

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LVIII. Mitteilung: Über das 2,3,10,11-Dinaphtho-perylen.

Von

A. Zinke, F. Bossert und E. Ziegler.

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

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

Beim Behandeln von in Benzol suspendiertem Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{20}$, den *B. Schiedt*¹ näher untersuchte. Aus der Bruttoformel ist zu ersehen, daß er aus 2 Mol. Chrysen durch Dehydrierung entstanden sein muß, für seine Struktur kommen demnach die Formeln I und II in Betracht.

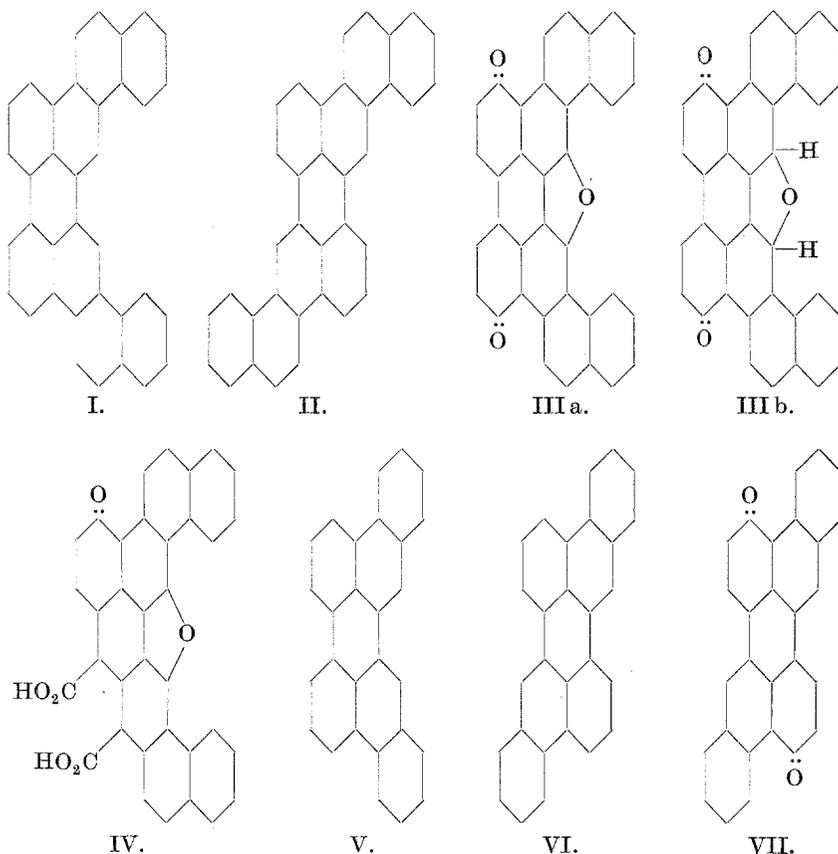
Die Ergebnisse von Abbauprobieren führten *Schiedt* zur Auffassung, daß der neue Kohlenwasserstoff das 2,3,10,11-Dinaphtho-perylen I ist. Durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig erhielt er zwei Produkte, ein Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ und eine Dicarbonsäure $C_{35}H_{16}O_6$.

Dem Chinon schreibt *Schiedt* in Analogie zu Resultaten, die *E. Clar*² bei der Untersuchung eines aus Phenanthren mit Aluminiumchlorid gewonnenen Dibenzperylens erhielt, die Struktur eines 2,3,10,11-Dinaphtho-1,12-furano-perylenchinons-(4,9) IIIa oder seines Dihydroproduktes IIIb zu. Die Abbausäure soll eine Ketodicarbonsäure der Formel IV sein. Ihr weiterer Abbau mit Hilfe der Alkalischmelze lieferte zwei Phenanthren-carbonsäuren: die Phenanthren-monocarbonsäure-(I) und eine Phenanthren-dicarbonsäure mit unbekannter Stellung der Carboxylgruppen.

