

Zur Darstellung der Perylen-Jodverbindungen wurde eine durch kurzes Aufkochen mit Benzol bereitete Perylenlösung nach dem Versetzen mit Jod etwa 5—10 Min. im Sieden erhalten. Beim Erkalten schieden sich die Jodverbindungen in dunklen, violettbraunen Nadeln ab. Nach dem Absaugen wurde mit Benzol gewaschen und im Vak. über Chlorcalcium getrocknet. Die Bestimmung des aufgenommenen Jods wurde auf die von Braß und Clar beschriebene Weise durchgeführt.

Die Mikroanalysen wurden ausgeführt von Hrn. Dipl.-Ing. K. Lercher.

16. Alois Zinke und Erich Ziegler: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, LIII. Mitteil.: Synthese des 2.3,10.11-Dibenz-perylens.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1940.)

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 9-Brom-phenanthren in Benzol bzw. auf eine mit 1 Mol. Brom versetzte Lösung von Phenanthren in Benzol führt, wie E. Clar¹⁾ gezeigt hat, zu einem in goldgelben Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff, dem Clar die Struktur eines 2.3, 10.11-Dibenz-perylens (I) zuschrieb. Die Synthese soll nach Clar über eine Reihe von hypothetischen Additionsprodukten, bei deren Bildung eine Verknüpfung zweier Phenanthrenmoleküle in 9.9'-Stellung erfolgen soll, vor sich gehen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich bei dieser Reaktion unter Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff zwischen den 9.8'- bzw. 8.9'-Stellen zweier 9-Brom-phenanthren-Moleküle ein 2.3, 8.9-Dibenz-perylen (II) bildet. Clar nimmt an, daß die Synthese auf die erstgenannte Art verläuft und hält, wie schon erwähnt, das Endprodukt der Reaktion für ein 2.3, 10.11-Dibenz-perylen (I).

Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht aus dem Kohlenwasserstoff neben einer Abbausäure ein tiefbraunes Chinon, das Clar als ein Furano-Derivat des 2.3, 10.11-Dibenz-perylen-chinons-(4.9) (IV) anspricht. Clar schreibt zwar von einem 2.3, 10.11-Dibenz-1.12-furano-3.9-perylen-chinon, meint aber, wie aus der dieser Verbindung zugeordnete Formel (in der zitierten Arbeit mit V bezeichnet) hervorgeht, das 4.9-Chinon. Schon die Eigenschaften dieses Chinons deuten darauf hin, daß es eher ein Derivat des Perylen-chinons-(4.10) = Chinon-(3.9) ist, dem Kohlenwasserstoff demnach die Struktur eines 2.3, 8.9-Dibenz-perylens (II) zukommt. Das Chinon ist tiefbraun, seine Lösungen violettrot, seine Küpe orangerot, bei ihrer Oxydation mit Luft wird das Chinon in rotvioletten Flocken gefällt. Perylen-chinon-(3.10) = Perylen-chinon-(4.9)²⁾ besitzt gelbe Farbe, seine Lösungen sind gelb, die Küpe kirschrot, Sauerstoff der Luft scheidet aus dieser das Chinon in gelben Flocken ab. Das Perylen-chinon-(3.9)³⁾ hingegen krystallisiert ähnlich wie das Chinon von Clar in dunkel-

¹⁾ E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

²⁾ A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **40**, 405 [1919]; **64**, 415 [1934].

³⁾ A. Zinke u. Mitarbb., B. **58**, 2386 [1925]; Monatsh. Chem. **52**, 13 [1929].

violetten Nadeln, die sich in organischen Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe lösen, die Küpe ist rot, durch Luft wird aus ihr das Chinon über grüne Zwischenstufen in violetten Flocken abgeschieden. Diese Gegenüberstellung zeigt die Tatsachen auf, die für uns maßgebend waren, zu vermuten, daß das aus dem Dibenzperylen dargestellte Chinon (III) eher ein Derivat des Perylenchinons-(3.9) ist.

In einer späteren, uns nur durch das Referat im Zentralblatt zugänglichen Arbeit beschreibt J. S. Joffe⁴⁾ die Darstellung eines Dibenzperylens aus einem über das 2.2'-Dioxy-1.1'-diphenanthryl erhaltenen 1.1'-Diphenanthryl, dem seiner Bildung gemäß die Struktur eines 2.3, 10.11-Dibenz-perylens (I) zukommen muß. Es erwies sich als nicht identisch mit dem von Clar¹⁾ dargestellten Dibenzperylen.

