

Die Synthesen des Terrylens und Quatterylens und über das vermeintliche Quatterylen von A. Zinke¹

Von

E. Clar, W. Kelly und R. M. Laird²

Aus dem Chemischen Institut der Universität Glasgow, Schottland

Mit 3 Abbildungen

(Eingelangt am 14. März 1956)

Synthesen des Terrylens aus Derivaten des Di-1,4-(1'-naphthyl)-naphthalins und des Quatterylens aus Perylen werden beschrieben. Gleichzeitig wird gezeigt, daß das Zinkesche „Quatterylen“ kein Quatterylen ist. Die Kritik Zinkes an dem bromhaltigen Terrylen wird als unbegründet zurückgewiesen.

In Fortführung einer früheren Arbeit³ wurde eine Synthese des Terrylens V, ausgehend vom 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, durchgeführt. Dieses reagiert, wie bereits berichtet⁴, mit 1-Naphthylmagnesiumbromid nur in den Carbynylen unter Bildung des Diols I. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig läßt sich daraus das 2,3-Dichlor-1,4-di-(1'-naphthyl)-naphthalin II gewinnen. Der Ringschluß zu 7,8-Dichlorterrylen III gelingt leicht in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze unter milden Bedingungen. Als Nebenprodukt wird dabei etwas Perylen und eine geringe Menge eines braungelben Kohlenwasserstoffes mit der 1. Absorptionsbande bei 5160 Å (in Benzol) erhalten.

Wird das Dichlorterrylen III mit Jodwasserstoffsäure und einem geringen Überschuß an rotem Phosphor im Einschmelzrohr reduziert, so erhält man eine Oktahydroverbindung, die ihrem Absorptionsspektrum nach das Picenderivat IV ist (Abb. 2). Daneben werden noch in geringer

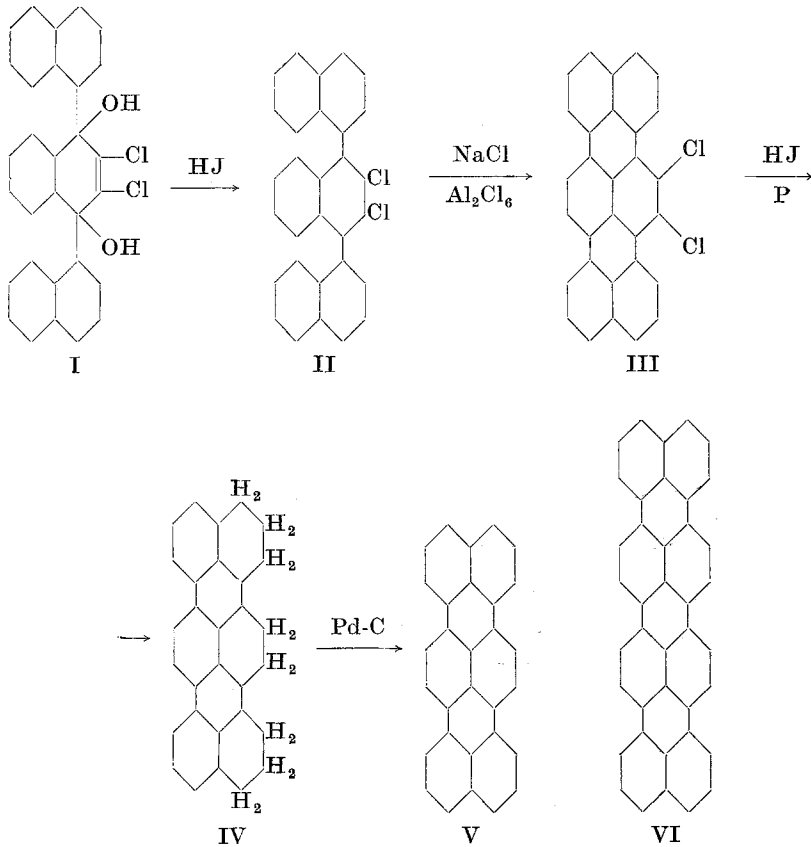
¹ A. Zinke, H. Nußmüller und R. Ott, Mh. Chem. 86, 853 (1955).

² R. M. Laird, Thesis, Glasgow, beendet im Mai 1954.

³ E. Clar, Chem. Ber. 81, 52 (1948).

⁴ E. Clar und J. Engler, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1597 (1931).

