

**Synthese höherkondensierter Ringsysteme
durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle
unter Verknüpfung und Ringschluß.**

X. Mitteilung: Über das vermeintliche Dibrom-terrylen und
das Terrylen *E. Clars*.

Von

A. Zinke, H. Nußmüller und R. Ott.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1955.)

Mit 3 Abbildungen.

Es wird gezeigt, daß dem *Clarschen* „Terrylen“ eine andere
Struktur zukommen dürfte und sein „Dibromterrylen“ ein KW,
vermutlich das Quaterrylen ist.

In einer Mitteilung, betitelt: „Das Kondensationsprinzip, ein einfaches
neues Prinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe“, beschreibt
*E. Clar*¹ u. a. auch zwei als Terrylen bzw. Quaterrylen benannte Verbindungen,
denen er die Formeln I bzw. II zuordnet. Bei seinen theoretischen Erörte-
rungen über das Kondensationsprinzip stützt er sich unter anderem auch
auf die Ergebnisse von Absorptionsmessungen dieser beiden Verbindungen
und findet für die „Absorptionen der ersten Banden“ Werte, die mit den
von ihm auf Grund seiner Theorie berechneten gut übereinstimmen. Vor
kurzem konnten wir nun zeigen², daß das Quaterrylen nicht ein Kohlenwasser-
stoff der Formel II, sondern vielmehr das schon lange bekannte Periflanthen III
ist. In dieser Mitteilung soll nun gezeigt werden, daß auch die von *Clar*
angenommene Struktur seines Terrylens durchaus nicht gesichert ist und
sein Dibromterrylen überhaupt kein Halogen enthält. Durch diesen Nachweis
erfährt die von *Clar* aufgestellte Reihe der „Rylene“ eine erhebliche Ver-
minderung.

¹ Chem. Ber. **81**, 52 (1948).

² A. Zinke, L. Pack und R. Ott, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

Clar stellt das Terrylen aus Perylen und 1-Brom-naphthalin in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze dar und bezeichnet diese Reaktion als eine „einfache, durchsichtige Synthese“ des Kohlenwasserstoffes I. Bei dieser Darstellung soll nach *Clar* als Nebenprodukt ein Dibrom-terrylen (dunkelviolette, glänzende Blättchen, Schmp. 447 bis 450°) auftreten, das eine charakteristische Absorptionsbande bei 5600 Å aufweisen soll. Er vermutet sogar, obwohl er den Nachweis des Broms schuldig bleibt, auf Grund der geringen Löslichkeit und des hohen Schmp. dieser Substanz, daß sie das symmetrische 3,11-Dibrom-Derivat des Terrylens sei. Das Terrylen beschreibt *Clar* als braune, bei 384 bis 386° schmelzende Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure violett lösen.

Wir haben nach *Clar* Perylen mit 1-Bromnaphthalin umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach seinen Angaben aufgearbeitet. Tatsächlich konnten wir zunächst eine Substanz erhalten, die in ihren Eigenschaften dem „Dibrom-terrylen“ *Clars* entspricht. Entgegen den Angaben *Clars* enthält sie jedoch, wie wir sowohl auf einfacherem Wege (Beilstein-Probe), wie auch durch quantitative Bestimmung feststellen konnten, kein Halogen. Die Elementaranalyse zeigt, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt. Aus den mit Hilfe eines Zeißschen Handspektroskops mit Reagensglas-Kondensator ermittelten Absorptionsmaxima kann angenommen werden, daß es sich um ein Gemisch der von *Clar* beschriebenen Verbindungen „Dibrom-terrylen“ und „Terrylen“ handelt. Es löst sich in konz. Schwefelsäure blau (die Lösung gibt mit Wasser violette Flocken), in Xylol rosa mit violettem Stich und grüner Fluoreszenz.