Um eine sichere Entscheidung treffen zu können, führten wir die Synthese des 2.3, 10.11-Dibenz-perylens auf folgendem Wege aus. Ausgehend vom 9-Brom-phenanthren wurde nach dem Verfahren von Ullmann das 9.9'-Diphenanthryl (VI) gewonnen und dieses nach dem Schollischen Verfahren durch Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze in das 2.3, 10.11-Dibenz-perylen (I) übergeführt. Der so dargestellte Kohlenwasserstoff, der sich durch Sublimieren im Vak. und Umkrystallisieren aus Xylol leicht reinigen läßt, krystallisiert in gelben Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich violetter Farbe lösen. Die Substanz schmilzt bei 343—345^o, der Mischschmelzpunkt mit dem nach Clar dargestellten Kohlenwasserstoff (Schmp. 343^o) liegt bei 299—300^o. Unser Kohlenwasserstoff ist demnach nicht identisch mit dem Dibenzperylen von Clar, das letztere kann nur die 2.3, 8.9-Verbindung (II) sein.

Die Oxydation unseres Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure in siedendem Eisessig liefert ein in glänzenden, dunkelziegelroten Plättchen krystallisierendes Chinon, das mit dem von Clar beschriebenen nicht identisch ist. Unser Chinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die Küpe ist gelb, beim Schütteln mit Luft erfolgt sehr rasch die Reoxydation unter Abscheidung ziegelroter Flocken. Das von Clar beschriebene Chinon löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun, die Küpe ist orangegelb, bei der Oxydation mit Luft scheidet sich das Chinon in rotvioletten Flocken aus.

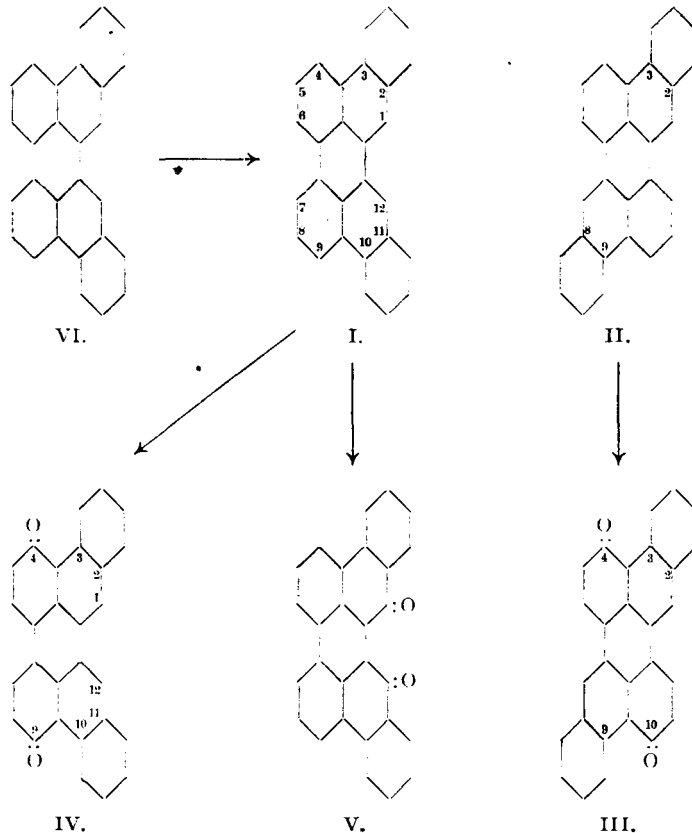
Für die Konstitution des aus dem 2.3, 10.11-Dibenz-perylen dargestellten Chinons kommen die beiden Formeln IV und V in Frage. Nach der erstgenannten ist die Verbindung ein Derivat des Perylenchinons-(3.10), der Stammkörper der Verbindung V ist das von Zinke und Mitarbeitern⁵⁾ beschriebene Perylenchinon-(1.12). Die gelbe Farbe der Küpe spricht dafür, daß unser neues Chinon sich von letzterem ableitet. Da wir bisher nur sehr geringe Mengen darstellen konnten, war es nicht möglich, die Richtigkeit dieser Auffassung durch Darstellung eines Azins, dessen Bildung nur aus einer Verbindung der Formel V zu erwarten wäre, zu prüfen.

¹⁾ Die Analysenwerte unseres Chinons stimmen mit den für ein Dibenzperylenchinon berechneten nicht gut überein. Trotz sorgfältiger Reinigung wurden die Kohlenstoffwerte etwas zu tief gefunden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei anderen Chinonen der Perylenreihe^{3) 5)} erhalten, auch Clar¹⁾ fand für das von ihm dargestellte Dibenz-

⁴⁾ C. 1935 I, 391.

⁵⁾ Monatsh. Chem. 45, 231 (1924); B. 69, 624 (1936).

perylenchinon zu tiefe Werte, er nahm deshalb an, daß ein Furano-Derivat vorlag. Ob die zu niedrigen Kohlenstoffwerte auf schwer entfernbare Beimengungen höherer Oxydationsstufen oder auf die Schwerverbrennbarkeit der Chinone zurückzuführen sind, konnte noch nicht entschieden werden.



Für die Unterstützung der Arbeit haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken.

Beschreibung der Versuche.