Menge weniger hoch hydrierte gelbe Kohlenwasserstoffe und in beträchtlicher Menge ein tieferer Kohlenwasserstoff mit einer Bande bei 5600 Å gewonnen. Das Picenderivat liefert beim Dehydrieren mit Palladiumkohle ebenfalls nur diesen roten Kohlenwasserstoff. Dieser muß, da eine mehrfache Wiederholung der Synthese keinen anderen Kohlenwasserstoff ergab, das Terrylen V sein.



In der früheren Arbeit³ wurde eine bromhaltige Verbindung mit praktisch demselben Absorptionsspektrum erhalten. Da, wie aus Abb. 1 hervorgeht, sich das Dichlorterrylen III in der Lage seiner Absorptionsbanden nur sehr wenig vom Terrylen unterscheidet, muß man bei einem Bromterrylen mit der Möglichkeit einer ähnlichen Erscheinung rechnen. Man ist daher bei der Beurteilung des Terrylengehaltes des aus Perylen und 1-Bromnaphthalin erhaltenen Kondensationsproduktes³ auf den Schmelzpunkt und die Brombestimmung angewiesen.

Wir haben daher das früher in geringer Menge erhaltene Produkt der Halogenbestimmung übergeben⁵. Dabei fiel die *Beilstein*-Probe wieder positiv aus und die *Carius*-Bestimmung ergab 2,91% Brom. Daraus errechnet sich ein Gehalt von 17% Mono- oder 10% Dibromterrylen, die sich im Absorptionsspektrum nicht sicher feststellen lassen, obwohl der Schmp. dieses Präparats bei 447 bis 450° lag, an Stelle von 510 bis 511° (evak. Kapillare, unkorrt.) für reines Terrylen.

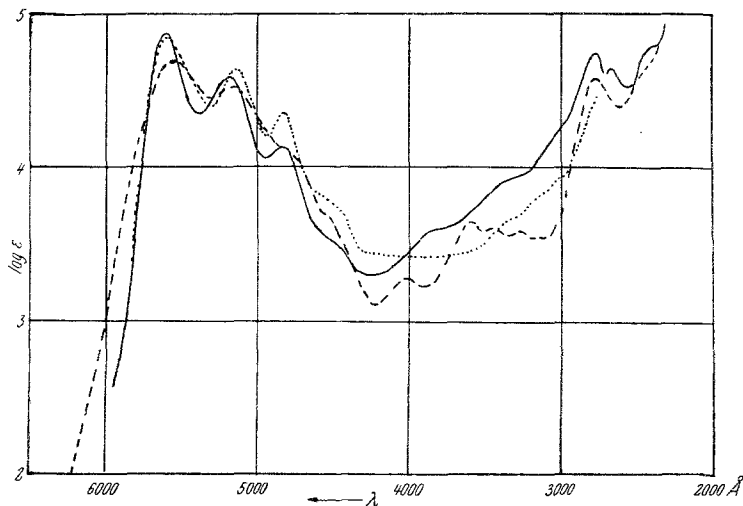


Abb. 1. ——— Absorptionsspektrum des Terrylen in Benzol. Lage der Maxima in Å mit $\log \epsilon$ in Klammer: 5600 (4,90), 5190 (4,60), 4830 (4,14), 2770 (4,74). Ab 2700 in Dioxan: 2650 (4,64), 2444 (4,76). - - - - - Absorptionsspektrum des 7,8-Dichlorterrylen in Benzol: 5560 (4,70), 5170 (4,53), 4020 (3,28), 3620 (3,65), 3460 (3,62), 3280 (3,60), 3130 (3,56); in Dioxan: 2780 (4,57). Absorptionsspektrum des „Quatterrylen“ von *Zinke* nach *A. Zinke* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. 86, 857 (1955). Zahlenangaben werden dort nicht gemacht

A. Zinke bestreitet den Bromgehalt unseres aus Perylen und Bromnaphthalin erhaltenen Kondensationsproduktes, ohne nähere Angaben über den Vergleich seines Produktes mit dem unseren zu machen und hält offenbar eine flüchtige Beobachtung mit dem Handspektroskop für genügend, die wohlbegründeten experimentellen Angaben anderer in Zweifel zu ziehen.

Der Kohlenwasserstoff mit der 1. Bande bei 5600 Å, den *Zinke* nicht durch einen Schmelzpunkt charakterisiert, ist nach dem Spektrum offenbar identisch mit dem oben beschriebenen Terrylen V und kein „Quatterrylen“, wie *Zinke* annimmt. Da kein Vergleich der Schmelzpunkte möglich ist, könnte man nur aus der geringeren Intensität und

⁵ Ausgeführt von dem langgedienten Mikroanalytiker des Institutes, Herrn *J. M. Cameron*.

einigen Abweichungen im Minimum bei 4250 Å schließen, daß das Zinkesche „Quaterrylen“ nicht den Reinheitsgrad unseres Terrylyens erreicht hat.

