

Methode genügt zur quantitativen Schätzung vollkommen. Als Puffer wurden Salzsäure-Glykokoll, Natrium-Kaliumphosphat und Natriumborat verwendet.

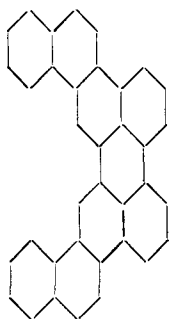
Zur Schätzung des Redox-Potentials wurde ein Gemisch von Azaflavin und Methylenblau in Wasser mit Natriumhydrosulfit entfärbt und dann mit Luft durchgeschüttelt. Dabei kehrten Farbe und Fluoreszenz des Azaflavins rasch zurück, während das Methylenblau erst viel später wieder auftrat (grüne Mischfarbe). Die Oxydation des Leuko-azaflavins erfolgt also viel rascher als die des Leuko-methylenblaus.

200. Bruno Schiedt: Über Dinaphthoperylen, zugleich ein Beitrag zur Chemie des Chrysen.

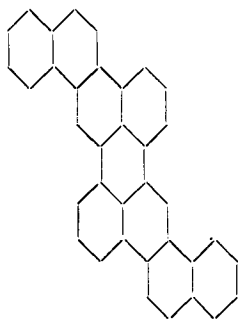
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai 1938.)

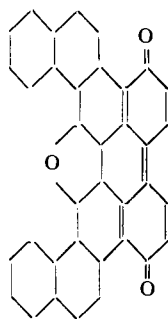
Behandelt man Chrysen mit Aluminiumchlorid, so entsteht ein Kohlenwasserstoff, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel $C_{36}H_{18}$ zukommt¹⁾. Er ist demnach aus 2 Mol. Chrysen durch Dehydrierung entstanden und als Dinaphthoperylen nach I oder II zu formulieren.



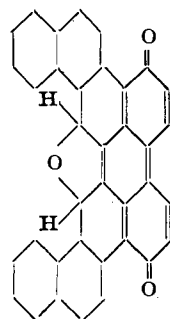
I.



II.



III a.



III b.

Um zwischen den angeführten Formeln entscheiden zu können, wurde ein stufenweiser oxydativer Abbau durchgeführt.

Der Kohlenwasserstoff gibt bei der Oxydation mit Bichromat in Eisessig ein in rotbraunen Nadeln krystallisierendes Chinon, das nicht mit *o*-Phenylendiamin reagiert und somit kein *o*-Chinon sein kann; mit Hydrazinhydrat bildet es kein Azin, sondern wird reduziert. Die Summenformel $C_{36}H_{18}O_3$ zeigt an, daß 3 Sauerstoffatome aufgenommen worden sind. Davon gehören 2 dem Chinon an, während das dritte nicht direkt nachweisbar ist. In Analogie zu Beobachtungen von E. Clar²⁾ an Dibenzperylene ist das Chinon als ein 2.3,10.11-Dinaphtho-1.12-furano-perylenchinon-(3.9) zu formulieren oder als dessen Dihydroprodukt, worauf die Analysenwerte besser stimmen.

Dieser Befund ist eine Stütze für die Formulierung des Kohlenwasserstoffes nach I. In diesem Fall sind nämlich die durch den Furansauerstoff

¹⁾ vergl. Franz. Pat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G. 795447.

²⁾ B. 65, 846 [1932].

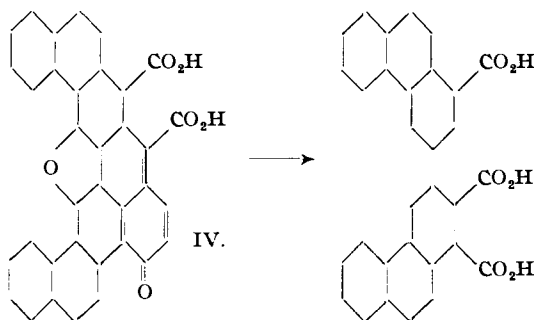
verknüpften Stellen die gleichen, die im Chrysen bei der Oxydation angegriffen werden und im Chrysenchinon ein Sauerstoffatom tragen.

Der Furansauerstoff konnte durch reduzierende Acetylierung nachgewiesen werden. Es entstand dabei eine Substanz, die drei acetylierte Hydroxylgruppen enthält.

