

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LX., kurze Mitteilung: Über das vermeintliche
 2,3,10,11-Dinaphthoperylen B. Schiedts.

Von

A. Zinke und W. Zimmer.

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

(Eingelangt am 17. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Dem aus Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol entstehenden Kohlenwasserstoff schrieb *B. Schiedt*¹ die Mol.-Formel $C_{36}H_{20}$ und die Struktur eines Dinaphthoperylens I zu. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig liefert er ein Chinon $C_{36}H_{18}O_3$ und eine Dicarbonsäure $C_{35}H_{16}O_6$. Letztere ergibt durch Alkalischmelze eine Phenanthrenmonocarbonsäure-(I) und eine nicht anhydrierbare Phenanthrendicarbonsäure mit unbekannter Stellung der Carboxyle.

Eine Untersuchung der Abbausäure führte *A. Zinke, F. Bossert* und *E. Ziegler*², ausgehend von der von *Schiedt* für den Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{20}$ aufgestellten Strukturformel, zur Annahme, daß das Chinon der Formel II, die Abbausäure der Formel IIIa ($C_{36}H_{20}O_6$) entspricht. Letztere wäre demnach ein Derivat des 1,8-Dinaphthylphenanthrens IIIb. Der bei der Zinkstaubdestillation der Abbausäure entstehende Kohlenwasserstoff schien diese Auffassung zu stützen, denn die Werte seiner Elementaranalyse entsprachen der Formel $C_{34}H_{22}$ (IIIb).

Bei der Weiterführung der Versuche machten wir nun die überraschende Feststellung, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Chromsäure wieder die Abbausäure liefert. Bei der Zinkstaubdestillation kann demnach keine Decarboxylierung stattgefunden haben, wie sie ein Übergang der Säure IIIa in IIIb erfordern würde. Der Kohlenwasserstoff entsteht auch bei der Natronkalkdestillation des Chinons.

Diese Befunde veranlaßten uns, das Mol.-Gewicht des *Schiedtschen* Kohlenwasserstoffes, das dieser Forscher mit Hilfe der *Rast*-Methode (Campher) ermittelte¹, zu überprüfen.

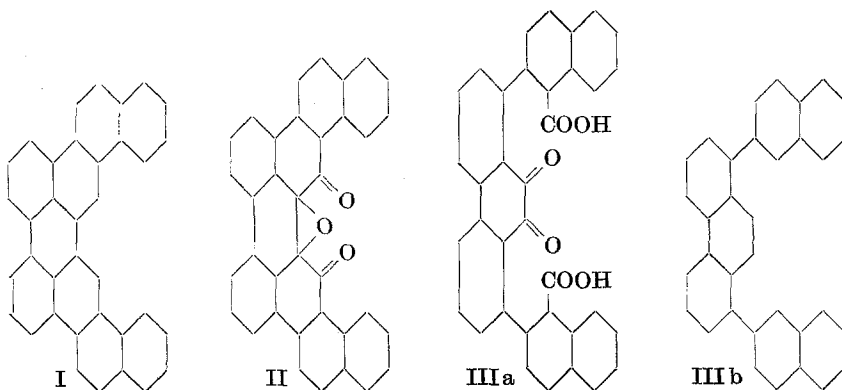
¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1248 (1938).

² Mh. Chem. 80, 204 (1949).

