

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

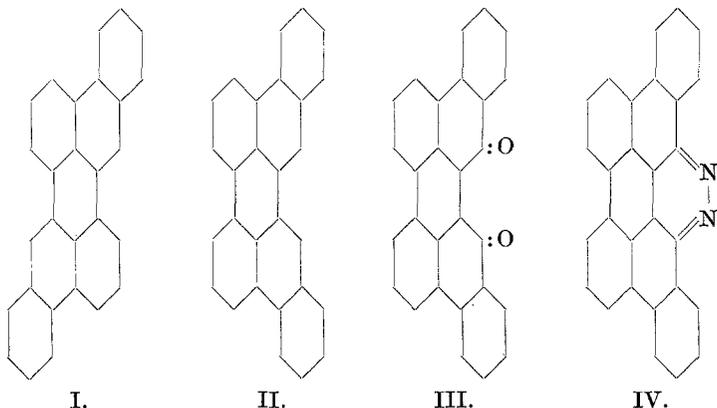
LVII. Mitteilung: Notiz über das
2,3,10,11-Dibenzperylenchinon-(1,12).

Von
A. Zinke.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Durch Behandeln von Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid in siedendem Benzol gewann *E. Clar*¹ einen Kohlenwasserstoff, dem er die Struktur eines 2,3,10,11-Dibenzperylens (II) zuschrieb. *A. Zinke*² und *E. Ziegler* konnten aber zeigen, daß diese Verbindung ein 2,3,8,9-Dibenzperylen (I) ist. Das Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen *E. Schauensteins*³ und *E. Bürgermeisters* bestätigt diese Auffassung. Das UV-Absorptionsspektrum des aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen Chinons entspricht im Typus dem des Perylen-3,9-Chinons. Da ein Chinon dieser Art nur aus dem 2,3,8,9-Dibenzperylen entstehen kann, muß dem Kohlenwasserstoff von *Clar* die Formel I zukommen.



¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

² Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

Das isomere 2,3,10,11-Dibenzperylen (II) synthetisierten *A. Zinke*² und *E. Ziegler* aus 9,9'-Diphenanthryl mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Backschmelze. Das aus II durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhältliche Chinon unterscheidet sich in seinen Eigenschaften vom *Clarschen* Chinon, es könnte ein 4,9- oder ein 1,12-Chinon (III) sein. Ersteres wird sich bilden, wenn der Kohlenwasserstoff II analog dem Perylen reagiert.⁴ Er baut sich aber aus zwei Phenanthrenresten auf, daher besteht auch die Möglichkeit, daß die Oxydation an den 1,12-Stellen unter Bildung eines 1,12-Chinons (III) angreift. Auf Grund der Eigenschaften des aus II gewonnenen Oxydationsproduktes vermuteten *A. Zinke*² und *E. Ziegler*, daß es das Dibenzperylenchinon-1,12 (III) ist. Die Untersuchung der UV-Absorption brachte in diesem Falle kein eindeutiges Ergebnis. Die Stellung der Carbonylgruppen ließ sich aber durch Darstellung eines Azins entscheiden. Durch Kochen mit Hydrazin geht das Chinon aus dem Kohlenwasserstoff II in ein Azin über, dem die Formel IV zukommen muß. Das fragliche Chinon ist demnach das 2,3,10,11-Dibenzperylenchinon-1,12 (III).

Darstellung des Azins IV (*L. Cermak*).

0,05 g Dibenzperylenchinon III wurden in 3 ccm Pyridin gelöst und zur siedenden Lösung 1 ccm einer 50%igen Hydrazinhydratlösung zugefügt. Durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen wurde die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der gelbe Rückstand mit Pyridin und Alkohol gewaschen. Durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol erhält man gelbe Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bis 360° erleidet die Verbindung keine Veränderung.

$C_{28}H_{14}N_2$ (378,1). Ber. C 88,87, H 3,73, N 7,40.

Gef. C 88,62, H 3,69, N 7,27.

⁴ *A. Zinke* und Mitarbeiter, *Mh. Chem.* **40**, 405 (1919); **44**, 365 (1923).