Neben dem Chinon entsteht bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes eine Säure, die zum Hauptprodukt wird, wenn man lange oxydiert. Nach der Analyse ist sie eine Keto-dicarbonsäure von der Formel IV. Sie läßt sich mit verschiedenen Reduktionsmitteln leicht in ein Reduktionsprodukt überführen, das durch ein rotes Natriumsalz charakterisiert ist.

Um die Struktur dieser Säure zu ermitteln, war die Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure nicht mehr brauchbar, die Substanz wurde dabei völlig verbrannt.

Ein weiterer Abbau gelang durch Alkalischmelze. Die Ketosäure lieferte dabei zwei Säuren, die beide beim Erhitzen mit Natronkalk Phenanthren ergaben. Die eine erwies sich nach Analyse und Schmelzpunkt als Phenanthren-carbonsäure-(1)³⁾, die andere wurde als eine Phenanthrendicarbonsäure erkannt, bei der die Stellung der Carboxylgruppen allerdings noch nicht geklärt ist. Sieht man sich ihre Bildungsweise aus IV an, so müßten bei dem Zerfall dieses Moleküls die beiden Phenanthrencarbonsäuren nach folgendem Schema entstehen.



Es gelang aber bisher nicht, aus der Dicarbonsäure ein Anhydrid darzustellen und damit die Konstitution als *o*-Dicarbonsäure zu sichern. Durch einen tiefgreifenden Abbau der einen Hälfte des Moleküls könnte auch eine *m*-Dicarbonsäure entstanden sein, als Hinweis dafür könnte man die geringe Ausbeute (15%) an Dicarbonsäure ansehen.

Die Substitutionsreaktionen des Dinaphthoperylens verlaufen nach den bisherigen Erfahrungen nach ein und demselben Schema. Mit Sulfurylchlorid entsteht ein Trichlorderivat, die Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig und die Friedel-Craftssche Reaktion mit Benzoylchlorid führen ebenfalls zu Trisubstitutionsprodukten.

Die Zinkstaubdestillation des Chinons lieferte den Kohlenwasserstoff in reiner Form zurück. Dieses Präparat zeigte jedoch nicht mehr die gelbgrüne Fluoreszenz, welche den Lösungen des aus Chrysen dargestellten Dinaphthoperylens eigen ist. Es wurde vermutet, daß diese Fluoreszenz auf eine geringe Beimengung an 2,2'-Dichrysen zurückzuführen ist. Deshalb sollte versucht

³⁾ L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4110 [1933].

werden, vom 2-Chlor-chrysen aus durch Erhitzen mit Cu-Pulver das Dichrysen aufzubauen. Die Hoffnung, das noch unbekannte 2-Chlor-chrysen durch Einwirkung von Sulfurylchlorid zu bekommen, erwies sich als trügerisch. Es wurde nur Dichlorchrysen erhalten, das erstmalig von Ernst Schmidt⁴⁾ aus Chlor und Chrysen dargestellt worden war; über die Stellung der Chloratome ist bisher nichts ausgesagt worden.

Nachdem K. Funke⁵⁾ und Mitarbeiter gezeigt haben, daß aus Chrysen und Brom 2.8-Dibrom-chrysen entsteht, war anzunehmen, daß vorliegendes Dichlorchrysen ebenfalls ein 2.8-Derivat ist. In der Tat konnte durch Umsetzung mit Kupfercyanür ein Nitril erhalten werden, das nach Verseifung Umsetzung mit Thionylchlorid und Verkochen mit Alkohol den von Funke⁵⁾ beschriebenen 2.8-Dicarbonssäure-ester des Chrysens vom Schmp. 169° ergab.

Beschreibung der Versuche.

2.3,10.11-Dinaphthoperylen.

25 g fein gepulvertes Chrysen werden in 500 ccm Benzol suspendiert und unter Rühren bei 60° innerhalb von 4 Stdn. mit 50 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach dem Erkalten wird die dunkelrote Masse in Eiswasser eingegossen und das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Der gelbe Rückstand wird einige Male mit verd. Salzsäure ausgekocht, nach dem Erkalten zerrieben und im Soxhlet mit Aceton extrahiert, bis dieses hellgelb abläuft. Der helle pulvrige Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert und so die neue Verbindung in glänzenden orangegelben Nadeln erhalten. Schmp. 240°.