Bei der reduzierenden Acetylierung des Chinons entsteht ein Triacetylderivat, durch das nach *Schiedt* der Furansauerstoff nachgewiesen erscheint.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1248 (1938); *Schiedt* gibt als Summenformel irrtümlich $C_{36}H_{18}$ statt $C_{36}H_{20}$ an.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 846 (1932).



Die Beweisführung *Schiedts* stützt sich im wesentlichen auf die Analogie seiner Resultate mit den von *Clar* am Dibenzperylen aus Phenanthren erhaltenen. *A. Zinke*³ und Mitarbeiter konnten aber zeigen, daß die Annahmen *Clars* nicht zutreffen. Der aus Phenanthren erhältliche Kohlenwasserstoff entspricht nicht der von *Clar* vorgeschlagenen Formel V, sondern der eines 2,3,8,9-Dibenzperylens (VI). Dieser Umstand veranlaßte uns, die Arbeit *B. Schiedts* zu überprüfen.

Den Ausgangsstoff gewannen wir nach den Angaben *Schiedts*.¹ Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs lieferte die von diesem Forscher beschriebenen Verbindungen: ein in braunroten Nadeln kristallisierendes Chinon (Schmp. 289°) und eine in gelbbraunen Nadeln kristallisierende Säure (Schmp. 268°).

³ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 115 (1941). — *A. Zinke*, *E. Ziegler* und *H. Gottschall*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 148 (1942). — *A. Zinke*, 57. Mitteilung, Mh. Chem. **80**, 202 (1949). — *E. Schauenstein* und *E. Bürgermeister*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

Unsere Analysen des Chinons bestätigen die von *Schiedt* für diese Verbindung aufgestellte Formel $C_{36}H_{18}O_3$. Die reduzierende Acetylierung liefert, was schon *Schiedt* feststellte, eine Triacetylverbindung (Schmp. 287°). Ein Tribenzoylderivat (Schmp. 331°) läßt sich durch Schütteln der roten Küpe des Chinons mit Benzoylchlorid darstellen. Auch die Analysen dieser Verbindungen beweisen, daß die von *Schiedt* für das Chinon aufgestellte Formel zutrifft. Da es bei der Zinkstaubdestillation zum Ausgangsprodukt reduziert wird, kann bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs zum Chinon keine Ringaufspaltung stattgefunden haben. Zwei der O-Atome gehören den Chinoncarbonylen an. Eine Hydroxylgruppe kann nicht vorhanden sein, denn das Chinon ist in wäßriger Natronlauge auch in der Kochhitze unlöslich. *Schiedt* nimmt deshalb an, daß das dritte O-Atom Bestandteil eines Furanringes ist. Da das Chinon mit o-Phenylendiamin nicht reagiert, mit Hydrazinhydrat auch kein Azin bildet, schließt er o-Stellung der Carbonyle aus und schreibt dem Chinon die Strukturformel IIIa oder IIIb zu.

Diese Auffassung entbehrt aber einer gesicherten Begründung. Abgesehen davon, daß die Bildung eines Furanringes bei der Oxydation des Dinaphthoperylens höchst unwahrscheinlich ist,⁴ besteht auch keine Analogie zwischen dem Oxydationsprodukt des aus Phenanthren mit Aluminiumchlorid darstellbaren Dibenzperylens VI und dem des Dinaphthoperylens. *Zinke*³ und Mitarbeiter erbrachten den Beweis, daß das Chinon des Dibenzperylens VI der Summenformel $C_{28}H_{14}O_2$ entspricht, demnach kein drittes Sauerstoffatom enthält. Die *Clarsche* Formulierung dieses Chinons als ein Furanderivat trifft demnach nicht zu, es ist vielmehr ein 2,3,8,9-Dibenzperylenchinon-(4,10) (VII). Damit fällt auch einer der Gründe weg, die *Schiedt* zur Aufstellung der Formel III für sein Dinaphthoperylenchinon bewogen. Das experimentelle Material der Arbeit *B. Schiedts* reicht für eine gesicherte Aussage über die Struktur seines Dinaphthoperylenchinons nicht hin. Wir erweiterten es durch eine Untersuchung der Abbausäure. Unsere Versuche bringen einige neue Ergebnisse, die unseres Erachtens mit der *Schiedtschen* Strukturformel III nicht in Einklang zu bringen sind. Sie veranlassen uns, für das Dinaphthoperylenchinon die Formel VIII vorzuschlagen.

