

# Eine Synthese des Perylens über das 1, 12-Dioxyperylen

Von

Alois Zinke und Rupert Dengg

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1921)

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> hat der eine von uns mit F. Hansgirk gezeigt, daß man durch Erhitzen von  $\beta$ -Dinaphtol mit Phosphorhalogeniden unter Zusatz von phosphoriger Säure neben  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd Perylen erhält. Wenn auch diese Synthese relativ hohe Ausbeuten an Perylen ergibt, so ist ihre Durchführung mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden; auch kommen die zur Reaktion nötigen Phosphorverbindungen ziemlich teuer zu stehen. Wir haben deshalb getrachtet, ein Verfahren ausfindig zu machen, das derartige Mängel nicht aufweist; es ist uns gelungen, diese Aufgabe zu lösen.

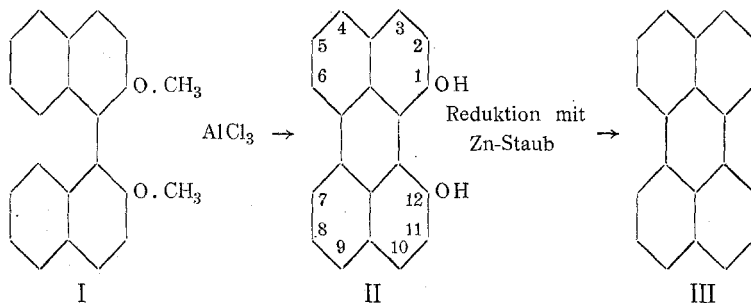
Wie R. Weitzenböck und Chr. Seer<sup>2</sup> mitgeteilt haben, kann durch Erhitzen von  $\beta$ -Dinaphtol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid selbst unter energischen Bedingungen der Schluß des mittleren Perylenringes nicht herbeigeführt werden. Genannte Forscher erhielten vielmehr aus der Reaktionsschmelze das unveränderte Ausgangsmaterial wieder zurück. In der Meinung, daß die Beständigkeit des  $\beta$ -Dinaphtols gegenüber dem Aluminiumchlorid durch die freien Hydroxylgruppen bedingt wird, haben wir den Dimethyläther desselben, das 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-dinaphtyl (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid verbacken. Das mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Reaktionsprodukt stellt ein schwarzgrünes Pulver dar, das keine Methoxygruppen mehr enthält. Es ist in verdünnten Alkalien

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 40, 403 (1919).

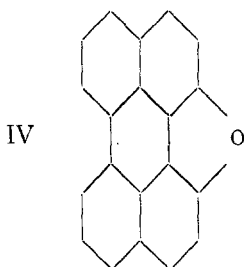
<sup>2</sup> Ber., 46, 1995 (1913).

mit bräunlicher Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz löslich und muß seinen Eigenschaften nach als 1,12-Dioxyperylene<sup>1</sup> (II) angesprochen werden.



Daß tatsächlich eine Perylenverbindung vorliegt, geht aus dem Umstande hervor, daß es durch Zinkstaubdestillation glatt zu Perylen (III) reduziert wird.

Diese pyrogene Reaktion führt also nicht, wie man erwarten könnte, unter Wasserabspaltung zu dem sehr beständigen, nicht mehr reduzierbaren Furoperylene (IV)<sup>2</sup>, sondern direkt zum Stammkohlenwasserstoff.



Aus seinen alkalischen Lösungen wird das Dioxyperylene durch Salzsäure in voluminösen Flocken abgeschieden. Setzt man eine alkalische Lösung längere Zeit der Einwirkung der Luft aus, so verliert sie die Fluoreszenz, gleichzeitig wird ein brauner Körper abgeschieden, der in Natronlauge durch Zusatz von Kùpensalz und Erwärmen wieder mit grüner Fluoreszenz in Lösung geht. Das 1,12-Dioxyperylene verhält sich demnach wie ein Hydrochinon, das durch Luftoxydation in das entsprechende (auch auf anderem Wege aus ihm erhältliche) Chinon übergeführt werden kann.

Die Luftempfindlichkeit bedingt auch die dunkle Farbe des Dioxyperylens. In einer späteren Mitteilung soll gezeigt werden, daß die reine Verbindung gelb gefärbt ist. Infolge der leichten Oxydierbarkeit ist die völlige Reinigung des Dioxyperylens sehr

<sup>1</sup> Bezifferung siehe Scholl, Seer und Weitzenböck. Ber., 43, 2202 (1910).