Der eingangs erwähnte braungelbe Kohlenwasserstoff (1. Bande bei 5160 Å) ist nach Schmp., Mischschmp. und nach dem Absorptionsspektrum identisch mit dem früher aus Perylen und 1-Bromnaphthalin erhaltenen Kohlenwasserstoff des gleichen Absorptionsspektrums. Damit bestand scheinbar ein hinreichender Grund, ihm die Konstitution eines Terrylyens zuzuerteilen, eine Ansicht, die nach der obigen Synthese des Terrylyens aus Dichlorterrylylen nicht mehr haltbar ist. Da bei der letzteren Synthese auch Perylen auftritt, ist vielmehr anzunehmen, daß bei beiden Synthesen der Kohlenwasserstoff (5160 Å) durch eine noch nicht geklärte Kondensation aus Perylen und einem Naphthalinderivat oder Radikal gebildet wird.

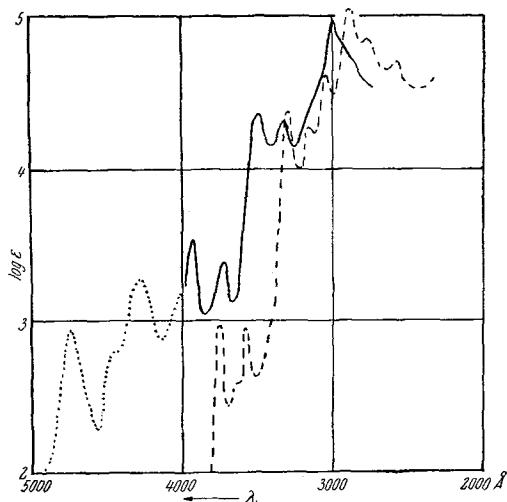


Abb. 2. — Absorptionsspektrum des Oktahydroterrylyens IV in Benzol. Lage der Maxima in Å mit $\log \epsilon$ in Klammer: 3930 (3,52), 3720 (3,40), 3430 (4,36), 3330 (4,30), 2980 (4,96). Nebenprodukt bei der Darstellung des Obigen: 4740 (2,94), 4430 (2,82), 4260 (3,26). - - - - - Absorptionsspektrum des Picens in Chloroform nach W. F. Mayneord und E. M. Roe, Proc. Roy. Soc London, Ser. A 152, 319 (1935)

Die Synthese des Quaterrylyens und das vermeintliche „Quaterrylen“ von A. Zinke¹

In der eingangs erwähnten Arbeit beschreiben Zinke und Mitarbeiter¹ die Kondensation von 3,9-Dibromperylen mit Naphthalin und von 3,4,9,10-Tetrachlorperylen mit Naphthalin und von Perylen allein in der Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze bei 130 bis 140° und bei einer Schmelzdauer von 15 Min. bis 21 Stdn. Es soll in allen Fällen der Kohlenwasserstoff (1. Bande bei 5600 Å) entstehen, dem die Konstitution des Quaterrylyens VI zuerteilt wird.

Der eine von uns (W. K.) hat die Kondensation des Perylyens in der Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze bereits im Frühjahr 1954 als Teil seiner Doktorarbeit studiert. Bei mehreren Versuchen wurden bei 120 bis 150° und einer Dauer von 20 Min. neben 30% unverändertem Perylen nur zwei höher flüchtige Kohlenwasserstoffe erhalten, die verhältnismäßig leicht zu trennen waren. Der leichter sublimierbare, rot-

braune Kohlenwasserstoff, der in einer Ausbeute von nur etwa 4% entsteht, zeigt Absorptionsbanden bei 5270, 4930 und 4610 Å in Benzol (Abb. 3). Der schwerer sublimierbare, dunkelgrün schillernde Kohlenwasserstoff ist selbst in 1-Methylnaphthalin bei Zimmertemperatur fast unlöslich und zeigt darin beim Erwärmen Absorptionsbanden bei 6730 und 6150 Å. Aus siedendem Pyren läßt er sich in schönen Kristallen gewinnen. Der von *Zinke* beschriebene Kohlenwasserstoff (I. Bande bei 5600 Å) konnte nicht isoliert werden.