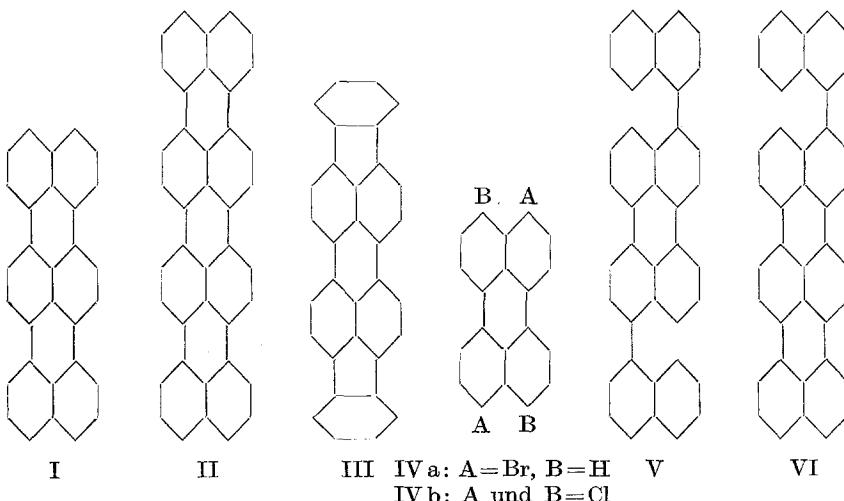
Da demnach das *Clarsche* „Dibrom-terrylen“ kein Brom enthält, hielten wir es nicht für nötig, zur Reindarstellung des Terrylens das sublimierte Produkt in Xylollösung mit Natrium bis zum Verschwinden der Bande des „Bromderivates“ zu kochen, wie es *Clar* tut. Ein Versuch zeigte übrigens, daß selbst stundenlanges Kochen (auch verdünnter Lösungen) mit Natrium keine sichtbare Veränderung bewirkt. Deshalb schlugen wir zur Auftrennung des Rohproduktes den Weg des Chromatographierens von Lösungen in Nitrobenzol bzw. Xylol an Aluminiumoxydsäulen, stand. n. *Brockmann*, Akt. St. I (Riedel de Haën) ein. Auf diesem, wegen der geringen Trennschärfe zwar langwierigen und mühsamen Weg gelang es, 3 Kohlenwasserstoffe rein darzustellen. Nebenstehende Tabelle 1 enthält einige charakteristische Daten dieser Verbindungen.

Ihren Eigenschaften und ihren Absorptionsmaxima im Sichtbaren nach könnten der Kohlenwasserstoff 3 das „Dibrom-terrylen“, die Verbindung 2 das „Terrylen“ *Clars* sein. Unsere Produkte haben allerdings wesentlich höhere Schmp. als *Clar* angibt, sind demnach jedenfalls reiner. Die Analysendaten des Kohlenwasserstoffs 3 stimmen auf eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{40}H_{26}$, die auch dem Quaterrylen zukommt.

Tabelle 1.

	Kristalle	Farbe	Lösungsfarbe in H_2SO_4	Fällung mit H_3O	Schmp. (unkorr.)
KW 1	Nadelbüschel	purpurrot	blaustichig, violett	violette Flocken	302°
KW 2	kleine Kristall- drusen bzw. Plättchen	braunrot	blaustichig, violett	braunrote Flocken	440—442°
KW 3	Plättchen	dunkel- violett	blau, in dünnen Schichten schwach grünstichig	violette Flocken	schmilzt bis 470° nicht

Um zu prüfen, ob tatsächlich ein Kohlenwasserstoff II vorliegt, setzten wir das 3,9-Dibromperylene IV a und das 3,4,9,10-Tetrachlorperylene IV b in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze mit Naphthalin um. Unter der Voraussetzung, daß hierbei die peri-Stellen des Naphthalins mit den Halogenen der Verbindungen IV in Reaktion treten, war bei diesen Synthesen die Bildung von II zu erwarten. Tatsächlich entstand



bei beiden Versuchen praktisch nur der Kohlenwasserstoff 3, wodurch die Annahme, daß ihm die Formel II zukommt, gestützt wird. Auch bildet sich der gleiche Kohlenwasserstoff neben anderen Produkten in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze des Perylens selbst. Die C-Werte der Elementaranalysen der beiden anderen Kohlenwasserstoffe liegen etwas tiefer, die H-Werte etwas höher als die entsprechenden

beim Kohlenwasserstoff 3. Vielleicht sind diese Verbindungen Dinaphthylperylene vom Typ V oder halbgeschlossene Verbindungen von der Art VI. Das derzeit vorliegende experimentelle Material reicht zu einer Entscheidung noch nicht aus und müßte durch eindeutig verlaufende Synthesen ergänzt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen neuerdings, daß Reaktionen der im Titel erwähnten Art beim Perylen verhältnismäßig leicht eintreten. So bildet sich der violette Kohlenwasserstoff 3 auch aus Perylen und Naphthalin in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze.

Bei fast allen beschriebenen Reaktionen entstehen jedoch keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische, deren Auftrennung große Schwierigkeiten bereitet. Deshalb sind auch die Ausbeuten an reinen Verbindungen sehr gering.