Schiedt findet für die Abbausäure die Bruttoformel $C_{35}H_{16}O_6$. Aus unseren Analysen der Säure und von einigen ihrer Derivate geht aber hervor, daß sie der Zusammensetzung $C_{36}H_{20}O_6$ entspricht. Bei der Oxydation des Dinaphthoperylens zur Säure bleiben demnach sämtliche C-Atome erhalten. vom Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ unterscheidet sich die Säure durch den Mehrgehalt von drei Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen. Vier Sauerstoffatome gehören zwei Carboxylgruppen an, denn die Säure

⁴ S. die folgende Mitteilung.

gibt beim Behandeln mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff einen Dimethylester. Die beiden restlichen Sauerstoffatome müssen in Chinon-carbonylen vorhanden sein, denn die Säure gibt in alkalischer Lösung eine rote Küpe.

Durch Reduktion der Abbausäure mit Zinkstaub in Pyridin-Eisessig¹ bzw. mit Hydrazinhydrat in Pyridin entsteht eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung. Sie gleicht in ihren Eigenschaften der von *Schiedt* beschriebenen und auf gleiche Art erhaltenen, unterscheidet sich aber von dieser im Schmelzpunkt und in den Analysenwerten. Die von uns erhaltene Verbindung schmilzt bei 233°, *Schiedt* gibt für sein Reduktionsprodukt den Schmelzpunkt 331° an. Von Bedeutung ist die Beobachtung, daß unser Reduktionsprodukt in kalter, wäßriger Natronlauge unlöslich ist, beim Kochen aber in die Säure rückverwandelt wird. Dieses Verhalten erinnert an die von *R. Schöll*⁵ entdeckten Antrahydrochinon-carbonsäurelaktone. Durch Acetylierung der reduzierten Säure entsteht ein Monoacetylderivat, sie muß demnach eine Monooxy-laktoncarbonsäure sein.

Die Abbausäure selbst gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin eine Diacetylverbindung. Durch Zinkstaubdestillation entsteht aus ihr ein Kohlenwasserstoff, dessen Analysenwerte einem Dinaphthyl-phenanthren entsprechen. Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der Natronkalkdestillation der Abbausäure gestützt. Diese liefert einerseits Phenanthren (XIV), das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und durch Oxydation zum Phenanthrenchinon identifiziert werden konnte, andererseits aber Naphthalin (XV). Die Entstehung des letzteren konnten wir an seinem charakteristischen Geruch feststellen, eine Reindarstellung gelang nicht, da wir nur kleine Mengen der Säure bei unseren Versuchen einsetzen konnten.