Dinaphthoperylen ist in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig schwer löslich, in der Hitze gut löslich in Toluol, Tetrachloräthan, Chlorbenzol usw. Das Rohprodukt zeigt in Lösung eine gelbgrüne Fluorescenz; durch häufiges Umkristallisieren mit Tierkohle werden blaßgelbe Nadeln erhalten, die sich ohne Fluorescenz lösen. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure langsam mit roter Farbe.

27.6 mg Sbst.: 96.6 mg CO₂, 11.2 mg H₂O. — 0.0132, 0.0116 g Sbst. in 0.1520, 0.1004 g Campher: Δ = 7.5°, 9.8° (n. Rast).
C₃₆H₁₈. Ber. C 95.57, H 4.42, Mol.-Gew. 452. Gef. C 95.46, H 4.45, Mol.-Gew. 480, 463.

Oxydation mit Bichromat.

5 g Dinaphthoperylen werden in 300 ccm Eisessig suspendiert und mit 20 g Natriumbichromat zum Sieden erhitzt. Der Kohlenwasserstoff geht unter lebhafter Reaktion in Lösung. Nach 1 Stde. haben sich in der siedenden Lösung glitzernde Nadelchen abgeschieden. Man kocht noch 30 Min., läßt abkühlen und saugt ab. Ausb. 4.5 g. Die gelbbraune Krystallmasse ist ein Gemisch; sie wird mit 500 ccm n/10-Natronlauge zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand nochmals mit 200 ccm n/10-Natronlauge heiß ausgezogen. Die vereinigten gelben Filtrate werden in der Siedehitze mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Säure in hellgelben Flocken abscheidet. Nach dem Trocknen wird aus Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält derbe gelbbraune Krystalle vom Schmp. 268° (unt. Zers.).

28.3 mg Sbst.: 81.5 mg CO₂, 8.2 mg H₂O.

C₃₆H₁₆O₆ (532). Ber. C 78.95, H 3.01. Gef. C 78.55, H 3.24.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**, 279 [1874].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [N. F.] **144**, 265 [1936].

Die Ketosäure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, gut löslich in Pyridin, Dioxan und Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit blaugrüner Farbe. Aus der Lösung in heißer verd. Natronlauge krystallisiert beim Erkalten ein Natriumsalz in gelben Nadeln oder Blättchen. Die gelbe heiße Lösung des Natriumsalzes wird auf Zusatz von Hydrosulfit rot, beim Erkalten krystallisieren blaßrote Nadelchen. Zur Darstellung dieses Reduktionsproduktes verfährt man wie folgt.

Reduktionsprodukt der Ketosäure.

a) Reduktion mit Zinkstaub: 0.5 g Säure werden in 20 ccm Pyridin gelöst, 5 ccm Eisessig zugegeben und mit 0.5 g Zinkstaub 10 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wird heiß vom Zinkstaub abfiltriert und die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt. Die nach dem Erkalten abgeseugten Krystalle werden nochmals in 20 ccm Pyridin heiß gelöst, mit Tierkohle filtriert und vorsichtig mit Alkohol versetzt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich in schönen gelben Nadelchen ab. Schmp. 331°. Sehr schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln außer Pyridin. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe.

b) Reduktion mit Phenylhydrazin: 0.5 g Säure werden in 10 ccm Pyridin gelöst, 5 ccm Eisessig und 3 Tropfen Phenylhydrazin zugegeben und 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich das Reaktionsprodukt zum Teil schon abscheidet. Nach dem Erkalten wird abgeseugt und wie oben gereinigt. Schmp. 330°, Misch-Schmp. 330°.

3.254 mg Stbst.: 9.358 mg CO₂, 0.965 mg H₂O.

C₃₈H₁₈O₈ (534). Ber. C 78.65, H 3.37. Gef. C 78.43, H 3.32.

Acetylprodukt: 0.5 g Reduktionsprodukt werden in 15 ccm Pyridin mit 5 ccm Acetanhydrid 10 Min. gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydro-Acetylprodukt ab, das aus Toluol in farblosen Nadeln erhalten wird. Schmp. 291°.

3.004 mg Stbst.: 8.775 mg CO₂, 0.904 mg H₂O.

C₃₇H₁₈O₈ (558). Ber. C 79.57, H 3.22. Gef. C 79.67, H 3.37.

Chinon.

