

Eine neue Synthese des Perylens¹

(vorläufige Mitteilung)

von

Fritz Hansgirg und Alois Zinke

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1919)

Das Perylen kann nach den bisher aufgefundenen Synthesen entweder aus Naphtalin, 1, 1'-Dinaphtyl, 1-Bromnaphtalin durch Verbacken mit Aluminiumchlorid oder aus 1, 8-Dijodnaphtalin durch Erhitzen mit Kupferpulver gewonnen werden.² Die Darstellung größerer Mengen dieses interessanten Kohlenwasserstoffes ist aber nach diesen Verfahren eine ziemlich mühevoll Arbeit, da einerseits die Ausbeuten gering sind, andererseits das Ausgangsmaterial (1, 8-Dijodnaphtalin) nicht leicht zu bekommen ist.

Der eine von uns (Hansgirg) machte die Beobachtung, daß Perylen gebildet wird, wenn man bei der Darstellung von β -Dinaphtylenoxyd nach dem Verfahren von Eckstein³ mit der Reaktionstemperatur höher geht. Wir haben diese merkwürdige Synthese weiter verfolgt und gefunden, daß man Perylen in guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man 2, 2'-Dioxy-1, 1'-dinaphtyl mit Halogenverbindungen des Phosphors (PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , PBr_5) auf höhere Temperatur (400–500°) erhitzt, wobei sich ein Zusatz von phosphoriger Säure als sehr zweckmäßig erwiesen hat.

¹ Das Verfahren wurde zum Patente angemeldet.

² Scholl, Seer und Weitzenböck, *B.*, 43, 2202 (1910). Weitzenböck und Seer *B.*, 46, 1994 (1913).

³ *B.*, 38, 3662 (1905).

Wir teilen vorläufig ein Beispiel dieser neuen Synthese mit. Über den Reaktionsmechanismus sowie über Versuche, zu Abkömmlingen des Perylens zu gelangen, werden wir später berichten.

Experimentelles.

25 g 2, 2'-Dioxy-1, 1'-dinaphtyl werden mit 25 g Phosphor-pentachlorid und 25 g sirupdicker phosphoriger Säure¹ verrieben, die breiartige Masse in eine ziemlich geräumige Retorte gebracht und zunächst langsam mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt. Die Masse schmilzt unter Aufschäumen und lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man geht nun mit der Temperatur rasch höher, indem man die Bunsenflamme durch etwas Luftzufuhr heißer macht. Nach kurzer Zeit (bei ungefähr 350°) entwickelt sich Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft von selbst entzündet. Nachdem die Phosphorwasserstoffflamme erloschen ist, erhitzt man mit entleuchteter Flamme und destilliert das Reaktionsprodukt ab. Zuerst geht ein gelb gefärbtes Öl über, das im wesentlichen aus β -Dinaphtylenoxyd besteht. Wenn sich im Retortenhalse rötlichgelbe Dämpfe, mit oft prachtvoller bläulicher Fluoreszenz zeigen, wechselt man die Vorlage. Das Perylen destilliert nun als dunkles, rotgelbes, rasch zu Krystallen erstarrendes Öl über. Bei der Reaktion bilden sich auch immer geringe Mengen elementaren Phosphors.

Aus der zweiten Fraktion gewinnt man das reine Perylen durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle. Das so gereinigte Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit den Angaben von Scholl, Seer und Weitzenböck² überein.

5·71 mg Subst., 19·938 mg CO₂ und 2·505 mg H₂O —

6·441 mg Subst., 22·432 mg CO₂ und 2·923 mg H₂O.

C₂₀H₁₂ Ber. C 95·20, H 4·80; Gef. C 95·23, 94·99 H 4·90, 5·07.

¹ Wir verwendeten zumeist die bei der Darstellung von Acetylchlorid (Gattermann, Praxis des org. Chemikers, 1910, S. 133) als Destillationsrückstand gewonnene phosphorige Säure.

² A. a. O.