

Über das vermeintliche Quatterrylen E. Clars.

(Kurze Mitteilung.)

Von

A. Zinke, L. Pack und R. Ott.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

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

(Eingelangt am 23. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Durch Einwirkung von 1 Atom Brom auf 1 Mol. Perylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol soll nach *E. Clar*¹ eine peri-Verknüpfung zweier Perylenreste unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes bewirkt werden, dem *E. Clar* auf Grund dieser wohl nicht sehr durchsichtigen Bildungsreaktion kritiklos die Struktur eines Quatterrylens I zuschreibt. Obwohl *Clar* diese Verbindung in seine theoretischen Betrachtungen einbezieht, bringt er für seine Strukturannahme keinen Beweis.

Auf Grund folgender Überlegungen erschien uns die Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Struktur des Quatterrylens I wenig wahrscheinlich. Brom bzw. Chlor wirken auf Perylen immer unter Bildung von 3,9- bzw. 3,10-Dihalogenperylenen² ein; ein Monohalogen substituierendes Produkt konnte bisher nicht erhalten werden. Deshalb ist es wohl wenig wahrscheinlich, daß unter den von *E. Clar* angegebenen Bedingungen unter peri-Verknüpfung zweier Perylenreste ein bromfreies Quatterrylen entsteht. Auch konnten wir vor kurzem zeigen³, daß bei der Umsetzung von Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol bzw. Toluol nicht, wie früher⁴ angenommen wurde, eine Verknüpfung zweier Chrysenreste erfolgt, sondern eine Umsetzung des Chrysens mit Benzol bzw. Toluol stattfindet, bei der sich Dibenzpyrene bilden. Die Verwendung dieser Stoffe als Lösungsmittel für Synthesen, die durch Aluminiumchlorid bewirkt werden, bedingt die Möglichkeit, daß auch sie in Reaktion treten. Deshalb könnte auch bei der Umsetzung von Perylen mit Aluminiumchlorid in Benzol sich letzteres an der Reaktion beteiligen. Nach bis-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 52 (1948).

² *A. Zinke* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 323, 330, 2386 (1925); **60**, 577 (1927); Mh. Chem. **50**, 77 (1928); Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 107 (1941).

³ *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950). — *A. Zinke*, *R. Ott* und *L. Pack*, Mh. Chem. In Druck.

⁴ *B. Schiedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).

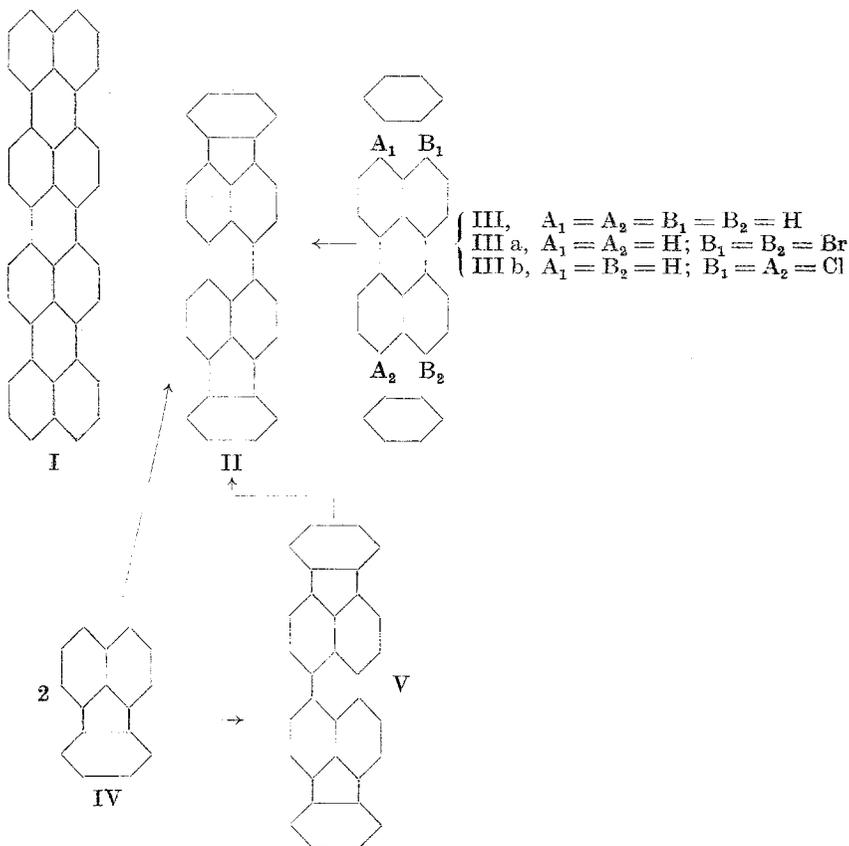
⁵ *A. Zinke* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 323, 330, 799, 2222 (1925); Mh. Chem. **56**, 153 (1930).