Der in Alkali unlösliche Rückstand des Oxydationsproduktes wird zunächst aus Pyridin und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält das Chinon in glänzenden braunroten Nadeln. Schmp. 288°. In allen Lösungsmitteln außer Pyridin ist es sehr schwer löslich. Mit alkal. Hydrosulfit gibt es eine rote Küpe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

30.3, 25.1 mg Stbst.: 96.1, 79.8 mg CO₂, 10.1, 8.7 mg H₂O.

C₃₆H₁₈O₃ (498). Ber. C 86.75, H 3.61. Gef. C 86.50, 86.75, H 3.72, 3.81.

Zinkstaubdestillation: 0.5 g Chinon werden in bekannter Weise mit Zinkstaub destilliert. Das Destillat wird aus Toluol umkrystallisiert; gelbe Nadeln vom Schmp. 240°. Mischschmp. mit Dinaphthoperylen 240°.

Reduzierende Acetylierung: 0.5 g Chinon werden in 10 ccm Pyridin + 10 ccm Acetanhydrid zum Sieden erhitzt und Zinkstaub zugegeben. Die rote Lösung schlägt rasch nach Gelb um; wenn sie sich nicht mehr heller färbt, wird filtriert und in Wasser gegossen. Das abgeschiedene

hellgelbe Reaktionsprodukt wird aus Toluol umkrystallisiert. Schwach gelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 287°.

28.9 mg, 30.0 mg Sbst.: 85.1, 88.6 mg CO₂, 11.0, 11.0 mg H₂O. — 33.7 mg Sbst.: 6.885 mg -COCH₃.

C₄₂H₂₆O₆ (625). Ber. C 80.64, H 4.00, -COCH₃ 20.64.
Gef. „, 80.31, 80.55, „, 4.26, 4.10, „, 20.34.

Alkalischemelze der Ketosäure.

15 g Natriumhydroxyd werden mit 5 ccm Wasser verschmolzen und 3 g Natriumsalz der Ketosäure eingetragen. Unter Rühren wird auf etwa 300° erhitzt. Die zuerst schmutzig-graue Schmelze färbt sich dabei rot. Man erhitzt so lange, bis die wäßrige Lösung einer Probe auf Zusatz von Hydrosulfit keine rote Färbung mehr gibt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, wenn nötig, filtriert, und durch Ansäuern das Reaktionsprodukt als flockiger Niederschlag gefällt. Dieser wird nach dem Trocknen mit Toluol ausgekocht, wobei ein Rückstand bleibt. Aus der filtrierten Toluollösung scheidet sich beim Erkalten eine Säure in dünnen seidigen Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 232° schmelzen. Gut löslich in organ. Lösungsmitteln.

27.3, 29.2 mg Sbst.: 80.80, 86.6 mg CO₂, 10.9, 11.5 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₂ (222). Ber. C 81.06, H 4.54. Gef. C 80.72, 80.85, H 4.46, 4.41.

Der in Toluol nicht lösliche Anteil des Reaktionsproduktes aus der Alkalischemelze wird aus Tetralin in dünnen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 318° erhalten.

30.2, 27.8 mg Sbst.: 80.2, 73.4 mg CO₂, 10.8, 9.2 mg H₂O.

C₁₆H₁₀O₄ (266). Ber. C 72.18, H 3.76. Gef. C 72.42, 72.01, H 3.99, 3.70.

Brenzreaktion: Je 0.5 g Säuren werden mit 3 g Natronkalk vermischt und über freier Flamme erhitzt. Die teils sublimierte, teils destillierte Substanz wird in Äther aufgenommen, dieser abgedunstet und der Rückstand aus verd. Methanol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 100°. Misch-Schmp. mit Phenanthren: 101°.

Tribenzoyl-dinaphthoperylen.

2 g Dinaphthoperylen (fein gepulvert) werden in 60 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert, 4 g Benzoylchlorid und 3 g Aluminiumchlorid zugegeben und das rotviolette Gemisch bei Zimmertemperatur 12 Stdn. stehen gelassen. Dann wird noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser zersetzt. Der Schwefelkohlenstoff wird mit Wasserdampf abgeblasen, der gelb-braune Rückstand mit verd. Sodalösung behandelt und der Rückstand (2.5 g) nach dem Trocknen mehrere Male aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält das Keton in gelben glänzenden Nadeln vom Schmp. 227°. Gut löslich in Benzol, Pyridin, Aceton, weniger in Eisessig; Alkohol löst auch in der Siedehitze kaum. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: tiefrot.

