

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LXI. Mitteilung: Über den oxydativen Abbau des
2,3,8,9-Dibenzperylens.

Von

A. Zinke, K. Holzer und E. Ziegler.

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

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

(Eingelangt am 4. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Vor einiger Zeit erbrachten wir den Nachweis¹, daß der aus Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid erhältliche Kohlenwasserstoff entgegen der Auffassung *E. Clars*² ein 2,3,8,9-Dibenzperylen (I) ist. *Clar* schrieb ihm die Struktur eines 2,3,10,11-Dibenzperylens (XI) zu. Diese von *A. Zinke*¹ und *E. Ziegler* über das 9,9'-Diphenanthryl synthetisierte Verbindung ist jedoch mit dem *Clarschen* Kohlenwasserstoff nicht identisch. Obwohl *Clar*³ zunächst Einwände gegen die von *Zinke*¹ und *Ziegler* vorgeschlagene Formel I seines Kohlenwasserstoffes erhob, scheint er sich neuerdings dieser Auffassung angeschlossen zu haben⁴. Für die Richtigkeit unserer Formel I können wir nun auch das Ergebnis des oxydativen Abbaues ins Treffen führen, bei dem Pentacenabkömmlinge als Abbauprodukte gefaßt werden konnten. Verbindungen dieses Ringsystems können nur aus einem Kohlenwasserstoff der Formel I, aber nicht aus einem der Formel XI entstehen. Die Resultate der Abbauprobe sind demnach eine weitere Stütze für die Strukturformel I.

Schon *Clar*² zeigte, daß bei der Oxydation seines Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure in Eisessig neben einem Chinon eine Abbausäure ent-

¹ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942, mit *H. Gottschall*); Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

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

³ *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 238. Berlin: Springer-Verlag. 1941.

⁴ *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **82**, 53 (1949).

steht, der er die Formel $C_{26}H_{12}O_5$ zuschrieb. Da er das Chinon als ein Furanoderivat XII auffaßte, hielt er die Säure für eine Chinonmonocarbonsäure XIII. Dem Chinon kommt jedoch die Formel II zu^{1, 5}, weshalb *Zinke*, *Ziegler* und *Gottschall* annahmen, sie sei eine Dicarbonsäure $C_{27}H_{14}O_5$ (XIV) des Benzpentacens.

Das Chinon und die Säure sind jedoch, wie wir bei der Fortführung unserer Versuche feststellen konnten, nicht die einzigen Produkte, die beim Abbau mit Chromsäure in Eisessig gebildet werden. Es gelang uns, drei weitere Spaltprodukte zu fassen und durch sie einen tieferen Einblick in den Ablauf des oxydativen Abbaues zu bekommen.

Die schon von *Clar* beschriebene Säure erwies sich tatsächlich als ein Derivat des Pentacens, denn sie liefert bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff, dessen Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen einem Naphthobenzanthren VIII entsprechen. Der Säure kommt demnach zwar die von *Clar* aufgestellte Summenformel zu, ihrer Struktur nach ist sie aber wohl eine Benzpentacen-chinon-monocarbonsäure III. Der weitere Oxydationsverlauf scheint nun so zu sein, daß die Säure zunächst zu einem von uns nicht gefaßten Chinon IV decarboxyliert wird. Dieses Zwischenprodukt wird dann zur Verbindung V, einem Oxychinon, oxydiert. Infolge der Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes ist es verhältnismäßig leicht isolierbar. Daß es noch das Ringsystem der Abbausäure III besitzt, beweist seine ebenfalls den Kohlenwasserstoff VIII liefernde Zinkstaubdestillation.

Bei der weiteren Oxydation wird nun der aufgepfropfte Benzolkern des Oxychinons V unter Bildung des Laktons VI, das als 5,14-Dioxy-pentacen-7,12-chinon-6-monocarbonsäurelaktone zu bezeichnen ist, aufgespalten. Bei seiner Zinkstaubdestillation entsteht ein Kohlenwasserstoff, der in seinen Eigenschaften identisch ist mit dem von *E. Philippi*⁶ näher beschriebenen, aus den beiden Hydropentacenen IX und X bestehenden Kohlenwasserstoffgemisch. Dieses bildet sich nach *W. H. Mills* und *M. Mills*⁷ bei der Reduktion des Pentacendiechinons mit Jodwasserstoff. Als weitgehend abgebautes Produkt konnten wir in geringen Mengen auch Phthalsäureanhydrid VII isolieren; seine Anwesenheit unter den Oxydationsprodukten ist wohl durch eine Aufspaltung des Pentacengerüsts bedingt.

Mit der von uns für den *Clarschen* Kohlenwasserstoff vorgeschlagenen Strukturformel I sind die Resultate des oxydativen Abbaues gut in Einklang zu bringen. Die erste Reaktionsstufe ist jedenfalls das Chinon,

⁵ *E. Schauenstein* und *E. Bürgermeister*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

⁶ *Mh. Chem.* **35**, 375 (1914). — *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

⁷ *J. chem. Soc. London* **101**, 2194 (1912).

denn auch bei dessen Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bilden sich die übrigen, von uns gefaßten Verbindungen III, V und VI. Fraglich bleibt allerdings die Stellung seiner Carbonyle. Wir formulierten es seinerzeit als Dibenzperylen-4,10-chinon II^{1, 5}; auch das nachstehend angeführte Reaktionsschema geht von dieser Strukturauffassung aus. Den Ergebnissen der Abbauprobe nach könnte es auch ein Dibenzperylen-1,7-chinon XV sein. Diese Möglichkeit, die auch mit einer Ableitung des Kohlenwasserstoffes vom Pentacen gut in Einklang stünde, muß auch erwogen werden, da ja der Kohlenwasserstoff I aus zwei Phenanthrenresten aufgebaut ist; die Oxydation könnte demnach gerade an den 1,7-Stellen angreifen. Dem Ergebnis der spektrographischen Untersuchung⁵ nach ist es jedoch ein Abkömmling des Perylen-4,10-chinons; dieser Befund veranlaßte uns, ihm die Strukturformel II zuzuordnen. Wir können auch keine neuen experimentellen Unterlagen anführen, die zu einer Änderung dieser Formulierung zwingen würden.