<sup>2</sup> B., 46, 1995 (1913).

schwierig. Wir konnten es nicht in kristallisiertem Zustande gewinnen, weshalb auch die Analysenresultate nicht befriedigend sind. Gut stimmende Analysenwerte ließen sich aber vom Dibenzoylderivat des 1, 12-Dioxyperylens erzielen.

Die Verwandtschaft einer alkalischen Lösung des Dioxyperylens zur Baumwollfaser ist gering. Man erhält lichtgelbbraune Anfärbungen, die beim Verhängen braun werden. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß das aus dem 1, 12-Dioxyperylen darstellbare Chinon, mit dem von Zinke und Unterkreuter<sup>1</sup> durch direkte Oxydation des Perylens erhaltenen nicht identisch ist.

Über Derivate des Dioxyperylens soll später berichtet werden.

Da die Gewinnung größerer Mengen Perylen nunmehr ohne besondere Schwierigkeiten durch die neue Synthese möglich ist, hat der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern die Untersuchung dieses interessanten Kohlenwasserstoffes im größeren Maßstabe begonnen.

## Experimenteller Teil.

### 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-binaphtyl (I)

erhielten wir durch Behandeln einer alkalischen Lösung des  $\beta$ -Dinaphtols mit Dimethylsulfat. Der auf diesem Wege gewonnene Äther stimmt in allen Eigenschaften mit dem von E. Ostermayer und J. Rosenhek<sup>2</sup> beschriebenen überein.

### 1, 12-Dioxyperylen (II).

1 g Dimethoxybinaphtyl wurde mit 4 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid innig verrieben und das Gemenge eine Stunde lang auf 140 bis 150° erhitzt. Das mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Rohprodukt wurde durch Umfällen aus Eisessig gereinigt. Es stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, das keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist und hartnäckig etwas Asche festhält.

Das Dioxyperylen löst sich wenig in Alkohol, kaltem Aceton und Eisessig, besser in heißem Eisessig, Chloroform, Benzol, sehr gut in Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Eisessig sind gelbbraun gefärbt und fluoreszieren intensiv grün. Die Farbe der Lösungen in Benzol, Nitrobenzol und Chloroform ist grün. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunvioletter Farbe.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0·1582 g gaben 0·494 g CO<sub>2</sub> und 0·0692 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 84·48% C, 4·26% H; gef. 85·17% C, 4·88% H.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 40, 407 (1919).

<sup>2</sup> Ber., 17, 2454 (1884).

### 1, 12-Dibenzoyldioxyperylene.

1, 12-Dioxyperylene wurde in verdünnter Lauge unter Zusatz von Natriumhydrosulfid gelöst, die filtrierte Lösung durch feste Natronlauge stärker alkalisch gemacht und dann unter Kühlung mit Wasser mit einem Überschuß an Benzoylchlorid geschüttelt. Das in braunen Flocken abgeschiedene Benzoat wurde abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Es ist in Benzol, Toluol, Essigester, Aceton und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte, in Alkohol und Eisessig erst in der Hitze mit gelbroter Farbe und grünlicher Fluoreszenz löslich.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutziggelb gefärbt. In Lauge ist das Benzoat auch in der Wärme nicht löslich.

Aus ihren Lösungen in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln fällt die Benzoylverbindung immer in braungelben amorphen Flocken aus. Nur aus Aceton wird sie durch Zusatz von Alkohol mikrokristallin abgeschieden. Zur Analyse wurde die Substanz auf diesem Wege gereinigt und dann bei 110° getrocknet. Die mehrmals aus Aceton mit Alkohol umgefällte Verbindung zersetzte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei etwa 224°.

0·0746 g Substanz gaben 0·2268 g CO<sub>2</sub> und 0·0289 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 82·90 0/0 C, 4·09 0/0 H; gef. 82·94 0/0 C, 4·33 0/0 H.

### Perylen (III)

wird aus dem 1, 12-Dioxyperylene durch Zinkstaubdestillation gewonnen. Zur Reinigung krystallisiert man das Destillat am besten ein- bis zweimal aus Toluol um.

Der auf diesem Wege gewonnene Kohlenwasserstoff stimmt in allen Eigenschaften mit dem Perylen<sup>1</sup> überein.

4·350 mg Substanz gaben 15·215 mg CO<sub>2</sub> und 1·960 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub> 95·20 0/0 C, 4·80 0/0 H; Gef. 95·42 0/0 C, 5·04 0/0 H.

<sup>1</sup> Scholl, Seer und Weitzenböck, a. a. O.