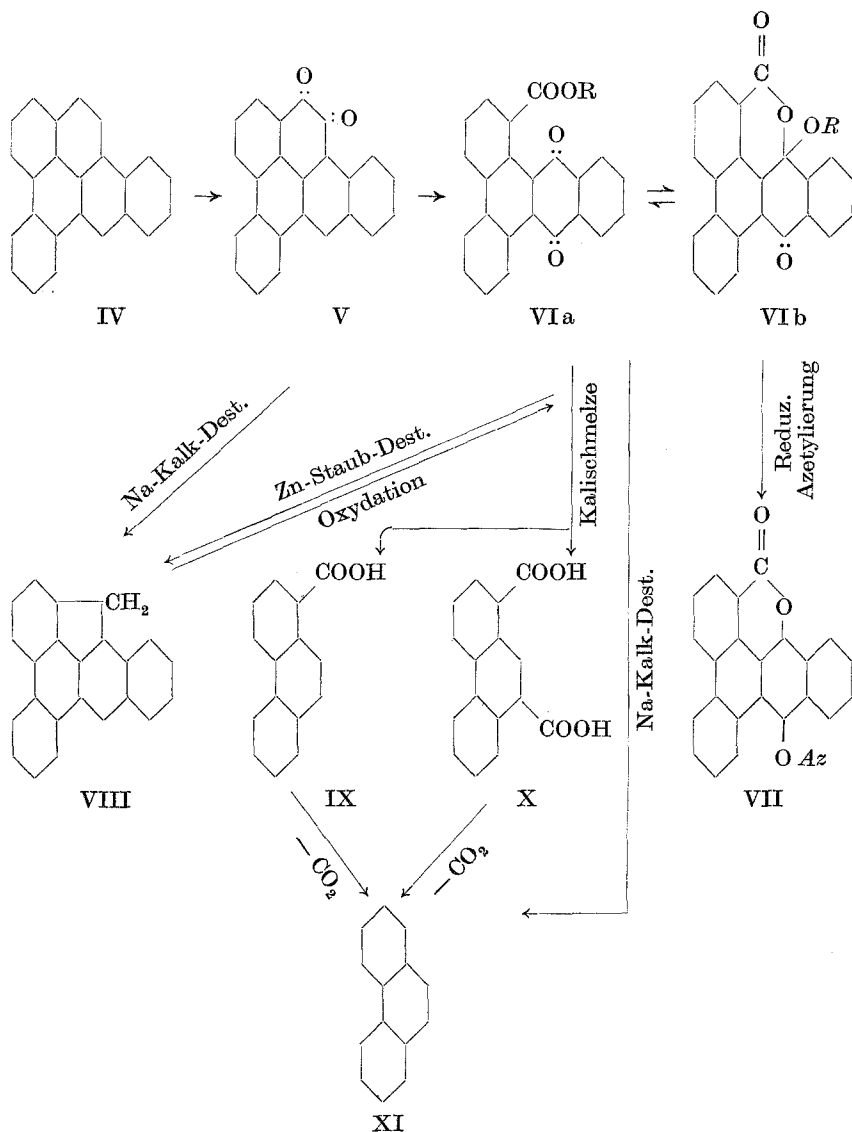
Die von uns nach der Methode von *E. Fromm* und *A. Friedrich*³ mit Naphthalin als Lösungsmittel durchgeführten Bestimmungen lieferten wesentlich tiefere Werte als sie *Schiedt* erhielt; sie entsprechen der Formel $C_{24}H_{14}$. Auch die für den Methylester der Abbausäure und für den aus dieser durch Zinkstaubdestillation entstehenden Kohlenwasserstoff ermittelten Mol.-Gewichte stimmen nicht mit den Formeln IIIa bzw. IIIb überein, die erhaltenen Werte entsprechen der Zusammensetzung $C_{23}H_{11}O_3 \cdot OCH_3$ (VIa und VIb, $R = CH_3$, mit der auch der Methoxylwert gut vereinbar ist) bzw. der Formel $C_{23}H_{14}$ (VIII).

Diese Befunde sind mit der bisherigen von *Schiedt* für den aus Chrysen erhältlichen Kohlenwasserstoff aufgestellten und von uns ohne Überprüfung benützten Formel I nicht vereinbar. Bei der Umsetzung des Chrysens mit Aluminiumchlorid in Benzol findet demnach keine Vereinigung zweier Chrysenreste statt, vielmehr reagiert offenbar das Chrysen mit dem Benzol unter Bildung des noch nicht beschriebenen Dibenzpyrens IV. Mit dieser Strukturformel sind alle bisher studierten Umsetzungen, die wir im nachstehenden Formelschema zusammenfassen, gut vereinbar. Das Chinon ($C_{24}H_{12}O_2$, V) enthält kein drittes Sauerstoffatom, dessen Einordnung in eine Strukturformel bisher immer Schwierigkeiten bereitete. Die durch die Formeln V bis XI dargestellten Übergänge verlaufen zum Teil analog entsprechenden Reaktionen des Chrysen-chinons. Die Tautomerie der Abbausäure im Sinne VIa und VIb bewiesen wir durch Darstellung isomerer Methylester (VIa und VIb, $R = CH_3$) und durch spektroskopische Untersuchung. Eine ausführliche Darstellung mit den experimentellen Grundlagen werden wir in einer besonderen Mitteilung bringen. Über das Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen wird *E. Schauenstein* gesondert berichten.

Formelübersicht.



³ Z. angew. Chem. 39, 824 (1926).



Die aus der Phenanthrenmonocarbonsäure-(1) (IX) durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure erhaltliche 9,10-Phenanthrenchinon-monocarbonsäure-(1) zeigt ein bemerkenswertes Verhalten, das wir noch näher untersuchen wollen. Die gelbe alkalische Lösung gibt mit Natriumhydrogensulfid über orangerot eine reoxydable grünlichgelbe Kúpe. In Gegenwart von Ca-Ionen wird durch Kúpensalz die Lösung über *tiefgrün* grünlichgelb. Mg-, Ba-, Sr-, Al-Ionen verändern hingegen den Farbenumschlag nicht.