30.1, 28.6 mg Sbst.: 98.4, 93.3 mg CO₂, 11.8, 10.9 mg H₂O.

C₅₇H₃₂O₃ (764). Ber. C 89.37, H 4.19. Gef. C 89.16, 89.38, H 4.39, 4.18.

Trichlor-dinaphthoperylen.

1 g Dinaphthoperylen wird mit 20 ccm Benzol übergossen, 3 ccm Sulfurylchlorid zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kohlenwasserstoff geht in Lösung, und gleichzeitig scheidet sich das Chlorierungs-

produkt in kleinen gelben Nadeln ab. Wenn der Krystallbrei frei von Ausgangsmaterial ist, läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit Benzol und dann mit Alkohol nach. Aus Toluol erhält man Trichlor-dinaphthoperylen in gelben seideglänzenden Nadeln. Schmp. 266°.

28.1 mg Sbst.: 79.9 mg CO₂, 7.6 mg H₂O. — 0.2105, 0.2273 g Sbst.: 0.1610, 0.1741 g AgCl.

C₃₆H₁₇Cl₃ (555.5). Ber. C 77.77, H 3.06, Cl 19.17.

Gef. „ 77.55, „ 3.09, „ 18.90, 18.95.

Trinitro-dinaphthoperylen.

3 g fein gepulvertes Dinaphthoperylen werden in 150 ccm Eisessig mit 2 ccm konz. Salpetersäure auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Kohlenwasserstoff geht langsam in Lösung; meist scheidet sich, bevor vollkommene Lösung erfolgt ist, das Reaktionsprodukt in kleinen gelben Nadeln ab. Man erhitzt so lange, bis kein Ausgangsmaterial mehr festzustellen ist, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser und Alkohol gut nach. Das grünlich gefärbte Rohprodukt wird einige Male aus Xylol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 262°.

4.251, 4.617 mg Sbst.: 0.258, 0.280 ccm N (22°, 767 mm).

C₃₆H₁₇O₆N₃ (587). Ber. N 7.15. Gef. N 7.11, 7.08.

Dichlor-chrysen.

35 g fein gepulvertes Chrysen werden in 50 ccm Nitrobenzol aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur eine Mischung von 41 g Sulfurylchlorid und 40 ccm Nitrobenzol zugetropft. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad; die dünnflüssige Masse gesteht nach und nach zu einem dicken Brei. Nach dem Erkalten wird mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, nach kurzem Stehenlassen abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 30—35 g. Aus Toluol krystallisiert das Dichlor-chrysen in farblosen Nadeln. Schmp. 270°.

13.10 mg Sbst.: 35.0 mg CO₂, 3.90 mg H₂O. — 0.2310 g Sbst.: 0.2225 g AgCl.

C₁₈H₁₀Cl₂ (296). Ber. C 72.97, H 3.38, Cl 23.65. Gef. C 72.87, H 3.33, Cl 23.82.

Oxydation mit Bichromat.

3 g Dichlor-chrysen werden mit 50 ccm Eisessig und 10 g Natriumbichromat 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 500 ccm Wasser suspendiert und mit Alkali und Hydrosulfit erwärmt. Wenn die roten Teilchen des Rohproduktes in Lösung gegangen sind, wird filtriert und aus dem Filtrat das Chinon mit Wasserstoffperoxyd gefällt. Aus Eisessig oder Toluol erhält man glänzende rote Nadeln. Schmp. 248°. Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄ blauviolett.

0.2115 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

C₁₈H₈O₆Cl (292.5). Ber. Cl 12.14. Gef. Cl 12.26.

Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin.

0.5 g 8-Chlor-chrysenchinon-(1.2) werden in 50 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und mit 0.3 g *o*-Phenylendiamin versetzt. Unter Gelbfärbung der Lösung geht das Chinon rasch in Lösung und gleichzeitig beginnt die Abscheidung des Azins. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Toluol umkrystallisiert. Gelbe, undeutliche Krystalle vom Schmp. 243°. Löst sich in konz. H₂SO₄ dunkelviolett.

4.437, 3.825 mg Sbst.: 0.305, 0.260 ccm N (23°, 757 mm).

C₂₄H₁₂N₂Cl (363.5). Ber. N 7.70. Gef. N 7.89, 7.81.