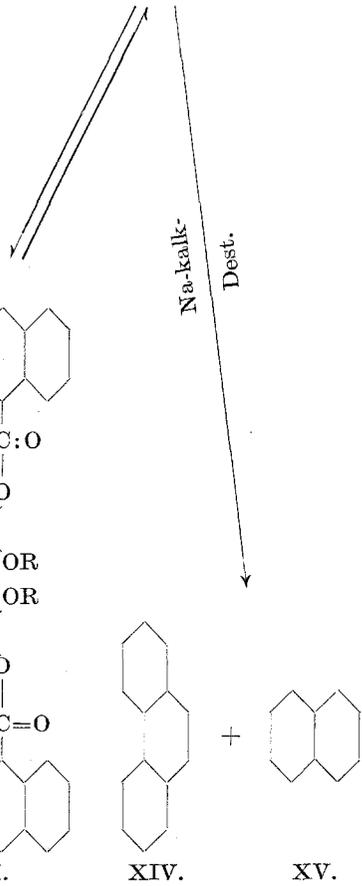
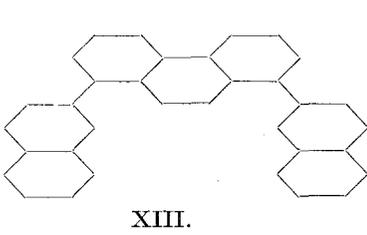
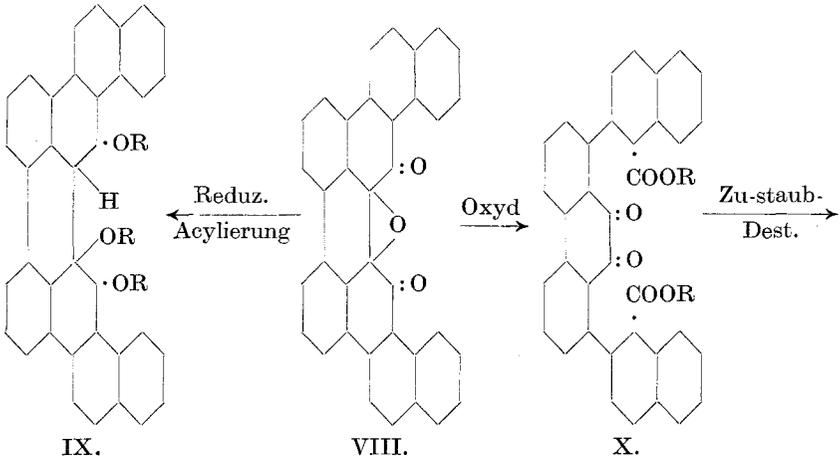
Die Resultate unserer Untersuchungen sind unseres Erachtens am besten mit der Formel VIII für das Dinaphthoperylenchinon in Einklang zu bringen. Es ist auch naheliegend, daß aus einem Kohlenwasserstoff I ein 1,12-Chinon entstehen wird, da ja auch das analog gebaute Dibenzperylen V ein 2,3,10,11-Dibenzperylen-1,12-chinon liefert.⁶ Das dritte O-Atom dürfte einem Äthylenoxydriering angehören, der bei der reduzierenden Acylierung unter Bildung von Triacylderivaten (IX, R = —CO · CH₃ bzw. —CO · C₆H₅) aufgespalten wird.

Der weitere Abbau des Chinons liefert die Abbausäure X (R = H), die offenbar ähnlich wie Antrachinoncarbonsäurechloride in der tautomeren Form XI (R = H) zu reagieren vermag,⁷ denn beim Erhitzen mit

⁵ *R. Schöll* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 616, 1278, 1424 (1929).

⁶ *A. Zinke*, Mh. Chem. **57**. Mitteilung, Mh. Chem. **80**, 202 (1949).

⁷ *R. Schöll* und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **493**, 56 (1932); **494**, 201 (1932).



Essigsäureanhydrid und Pyridin liefert sie eine Diacetylverbindung XI ($R = -COCH_3$), bei der reduzierenden Acetylierung ein Monoacetylderivat XII.⁸

Gestützt wird die Formel X der Abbausäure auch durch die Ergebnisse der Zinkstaub- und der Natronkalkdestillation. Erstere liefert einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{34}H_{22}$, offenbar das 1,8-Dinaphthylphenanthren XIII, letztere Phenanthren (XIV) und Naphthalin (XV). Die Abbausäure ist demnach eine 2',2'',1,8-Dinaphthylphenanthrenchinon-9,10-dicarbonsäure-1',1'' (X, $R = H$), das Chinon ein Derivat (VIII) des 1',2',1'',2'',2,3,11,10-Dinaphthoperylen-chinons-1,12.

