10 Min. wird in verd. Salzsäure gegossen, aufgekocht, abgesaugt, zuerst mit heißem Wasser und schließlich mit verd. Ammoniak gewaschen. Man erhält 2 g eines tiefgrünen Rohproduktes, das beim Sublimieren i. Vak. von 10^{-4} Torr im Kohlendioxyd-Strom 500 mg tiefgrüne Nadeln ergibt. Diese werden in Xylol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Der blaue Vorlauf liefert beim Konzentrieren eine kleine Menge blauer Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure blau lösen und Absorptionsbanden bei 6480, 5890 und 5500 Å zeigen. Diese sind vermutlich das Tetrahydro-dibenzterrylen (IV). Die erhaltene Menge reichte zu näheren Untersuchungen nicht aus. Nach diesem Vorlauf kommt das Dibenzterrylen aus dem Chromatogramm, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Xylol und wiederholtem Sublimieren 350 mg tiefgrüne Nadeln vom Schmp. 460° (evak. Kap.) ergibt. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs sind grün mit roter Fluorescenz. In konz. Schwefelsäure löst es sich blau mit roter Fluorescenz.

$C_{38}H_{20}$ (476.5) Ber. C 95.77 H 4.23 Gef. C 95.50 H 4.20

Maleinsäure-anhydrid-Addukt (V): 50 mg Dibenzterrylen und 50 mg Maleinsäure-anhydrid werden in 20 ccm Xylol 15 Min. gekocht. Die grüne Farbe der Lösung schlägt nach Gelb um. Beim Erkalten kristallisiert das Addukt in gelben Nadeln aus, die oberhalb von 250° wieder in Kohlenwasserstoff und Maleinsäure-anhydrid zerfallen. Das Addukt löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz.

$C_{42}H_{22}O_3$ (574.6) Ber. C 87.79 H 3.85 Gef. C 87.92 H 4.58

²⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. 1952, S. 30 (Springer Verlag, Berlin).