Wenn nun auf Grund einer so wenig einheitlich verlaufenden Bildungsreaktion auf eine bestimmte Struktur geschlossen wird, kann diese wohl nicht als gesichert gelten. Theorien, die von derartigen kaum begründeten Strukturaussagen ausgehen, wie jene über das „Kondensationsprinzip“ von *E. Clar*, ermangeln daher einer ausreichenden Basis.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *R. Kretz* und *H. Biemann*.

Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze von Perylen und 1-Bromnaphthalin.

a) Nach *E. Clar*: 2 g Perylen wurden mit 1,6 g 1-Bromnaphthalin in einer Mischung von 12 g Aluminiumchlorid und 2,4 g Natriumchlorid 15 Min. bei 130° verbacken. Die Aufarbeitung erfolgte nach den zitierten Angaben¹. Durch Sublimieren des Xylolauszuges und Umkristallisieren des Sublimats aus Xylol und dann mehrmals aus Nitrobenzol wurde das *Clarsche „Dibromterrylen“* erhalten. Die *Beilstein*-Probe und die quantitative Mikrobestimmung des Halogens fielen negativ aus.

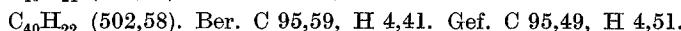
Gef. C 95,92, H 4,53.

Diese offenbar mit dem *Clarschen „Dibromterrylen“* identische Substanz ist ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem sich durch Chromatographieren auf dem unten beschriebenen Weg die Kohlenwasserstoffe 2 und 3 gewinnen lassen.

b) *Aufarbeitung durch Chromatographieren*: Die Hälfte des Rohproduktes (6,4 g) eines Ansatzes nach a) mit 4 g Perylen wurde 3mal mit je 100 ccm siedendem Xylol, die andere Hälfte mit 900 ccm siedendem Nitrobenzol ausgezogen und jede der Lösungen durch Säulen von Aluminiumoxyd stand. n. *Brockmann*, Akt. St. I (Riedel de Haen) durchfließen gelassen.

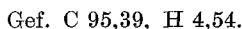
Aus der Xylollösung wurde neben anderen nicht weiter verarbeiteten Zonen eine orangefarbene erhalten, die mit Xylol-Methanol eluiert wurde. Das erhaltene Produkt wurde in Xylollösung neuerlich chromatographiert und die aus der orangefarbenen Zone erhaltene Substanz (KW 1) aus Xylol mehrfach umkristallisiert. Purpurrote Nadelbüschel, Schmp. 300 bis 302°, in Xylol

schwach orangefarben mit schwach gelbgrüner Fluoreszenz löslich (Abs.-Bd. 500 $m\mu$), H_2SO_4 : blaustrichig-violett (555 $m\mu$).

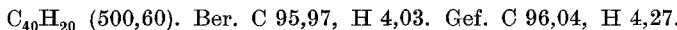


Das Chromatogramm der Nitrobenzollösung zeigt zwei ineinander übergehende Hauptzonen, von denen die eine mehr violetten, die andere mehr roten Farbton aufweist. Sie werden möglichst getrennt mit Nitrobenzol-Methanol eluiert und die erhaltenen Produkte in Nitrobenzollösung mehrfach chromatographiert, bis sich nur mehr je eine Zone ausbildet.

Aus der so erhaltenen orangefarbenen Zone lässt sich eine Substanz (Kohlenwasserstoff 2) gewinnen, die durch mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol in braunroten Kristallchen anfällt. Schmp. 440 bis 442°, in Xylol mit gelber Farbe und fahlgrüner Fluoreszenz löslich (Abs.-Bd. 455, 485, 520 $m\mu$), H_2SO_4 : rein violett mit braungelber Fluoreszenz (Abs.-Bd. 570 $m\mu$).



Das aus der violetten Zone gewonnene Produkt (Kohlenwasserstoff 3) kann durch Sublimieren und Umkristallisieren aus Nitrobenzol in dunkelvioletten Plättchen erhalten werden. Es zeigt bis 470° keinen Schmp., löst sich in konz. H_2SO_4 blau, dünne Schichten zeigen schwachen Grünstich (Abs.-Bd. 615, 680 $m\mu$), in Xylol rein violett mit braungelber Fluoreszenz (Abs.-Bd. 485, 520, 560 $m\mu$).



Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze des 3,9-Dibromperylens mit Naphthalin.

Reaktionsansatz: 0,3 g IVa³, 0,3 g Naphthalin, 1,8 g Aluminiumchlorid und 0,4 g Natriumchlorid; 21 Stdn. bei 130 bis 140°. Aufarbeitung durch Sublimation und Chromatographieren. Die aus der violetten Zone eluierte Substanz ist nach ihren Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff 3 identisch.

Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze des 3,4,9,10-Tetrachlorperylens mit Naphthalin.

Reaktionsansatz: 0,25 g IVb⁴, 0,33 g Naphthalin, 1,5 g Aluminiumchlorid und 0,5 g Natriumchlorid 20 Min. bei 130°. Aus dem Rohprodukt wurde durch Chromatographieren des Nitrobenzolauszuges eine violette Zone erhalten, die bei der Aufarbeitung wieder den Kohlenwasserstoff 3 ergab.

Auf gleichem Wege lässt sich auch aus der Backschmelze von Perylen mit Naphthalin und von Perylen allein der Kohlenwasserstoff 3 gewinnen.

Nachtrag bei der Korrektur: Herr Privatdozent Dr. E. Schauenstein (Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität

³ A. Zinke, F. Linner und O. Wolfbauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 323 (1925). — A. Zinke, K. Funke und N. Lorber, ibid. 60, 577 (1927).

⁴ A. Zinke, A. Pongratz und K. Funke, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 330 (1925).

Graz) hatte die Freundlichkeit, die Absorptionsspektren der drei Kohlenwasserstoffe mit dem lichtelektrischen *Zeiß*-Spektrographen aufzunehmen. Die erhaltenen Kurven sind in den Abb. 1, 2 und 3 wiedergegeben.

Aus den Kurven der Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß der Kohlenwasserstoff 3 dem „Dibromterrylen“, der Kohlenwasserstoff 2 dem „Terrylen“ Clars entsprechen. Die geringen Abweichungen besonders bei ersterem sind darauf zurückzuführen, daß die Clarschen Verbindungen nicht rein waren. Sein „Dibromterrylen“ war, wie die Kurven zeigen, ein Gemisch, bestehend vorwiegend aus dem KW 3 mit KW 2. Der ähnliche Verlauf der Kurven dieser beiden Kohlenwasserstoffe läßt auf eine strukturelle Verwandtschaft schließen.

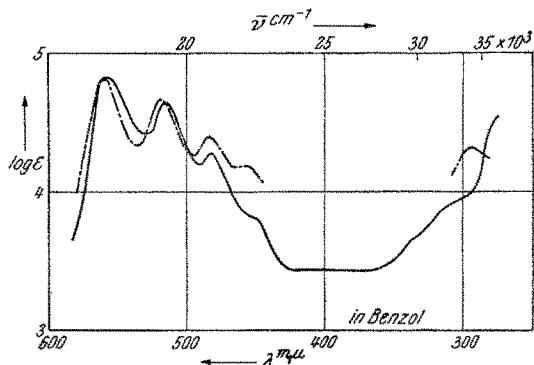


Abb. 1. — KW 3, - - - Clars „Dibromterrylen“.

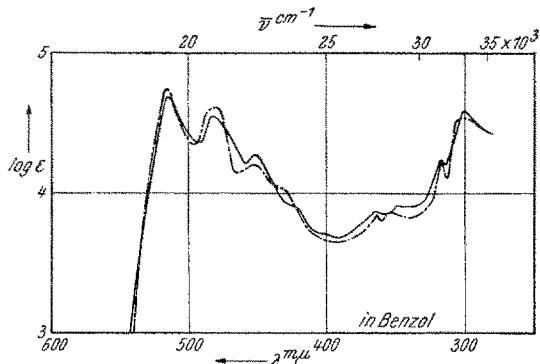


Abb. 2. — KW 2, - - - Clars „Terrylen“.

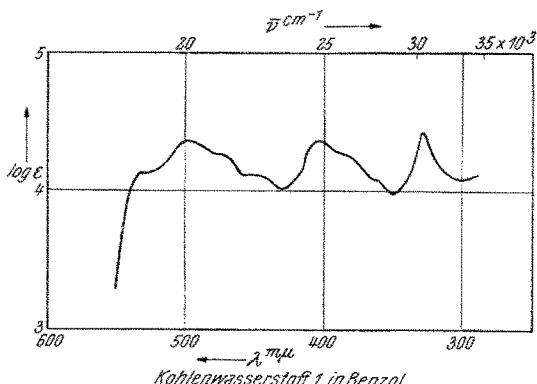


Abb. 3. Kohlenwasserstoff 1 in Benzol.

Einen gänzlich anderen Charakter zeigt die Absorptionskurve des Kohlenwasserstoffes 1 (Abb. 3), über dessen Struktur noch nichts Sichereres ausgesagt werden kann. Vielleicht reagierte bei der Bildung dieser Verbindung das Naphthalin in 1,2-Stellung unter Bildung eines 5-Ringes.