Mit der von uns vorgeschlagenen Struktur X der Abbausäure ist auch die von *Schiedt*¹ beobachtete Bildung einer Phenanthrenmonocarbonsäure-1 und einer Phenanthrendicarbonsäure durch Alkalischemelze erklärlich.

Experimenteller Teil.

*Oxydation des Dinaphthoperylens I.*¹ 5 g Dinaphthoperylen, gewonnen nach den Angaben *B. Schiedts*,¹ werden in 300 ccm Eisessig suspendiert und mit 20 g Natriumbichromat am Rückflußkühler 90 Min. zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Flüssigkeit wird mit der doppelten Menge warmen Wasser verdünnt, der entstandene braune Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit heißem Wasser ausgewaschen. Zur Trennung der Säure vom Chinon wird das Rohprodukt (4,7 g) 4mal mit 500 ccm n/10-Natronlauge ausgekocht.

Aus den vereinigten Filtraten fällt die Abbausäure durch Zusatz von Salzsäure in hellgelben Flocken aus. Die Rohsäure (3 g) wurde durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt. Die gelbbraunen Kriställchen schmelzen bei 267,8°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Abbausäure schwer löslich, gut löslich in siedendem Pyridin und siedendem Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit blaugrüner Farbe. Die heiße, gelbe Lösung in wäßriger Natronlauge wird auf Zusatz von Küpensalz rot, nach kurzem Stehen scheidet sich eine rote Substanz in feinen Nadeln aus.

Analyse der Säure (X, $R = H$):

$C_{36}H_{20}O_6$. Ber. C 78,82, H 3,68. Gef. C 78,45, H 3,44.

Das Rohchinon (1 g) reinigten wir durch Umküpen und nachträgliche Sublimation im Wasserstoffstrom. Die in braunroten Nadeln erhaltene Verbindung schmilzt bei 289°. Sie ist in den tiefersiedenden Lösungsmitteln schwer löslich, in siedendem Nitrobenzol und Pyridin gut löslich. Die Küpe ist rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure rotviolett.

$C_{36}H_{18}O_3$. Ber. C 86,73, H 3,64. Gef. C 86,85, H 3,55.

Bei der Zinkstaubdestillation des Chinons erhält man orangegelbe Nadeln, die wir durch nochmalige Sublimation und durch Umkristallisieren aus Toluol reinigten. Schmp. und Mischschmp. dieses Produktes mit reinem Dinaphthoperylen: 240°.

⁸ Es könnte sich auch um gemischte Anhydride handeln. *S. R. Scholl* und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 107 (1929).

Acetylderivat (IX, R = ·COCH₃) des reduzierten Chinons VIII. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach den Angaben von *Schiedt*.¹ Zur Reinigung kristallisierten wir das gelbe Rohprodukt aus Pyridin um. Grünlichgelbe Kristalle, Schmp. 287°.

C₄₂H₂₈O₆ (628,2). Ber. C 80,24, H 4,49. Gef. C 80,16, H 4,46.

Benzoylderivat (IX, R = ·COC₆H₅) des reduzierten Chinons VIII. 0,5 g in 200 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge fein verteiltes Chinon wurden unter Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade und Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes durch Eintragen von 2 g Natriumhydrosulfit verküpt. Man läßt erkalten und fügt unter kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen 10 ccm Benzoylchlorid zu. Die Benzoylverbindung scheidet sich in gelben Flocken ab. Man filtriert und kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt (0,51 g) aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, Schmp.: 331°, in siedendem Nitrobenzol und kochendem Pyridin leicht löslich.

C₅₇H₃₄O₆ (814,3). Ber. C 84,01, H 4,20. Gef. C 84,02, H 4,11.