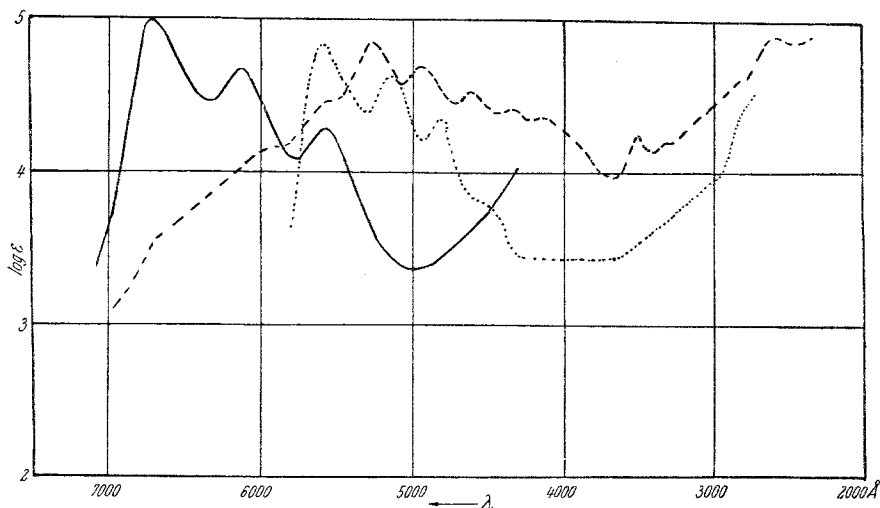


Abb. 3. ——— Absorptionsspektrum des Quaterrylen in 1-Methylnaphthalin bei 150°. Lage der Maxima in Å. Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß: 6700, 6100, 5580. Bei Zimmertemperatur: 6730, 6150, 5630. - - - - - Absorptionsspektrum des Nebenproduktes bei der Darstellung des Quaterrylen in Benzol. Angenommenes Molekulargewicht von $C_{40}H_{20}$: 5270 (4,86), 4930 (4,70), 4610 (4,52), 4360 (4,40), 4130 (4,36), 3510 (4,24), 3330 (4,20); ab 2800 in Dioxan: 2590 (4,88).
..... Absorptionsspektrum des „Quaterrylen“ von *Zinke*

Vor die Frage gestellt, welchen der beiden höheren Kohlenwasserstoffe die Konstitution des Quaterrylen zukommt, muß man dem grünen, sehr schwer flüchtigen und löslichen Hauptprodukt den Vorzug geben. Es wäre nicht zu rechtfertigen, dem braunroten Nebenprodukt die Konstitution eines Quaterrylen zu geben, denn es schmilzt niedriger (bei 467 bis 469° unkor.) als Terrylen (510 bis 511°) und absorbiert auch kurzwelliger (bei 5270 Å) als letzteres (bei 5600 Å). Die ersten p-Banden der Absorptionsspektren von Naphthalin, Perylen, Terrylen und Quaterrylen werden fortlaufend stark nach rot verschoben und liegen in Benzol bei 2870, 4390, 5600 und 6730 Å (letzteres in 1-Methylnaphthalin).

Das Absorptionsspektrum des Quaterrylen in erwärmtem 1-Methylnaphthalin konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nur unter Schwierig-

keiten aufgenommen werden (Abb. 3). Den Intensitäten kommt daher nur qualitativer Charakter zu. In der gleichen Abbildung ist auch die Absorptionskurve des braunroten Nebenproduktes und des „Quaterrylens“ von Zinke wiedergegeben. Ein Zusammenhang zwischen diesen Kurven ist nicht zu erkennen. Die Röntgenstrukturanalyse des Terrylens und Quaterrylens wird gegenwärtig durchgeführt, um die Konstitution des letzteren endgültig festzustellen.

Experimenteller Teil

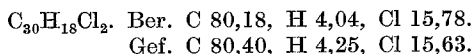
Mikroanalyse von Herrn *J. M. Cameron* und Frl. *M. W. Christie*

1,4-Di-(1'-naphthyl)-1,4-dioxy-2,3-dichlor-1,4-dihydro-naphthalin I Verbesserte Darstellung nach *E. Clar* und *J. Engler*⁴