herigen Feststellungen⁵ reagiert Perylen bei *Friedel-Crafts*-Reaktionen immer mit den *peri*-Stellen. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes II durch Kondensation von 2 Mol. Benzol mit 1 Mol. Perylen (III) ist demnach durchaus möglich.

Bei Zutreffen dieser Annahme müßte auch durch Umsetzung von 3,10- bzw. 3,9-Dihalogenperylenen mit Aluminiumchlorid in Benzol der Kohlenwasserstoff II darstellbar sein. Tatsächlich erhielten wir bei der Verwendung dieser Ausgangssubstanzen (IIIa bzw. IIIb) das von *Clar* beschriebene halogenfreie Quaterrylen. Demnach kann diesem Kohlenwasserstoff wohl kaum die Strukturformel I zukommen.

Ein Kohlenwasserstoff der Formel II wurde aber schon von *J. v. Braun*⁶ und *G. Manz* auf eindeutigen Wege aus Fluoranthren IV bzw. 4,4'-Difluoranthyl V synthetisiert und als Periflanthen (II) bezeichnet.

Formelübersicht.



⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

Ein von uns nach den Angaben dieser Autoren aus Fluoranthen dargestelltes Periflanthen erwies sich auch in seinen Eigenschaften völlig identisch mit dem Quaterrylen *E. Clars*¹. Beide Kohlenwasserstoffe lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in dünnen Schichten violettstichig blauer Farbe, in siedendem Xylol mit violettroter Farbe und schwacher grünlich-orangegelber Fluoreszenz, in Nitrobenzol gelblichrot. *Clars* Angabe, sein Kohlenwasserstoff löse sich in konz. Schwefelsäure erst grün, dann violett, trifft nur für nicht vollständig gereinigte Präparate zu; das nach *Clar* dargestellte und entsprechend gereinigte Quaterrylen wird von konz. Schwefelsäure, wie schon oben angegeben, auch mit blauer Farbe gelöst. Es schmilzt auch nicht, wie *Clar* mitteilt, bei 483° (unkorr., im evakuierten Röhrchen), vielmehr tritt beim Erhitzen bis etwa 490° keine Verflüssigung ein, die Substanz sublimiert.

Die Identität des Periflanthens von *v. Braun* und *Manz* mit dem Quaterrylen *Clars* ergibt sich auch aus der Gleichheit der sichtbaren Absorptionsspektren von Lösungen der beiden Kohlenwasserstoffe in konz. Schwefelsäure bzw. in Xylol, die wir mit Hilfe des *Zeiss*schen Handspektroskops mit Reagensglaskondensator feststellen konnten.

Experimenteller Teil⁷.

Umsetzung von 3,10-Dibrom- (IIIa) bzw. 3,9-Dichlorperylen(IIIb) in Benzol mit Aluminiumchlorid.

2 g des Dihalogenperylens wurden in 40 ccm Benzol suspendiert, 3 g feingepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zugefügt, das Reaktionsgemisch zunächst $\frac{1}{2}$ Std. bei Zimmertemp. gerührt und dann auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter starker Halogenwasserstoffentwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch über blau und blauviolett fast schwarz. Nach etwa 1stünd. Erhitzen zerlegt man unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure, kocht das Reaktionsprodukt zur Reinigung zunächst mit Alkohol aus und sublimiert i. Vak. der Wasserstrahlpumpe. Das in der Nähe der Heizquelle in kupferroten Plättchen sich niederschlagende Sublimat wird dann aus Nitrobenzol mehrfach umkristallisiert. Leuchtend kupferrote Plättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in dünnen Schichten violettblauer Farbe lösen. Toluol löst nicht, wie *Clar* angibt, orangerot mit stark gelber Fluoreszenz, sondern violettrot mit schwacher Fluoreszenz.