Zur Verseifung wurden 0,35 g der Benzoylverbindung in 10 ccm konz. Schwefelsäure 90 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die ursprünglich hellgelbe Lösung färbt sich allmählich violett. Zur Abscheidung des Chinons verdünnt man mit 50 ccm heißem Wasser, filtriert die dunkelbraune flockige Fällung und wäscht mit Wasser nach. Zur Reinigung wurde aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert und die erhaltenen orangeroten Kristalle im Kohlendioxydstrom sublimiert. Schmp. und Mischschmp. des so gewonnenen Präparats: 289°.

Oxydation des Chinons VIII. 0,5 g feingepulvertes Chinon werden in 15 ccm Eisessig mit 2 g Natriumdichromat 6 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Durch Verdünnen der heißen Reaktionsflüssigkeit mit 150 ccm heißem Wasser wird das Reaktionsprodukt abgeschieden und zur Isolierung der gebildeten Abbausäure (X, R = H) zweimal mit 100 ccm n/10 wäßriger Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wird die Säure durch Ansäuern mit verd. Salzsäure in gelben Flocken abgeschieden. Der mehrmals mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,2 g. Gelbbraune Kristalle, Schmp. und Mischschmp.: 267°.

Methylester der Abbausäure (X oder XI, R = CH₃). Man erhitzt 0,4 g feingepulverte Abbausäure in 100 ccm Methylalkohol unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade und leitet einen kräftigen Chlorwasserstoffstrom durch die siedende Flüssigkeit. Die Säure geht zunächst in Lösung, nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Flocken ab. Nach Beendigung der Veresterung verdünnt man mit 200 ccm warmem Wasser und läßt über Nacht stehen. Durch Umkristallisieren aus siedendem

Toluol erhält man gelbe Kriställchen mit dem Schmp. 228°. Ausbeute 0,32 g.

$C_{38}H_{24}O_6$ (576,2). Ber. C 79,15, H 4,19. Gef. C 78,77, 78,93, H 3,93, 3,99.

Durch Verseifen des Esters (0,4 g) mit konz. Schwefelsäure (12 ccm) auf dem siedendem Wasserbade erhält man die Abbausäure zurück. Das Verseifungsprodukt wurde durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden und aus siedendem Nitrobenzol mit etwas Tierkohle umkristallisiert. Gelbbraune Kriställchen. Schmp. und Mischschmp. 268°.

Reduktionsprodukt der Abbausäure. Zu einer Lösung von 1 g Abbausäure in 50 ccm Pyridin fügt man 10 ccm Eisessig und 1 g Zinkstaub und erhitzt 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden.¹ Beim Erkalten der heiß filtrierte Flüssigkeit scheiden sich gelbe Nadeln ab. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und kristallisiert aus Pyridin unter Zusatz von Tierkohle um. Gelbe Nadeln, Schmp. 233°, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure orangerot.

Das gleiche Reduktionsprodukt erhält man durch Kochen einer Lösung von 0,2 g Abbausäure in 7 ccm Pyridin unter Zusatz von 2 ccm Hydrazinhydrat. Nach Beendigung der Reaktion (nach etwa 10 Min.) fügt man zur dunkelroten Lösung 3 ccm Alkohol und läßt Erkalten. Das in goldgelben, glitzernden Nadeln abgeschiedene Rohprodukt wird, wie oben angegeben, durch Umkristallisieren aus Pyridin gereinigt. Gelbe Nadeln, Schmp. 233°, der Mischschmp. mit dem oben dargestellten Präparat zeigte keine Depression. In verd. wäßriger Natronlauge löst sich das Reduktionsprodukt beim Kochen allmählich mit gelber Farbe auf. Zusatz von Kupensalz bewirkt Rotfärbung und Abscheidung roter Flocken.

$C_{36}H_{20}O_5$ (532,2). Ber. C 81,19, H 3,78. Gef. C 80,99, H 3,37.