9,9'-Diphenanthryl (VI).

10 g 9-Brom-phenanthren werden mit 20 g Kupferpulver innig verrieben und das Gemenge im Metallbad 5 Stdn. auf 330—350° erhitzt. Zur Isolierung des Diphenanthryls, das nur in mäßiger Ausbeute entsteht, extrahiert man die gepulverte Schmelze in der Hülse kurze Zeit mit siedendem Alkohol. Der alkoholische Auszug gibt beim Erkalten eine gelbliche krystalline Ausscheidung. Zur Entfernung von mitausgeschiedenem Phenanthren, das bei der Reaktion in ziemlicher Menge gebildet wird, teigt man die gelbe Substanz mit kaltem Ligroin oder Eisessig an und filtriert rasch. Rohausb. etwa 1 g.

Zur Reinigung krystallisiert man aus wenig siedendem Eisessig um. Weiße Plättchen mit dem Schmp. 188—189°.

Das reine 9.9'-Diphenanthryl ist in Alkohol und Ligroin in der Siedehitze schwer, in Benzol schon in der Kälte löslich. Die neue Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure farblos.

3.587 mg Sbst.: 12.50 mg CO₂, 1.70 mg H₂O.

C₂₈H₁₈. Ber. C 94.88, H 5.12. Gef. C 95.04, H 5.30.

2,3,10,11-Dibenz-perylen (I).

0.3 g 9.9'-Diphenanthryl, 1.2 g Aluminiumchlorid und 0.3 g Natriumchlorid werden innig verrieben und die Mischung unter Feuchtigkeitsabschluß im Ölbad 1½ Stdn. auf 120—130° (Badtemp.) erhitzt. Man zersetzt die Schmelze mit Eiswasser unter Zusatz von verd. Salzsäure und kocht das Rohprodukt mehrmals mit verd. Salzsäure aus. Zur Reinigung wird im Kohlendioxidstrom im Vak. der Wasserstrahlpumpe sublimiert. Der Kohlenwasserstoff geht bei 260—300° über und setzt sich an den kalten Rohrstellen in langen, gelben Spießen ab. Das Sublimat wird aus siedendem Xylol umkrystallisiert und am zweckmäßigsten nochmals sublimiert. Bei der Sublimation ist die Luft durch Kohlendioxid sorgfältig zu verdrängen, da sonst teilweise Oxydation erfolgt. Ausb. 0.03—0.04 g.

Der reine Kohlenwasserstoff krystallisiert in gelben Nadeln, der Schmelzpunkt ist höher als der von Toffe*) angegebene, er liegt bei 343—345° (sintern ab 327°). Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 343° schmelzenden Kohlenwasserstoff von Clar†) (2,3,8,9-Dibenz-perylen!) liegt bei 299—300°. Der neue Kohlenwasserstoff ist in Alkohol wenig löslich, löslich in siedendem Benzol und Xylol. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grünblau. Schwefelsäure löst in der Kälte langsam, bei schwachem Erwärmen rasch mit bläulich violetter Farbe.

3.867 mg Sbst.: 13.44 mg CO₂, 1.63 mg H₂O.

C₂₈H₁₆. Ber. C 95.42, H 4.58. Gef. C 94.79, H 4.72.

2,3,10,11-Dibenz-perylen-chinon-(1.12) (V?).

Man suspendiert 0.045 g feingepulvertes 2,3,10,11-Dibenz-perylen in 2.5 ccm Eisessig, fügt eine Lösung von 0.045 g Chromsäureanhydrid in 2 ccm Eisessig zu und kocht 30 Min. Nach Beendigung verdünnt man mit etwa 5 ccm Wasser, läßt erkalten und filtriert. Zur Entfernung von geringen Mengen unverändertem Kohlenwasserstoff wird das Rohprodukt verküpt und das Chinon aus der filtrierten Küpe durch Einblasen von Luft abgeschieden. Zur Reinigung löst man in siedendem Eisessig, fügt in der Siedehitze vorsichtig Wasser zu und läßt erkalten. Das Chinon scheidet sich in rautenförmigen und kreuzförmig verwachsenen rhombischen, dunkelziegelroten Plättchen ab.

Die neue Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die Küpe ist gelb und bildet sehr rasch eine ziegelrote Blume. In Xylol, Eisessig und Nitrobenzol ist das Chinon in der Kälte wenig löslich, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, ziemlich löslich in der Kochhitze in Eisessig und Xylol. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Die Substanz schmilzt bei 330° unter Dunkelfärbung.

4.200, 3.440 mg Sbst.: 13.25, 10.85 mg CO₂, 1.46, 1.20 mg H₂O.

C₂₈H₁₄O₂. Ber. C 87.93, H 3.70. Gef. C 86.04, 86.02, H 3.89, 3.90.

Die Analysen wurden von Hrn. Dipl.-Ing. K. Lercher ausgeführt.