$C_{32}H_{16}$ ⁸ (400,45). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 96,00, H 4,17.

Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Quaterrylen *E. Clars* bzw. dem Periflanthen von *J. v. Braun* und *G. Manz*. Zum Vergleich wurden die Verbindungen nach den Angaben der genannten Autoren^{1, 6} dargestellt.

Auch bei der Herstellung des Quaterrylens aus Perylen nach *E. Clar*¹

⁷ Herr cand. chem. Dipl.-Ing. *H. Nußmüller* wirkte bei der Durchführung der Versuche mit, wofür wir ihm bestens danken.

⁸ Dem Quaterrylen $C_{40}H_{20}$ kommt die gleiche empirische Formel zu, wie dem Periflanthen.

ist es vorteilhaft, das Reaktionsprodukt fraktioniert zu sublimieren. Auf diesem Wege gelingt es, einen flüchtigeren, ziegelroten Anteil abzutrennen, der aus Benzol in mikroskopischen Plättchen kristallisiert und einen unscharfen Schmp. von etwa 314° aufweist. Die Substanz, die offenbar in *Clars* Präparaten noch enthalten war, löst sich in organischen Mitteln gelb mit grüner Fluoreszenz. Wir haben sie vorläufig noch nicht näher untersucht.

Über das vermeintliche 2,3,10,11-Dinaphtopyrylen B. Schiedts.

Kurze Mitteilung zur I. Abhandlung¹ dieses Titels.

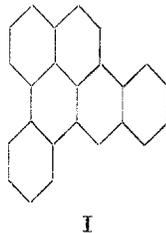
Von
A. Zinke.

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

(Eingelangt am 8. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Der von *B. Schiedt*² durch Umsetzung von Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol dargestellte Kohlenwasserstoff ist, wie wir vor kurzem zeigen konnten¹, kein Perylenabkömmling, sondern ein 1,2,4,5- (-3,4,6,7-) -Dibenzpyren (I). In zwei weiteren, ausführlicheren Mitteilungen³ wird diese Strukturannahme eingehender begründet und das experimentelle Material gebracht.

In der ersten Abhandlung¹ bezeichneten wir das Dibenzpyren I als eine noch nicht beschriebene Verbindung. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu. Ein Kohlenwasserstoff I wurde schon von *E. Clar*⁴ beschrieben; er gewann ihn durch Umsetzen des 1',3',1,9-Naphtanthrens mit Maleinsäureanhydrid und Verschmelzen der dadurch erhaltenen Säure mit Chlorzink und Natriumchlorid. *Clar* scheint allerdings die Verbindung nicht völlig rein in Händen gehabt zu haben. Er beschreibt sie als blaßgelbe Kristalle, die bei 225° (evak. Röhren, unkor.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure erst rot, dann braun lösen. Wir erhielten den Kohlenwasserstoff I auch in Form blaßgelber Nadeln; sie schmelzen jedoch bei 241—242° (unkorr., *Schiedt* 240°), ihre Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst gelblichrot mit schwach grünlichgelber Fluoreszenz, in dünnen Schichten violett, beim Stehen schlägt die Farbe über rotbraun in gelbgrün um.



I

Die Identität des *Clars*chen 1,2,4,5-Dibenzpyrens mit dem von *Schiedt* beschriebenen Kohlenwasserstoff zeigen vor allem die grundsätzlich übereinstimmenden UV-Absorptionskurven, die von *E. Clar*⁴ bzw. von *E. Schauenstein*⁵

¹ A. Zinke und W. Zimmer, Mh. Chem. 81, 783 (1950).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1248 (1938).

³ A. Zinke, W. Zimmer, R. Ott und L. Pack, Mh. Chem. im Druck.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 609 (1943).

⁵ Mh. Chem. im Druck.