Acetylderivat der reduzierten Säure (XII). Zu einer heißen Lösung von 0,5 g der reduzierten Säure in 20 ccm Pyridin fügt man 50 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und kocht unter Rückfluß etwa 10 Min. Die ursprünglich dunkle Farbe der Flüssigkeit schlägt in hellgelb um. Beim Erkalten und Stehen über Nacht scheidet sich das Acetylderivat in hellgelben Kriställchen ab. Rohausbeute 0,45 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus 10 ccm siedendem Nitrobenzol um. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 282°.

Das Acetylderivat ist in siedendem Pyridin und in siedendem Nitrobenzol leicht löslich, in Toluol auch in der Kochhitze schwer löslich, in Chloroform und in Alkohol unlöslich. Die gelbe Lösung in kalter konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot. Die Verbindung ist auch in kochender verd. Natronlauge unlöslich, durch Zusatz von Natriumhydrosulfat tritt keine Veränderung ein.

$C_{38}H_{22}O_6$ (574,2). Ber. C 79,43, H 3,86. Gef. C 79,00, H 3,79.

Acetylderivat der Abbausäure (XI, R = ·COCH₃). Eine Lösung von 0,5 g Abbausäure in 15 ccm Pyridin wird unter Zusatz von 5 ccm Essigsäureanhydrid 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierte Lösung scheiden sich nach 48stündigem Stehen gelbe Kristalle

ab (0,45 g), die durch Umkristallisieren aus 90 ccm siedendem Toluol gereinigt wurden. Gelbe, rechteckige Plättchen, Schmp. 205°, bei längerem Aufbewahren färbt sich die Substanz bräunlichgelb.

Die Acetylverbindung ist in Pyridin und Nitrobenzol in der Kochhitze gut löslich, mäßig löslich in siedendem Toluol, unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther. In kalter, verd. wäßriger Natronlauge löst sie sich nicht, beim Erwärmen geht sie allmählich in Lösung. Durch Zusatz von Natriumhydro-sulfit tritt Rotfärbung ein. In konz. Schwefelsäure ist die Acetylverbindung mit blaugrüner Farbe löslich.

$C_{40}H_{24}O_8$ (632,2). Ber. C 75,93, H 3,83. Gef. C 76,22, H 3,43.

Zinkstaubdestillation der Abbausäure. Eine Mischung von 0,5 g der Abbausäure mit 10 g Zinkstaub werden auf dem üblichen Wege im Wasserstoffstrom einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Als Destillat erhält man einen in gelben Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff, der durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol gereinigt wurde. Ausbeute: etwa 0,1 g, Schmp. 216°.

Die Verbindung (XIII) ist in kalter konz. Schwefelsäure mit schwach rotgelber, in der Wärme mit violetter Farbe löslich. In siedendem Toluol ist sie leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aceton.

$C_{34}H_{22}$ (430,2). Ber. C 94,85, H 5,15. Gef. C 94,28, 94,59, H 5,47, 4,92,

Natronkalkdestillation der Abbausäure. Eine Mischung von 0,5 g Säure und 5 g gut gepulvertem Natronkalk wurde im Wasserstoffstrom erhitzt. Es sublimieren gelblichweiße Plättchen, die stark nach Naphthalin riechen. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zweimal resublimiert. Der Schmp. der nunmehr weißen Plättchen und ihr Mischschmp. mit Phenanthren lagen bei 100°.

Zur weiteren Identifizierung wurden 0,05 g des Sublimats in 1 ccm Eisessig gelöst und zur siedenden Lösung 0,25 g Natriumdichromat, gelöst in 2 ccm Eisessig, zugefügt. Nach 30 Min. langem Kochen wurde mit heißem Wasser gefällt und der rotgelbe Niederschlag aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Orangegelbe Nadeln mit dem Schmp. 204°. Der Mischschmp. mit Phenanthrenchinon zeigte keine Depression.