Zu einer feingepulverten Suspension von 23 g 2,3-Dichlor-naphthochinon⁶ in 200 ccm trock. Benzol läßt man eine aus 126 g 1-Bromnaphthalin und 15 g Magnesium in Äther bereitete Lösung unter Rühren zufließen. Die Suspension wird zuerst grün. Diese Farbe verschwindet wieder, wenn ein Überschuß an *Grignard*-Lösung erreicht ist. Man treibt den Äther zum größten Teil auf dem Wasserbad ab und erhitzt noch etwa 1 Std. Nach dem Zerlegen mit Eis und Salzsäure fällt der größte Teil des Diols als farbloses Pulver aus, das nach dem Absaugen und Waschen mit Benzol und Wasser ein schwach rosa Pulver liefert. Ausbeute etwa 21% d. Th. Ein weiterer Teil des Diols kann aus der Mutterlauge durch längere Dampfdestillation und Anrühren des Rückstandes mit Äther gewonnen werden. Aus Xylol erhält man farblose Prismen, die sich zwischen 250 bis 261^{o7} zersetzen.

2,3-Dichlor-1,4-di-(1'-naphthyl)-naphthalin II

4 g des obigen Diols werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und zum Sieden erhitzt. Man läßt innerhalb von 15 Min. 5 ccm 55%ige Jodwasserstoffsäure zufließen. Nach dem Erkalten fallen 3,2 g sandige Kristalle aus, die nach dem Umlösen aus Xylol farblose Prismen vom Schmp. 310 bis 311^o geben und konz. Schwefelsäure keine Färbung erteilen.



7,8-Dichlorterrylen III

7,5 g des Dichlor-dinaphthyl-naphthalins II werden in eine Schmelze aus 15 g Natriumchlorid und 75 g Aluminiumchlorid bei 110^o eingetragen. Man hält die Schmelze während 5 Min. bei 115^o und gießt sie dann in verd. Salzsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Man extrahiert mit trock. Benzol und chromatographiert an aktivem Aluminiumoxyd. Dabei entstehen drei Zonen. Eine gelbe, orangefarbene und violettrote. Die gelbe Zone gibt beim Eluieren und

⁶ *F. Ullmann* und *M. Ettisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 262 (1921).

⁷ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in evakuierter Kapillare ausgeführt.

Konzentrieren gelbe Kristalle, die sich durch Schmp. und Mischschmp. 274° und durch die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, die schnell von Grün nach Violett umschlägt, als Perylen zu erkennen geben.

$C_{20}H_{12}$. Ber. C 95,20, H 4,80. Gef. C 94,87, H 4,81.

Die orangerote Zone liefert nach dem Konzentrieren des Eluates und Umkristallisieren aus Xylol braungelbe kleine Blättchen, die bei 434 bis 436° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure violett lösen. Der Kohlenwasserstoff mit der 1. Bande bei 5160 Å aus 42. Mittlg.³ läßt sich durch Chromatographieren ebenfalls bis zu diesem Schmp. reinigen und zeigt in allen Eigenschaften einschließlich des Absorptionsspektrums Übereinstimmung mit dem obigen Kohlenwasserstoff. Seine Konstitution ist noch unbestimmt.

Die violettrote Zone ergibt nach dem Eluieren und Konzentrieren der benzolischen Lösung schöne dunkelrote Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 310° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. Das Absorptionsspektrum siehe Abb. 1. Die violettrotten Lösungen zeigen eine stark gelbe Fluoreszenz.

$C_{30}H_{14}Cl_2$ (445,32). Ber. C 80,91, H 3,17, Cl 15,92.
Gef. C 80,67, H 3,40, Cl 16,22.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn an Stelle von II das Diol I für die Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze verwendet wird.

Die obige Chromatographie läßt sich schneller bewerkstelligen, wenn das Rohprodukt zur Entfernung des Perylen zuerst mit kaltem Benzol ausgezogen wird und der Rückstand in heißer Xylollösung an einer auf 120° geheizten Kolonne chromatographiert wird.

Oktahydro-terrylen IV

190 mg Dichlorterrylen, 50 mg roter Phosphor und 3,5 ccm 55%ige Jodwasserstoffsäure werden im Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 210° erhitzt. Es werden 170 mg eines dunklen Produktes erhalten, das mit 160 ccm Benzol ausgezogen wird. Es verbleibt ein Rückstand von 38 mg.

Der Benzolauszug wird an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei zuerst eine farblose Zone beobachtet wird, der schnell eine gelbe Zone folgt, die beim Eluieren 82 mg eines schwach gelben Kristallpulvers ergibt. Das Reduktionsprodukt schmilzt bei 390 bis 393° und löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen gelbgrün, nach Blau umschlagend. Das so gewonnene Oktahydroterrylen enthält nach dem Absorptionsspektrum (Abb. 2) noch eine geringe Menge (etwa 2%) eines weniger weit hydrierten Terrylen, das nach den Banden bei 4740 und 4260 Å ein Abkömmling eines Dibenzpyrens sein könnte.

