

# Über die Konstitution des Furoperylens

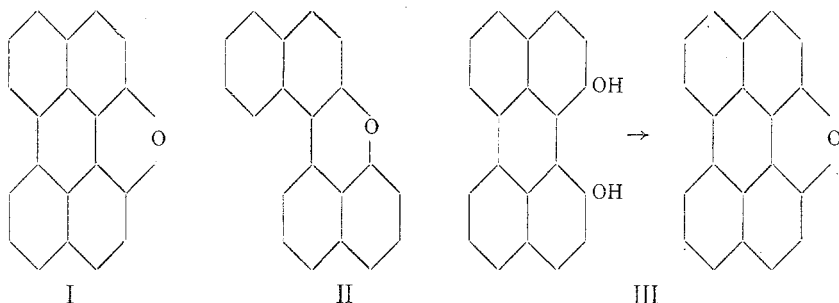
Von

Alexander Rollett und Lilli Bayer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

Anlässlich der Darstellung des Monoxyperylens aus Dinaphthylendioxyd durch Behandlung mit Aluminiumchlorid konnte Weitzenböck<sup>1</sup> aus den schmierigen in Lauge unlöslichen Rückständen durch Extraktion mittels Benzol oder Toluol einen rotbraunen, amorphen Körper gewinnen, der nach mehrmaligem Umfällen einen Schmelzpunkt von 215° zeigte. Er nahm für dieses Produkt, welches schwer zu reinigen ist und welches er nicht näher untersuchte, die Formel I an und bezeichnet es als Furoperylen.



Da diese Substanz in ihren Eigenschaften keine Ähnlichkeit mit dem Perylen und seinen Derivaten zeigt, war die Annahme einer Umlagerung ähnlich der Schaarschmidt'schen Benzanthronsynthese<sup>2</sup> nicht von der Hand zu weisen und somit auch eine Konstitution nach Formel II in Betracht zu ziehen.

Wir haben nun, gestützt auf die Arbeiten Zinkes<sup>3</sup> über den Abbau des Perylens zu Mellithsäure, versucht, den Konstitutionsbeweis auf diesem Weg zu bewerkstelligen, der nach Formel I ebenfalls Mellithsäure, nach Formel II jedoch niedrig substituierte Benzolcarbonsäuren erwarten ließ.

Das Furoperylen, aus Dinaphthylendioxyd nach den Angaben Weitzenböcks dargestellt, wurde zu diesem Behufe im Einschlußrohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt. Nach mehr als 30 Versuchen, den Abbau sowohl direkt als auch nach Voroxydation mit

<sup>1</sup> Ber., 46, 1994 (1913).

<sup>2</sup> » 51, 1082 (1918).

<sup>3</sup> Privatmitteilung.

Salpetersäure unter Rückfluß durchzuführen, mußten diese Arbeiten eingestellt werden, da trotz oftmaligem Abblasen des Druckes das Rohrmaterial unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht standhielt.

Im Gegensatz hierzu ließ sich jedoch die Konstitution durch die Synthese eindeutig ermitteln. Als Ausgangsmaterial hierfür kam das 1,12 Dioxypyrylen in Betracht, dessen Struktur durch die Arbeiten Zinkes sichergestellt ist (Formel III).

Durch Erhitzen dieses Körpers mit Chlorzink ließ sich auch tatsächlich ein Produkt gewinnen, welches dieselben Eigenschaften wie das Furoperylen Weitzenböcks aufweist, jedoch leichter rein zu erhalten und auch nach Mischschmelzpunkt und Analyse mit diesem Körper identisch ist. Der Schmelzpunkt wurde nach sorgfältiger Reinigung für beide Substanzen mit  $252^{\circ}$  (unkorr.) ermittelt.

Es kommt somit dem Furoperylen die schon seinerzeit von Weitzenböck vermutete Konstitution nach Formel I zu.

### Experimentelles.

10 g Dioxypyrylen wurden mit 20 g Zinkstaub und 50 g Zinkchlorid unter Zusatz einer geringen Menge Wassers im Metallbad in der Weise erhitzt, daß die Reaktionsmasse nach etwa 15 Minuten eine Temperatur von  $250$  bis  $300^{\circ}$ , nach weiteren 10 Minuten  $300$  bis  $320^{\circ}$  erreichte. Die erkaltete Schmelze ließ sich durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Salzsäure und weiters mit  $2\%$  Natronlauge unter Zusatz von etwa  $10 \text{ cm}^3$  Alkohol vom Kondensationsmittel und von dem unveränderten Ausgangsmaterial befreien.

Nach dem Trocknen wurde mit Benzol oder Toluol erschöpfend ausgekocht. Das aus den konzentriertesten Lösungen bei Abkühlen ausgefallene oder aus den übrigen durch Alkoholzusatz gefällte Furoperylen wurde abgesaugt und mit dem Fällungsmittel gewaschen. Durch vielfaches Lösen und Füllen mit den angeführten Solventien konnte ein Schmelzpunkt von  $252^{\circ}$  (unkorr.) erreicht werden. Trotz mühsamer Versuche ließ sich eine Krystallisation dieses Körpers nicht erzielen. Der Mischschmelzpunkt der Substanzen aus beiden Darstellungsmethoden lag bei  $250$  bis  $251^{\circ}$ .

Der Körper ist in Eisessig und Alkohol nicht, beziehungsweise in der Hitze schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, Toluol und Chloroform.

Zur Analyse wurde im Exsiccator getrocknet.

2·214 mg Substanz gaben 7·315 mg  $\text{CO}_2$  und 0·953 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}$ :  $90\cdot20\%$  C,  $3\cdot78\%$  H.

Gef.:  $90\cdot17\%$  C,  $(4\cdot82)\%$  H