$C_{30}H_{24}$ (384,49). Ber. C 93,71, H 6,29. Gef. C 93,67, H 6,10.

Eine letzte violett-orange Zone im Chromatogramm ergibt beim Eluieren mit Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol 5 mg Terrylen (siehe unten) in violett schimmernden Blättchen.

Die Reduktion des Dichlorterrylen wurde auch im offenen Gefäß unter Rückfluß ausgeführt, in der Weise, daß 0,2 g davon in 50 ccm Xylol suspendiert und mit 20 ccm Jodwassersäure und 1 g rotem Phosphor zum Sieden erhitzt wurden. Man kann dann das Verschwinden der Absorptionsbanden des Dichlorterrylen und Terrylen mit dem Spektroskop verfolgen. Dies ist

nach 6 Tagen der Fall. Die Absorptionsbanden des Nebenproduktes bei 4740 und 4260 Å waren auch dann noch vorhanden. Die Aufarbeitung durch Chromatographie ergab ein Oktahydroterrylen von denselben Eigenschaften wie oben.

Terrylen V

40 mg Oktahydroterrylen wurden im CO₂-Strom bei 380° über einen 20%igen Pd-Kohlekontakt sublimiert. Das purpurrote Sublimat ergab nach dem Umkristallisieren aus Trichlorbenzol 23 mg rotvioletter Platten, die bei 510 bis 511° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure blau mit roter Fluoreszenz lösen. Die rosa Lösung in Benzol oder Xylol zeigt eine orange-farbige Fluoreszenz.

Der Rückstand (38 mg) nach der Extraktion mit Benzol von der obigen Reduktion mit Jodwasserstoff unter Druck besteht aus Terrylen, das sich durch Sublimation und Kristallisation aus Trichlorbenzol rein gewinnen läßt.

C₃₀H₁₆ (376,43). Ber. C 95,72, H 4,28. Gef. C 95,72, H 4,17.

Das so gewonnene Terrylen ist mit geringen Abweichungen nach dem Absorptionsspektrum identisch mit dem Kohlenwasserstoff, den Zinke¹ als „Quaterrylen“ ansieht und mit dem bromhaltigen Terrylen³ vom Schmp. 447 bis 450°, das aus Perylen und 1-Bromnaphthalin erhalten worden war, und dessen Hauptbestandteil (80—90%) es darstellt.

Quaterrylen VI

2 g gepulvertes Perylen werden bei 120° in eine Schmelze von 4 g Natriumchlorid und 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 20 Min. Erhitzen auf 150° gießt man in verd. Salzsäure, kocht auf und wäscht gründlich mit heißem Wasser und schließlich mit Ammoniak. Der getrocknete Rückstand wird im CO₂-Strom bei 0,01 mm und 240° sublimiert. Dabei werden 0,6 g nicht umgesetztes Perylen flüchtig. Beim Erhitzen auf 400° sublimiert ein rotbrauner Kohlenwasserstoff, der nach dem Chromatographieren in Trichlorbenzollösung an einer auf 140° geheizten Säule von aktivem Aluminiumoxyd zuerst ein schmales gelbes Band, noch ein wenig Perylen enthaltend, und dann ein braunrotes Band gibt. Aus dieser Zone erhält man 80 mg rotbrauner, federiger Nadeln, die bei 467 bis 469° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure in der Wärme blau lösen.

Gef. C 95,95, H 4,30.

Der Rückstand von der Sublimation gibt bei weiterem starken Heizen 0,3 g eines stark grün schillernden Sublimates. Dieses wird zur Reinigung von Spuren des obigen Nebenproduktes im gepulverten Zustande mit einer flüssigen Mischung von Trimethylnaphthalinen, worin es in der Kälte fast unlöslich ist, wiederholt ausgekocht. Aus siedendem Pyren, dem man beim Erkalten zur Erniedrigung des Schmp. etwa reines Phenanthren zugesetzt hat, erhält man aus blauer Lösung schön grün schillernde viereckige Plättchen, die erheblich über 570° (der Schmp. konnte nicht gemessen werden) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure grünblau lösen. Im gepulverten Zustand sind die Kristalle in der Durchsicht blau. Das Absorptionsspektrum siehe Abb. 3.

C₄₀H₂₀ (500,60). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 95,80, 95,76, H 4,06, 4,09.