Das Oxychinon V ist offenbar die Vorstufe des Laktons VI. Diese Annahme findet eine Stütze in der Feststellung, daß seine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ausschließlich die Verbindung VI liefert.

Die Isolierung der einzelnen Abbauprodukte ist zwar mühsam, aber relativ einfach. Leider sind die Ausbeuten recht mäßig, was wohl dadurch bedingt ist, daß die einzelnen Reaktionen mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten ablaufen.

Das Chinon bleibt als Rückstand bei der Filtration des heißen Oxydationsgemisches. Die übrigen Produkte finden sich in der Mutterlauge und können mit Wasser gefällt werden. Die Abtrennung der Säuren III und VI und die des Oxychinons V ist durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze in wäßriger Natronlauge bzw. in Wasser möglich. Da wir nur geringe Mengen des Ausgangskohlenwasserstoffes I einsetzen konnten, mußten wir einen Teil der Versuche nach den eleganten mikropräparativen Methoden *F. Emichs*⁸ ausführen, die uns auch bei dieser Arbeit ausgezeichnete Dienste leisteten.

Experimenteller Teil.

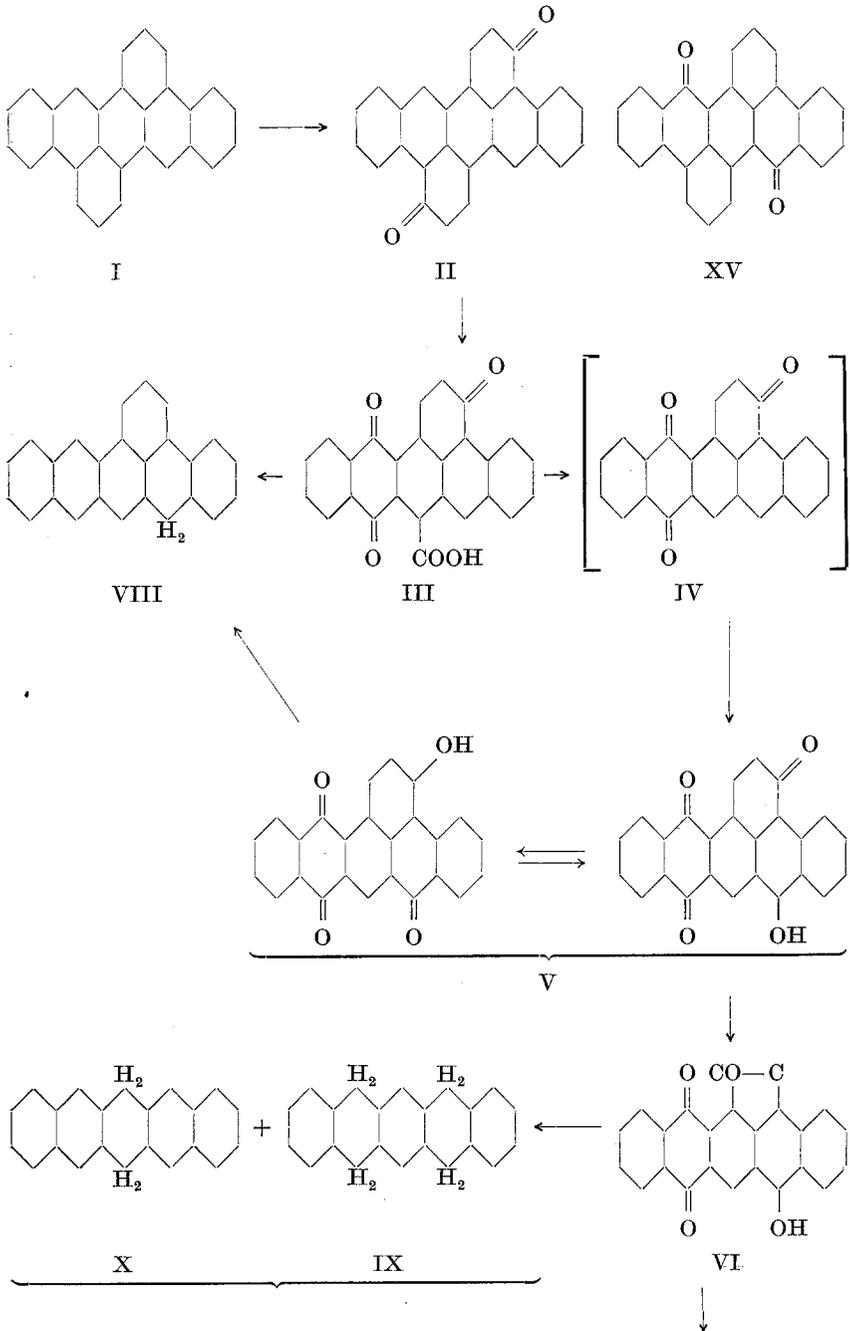
2,3,8,9-Dibenzperylen (I)

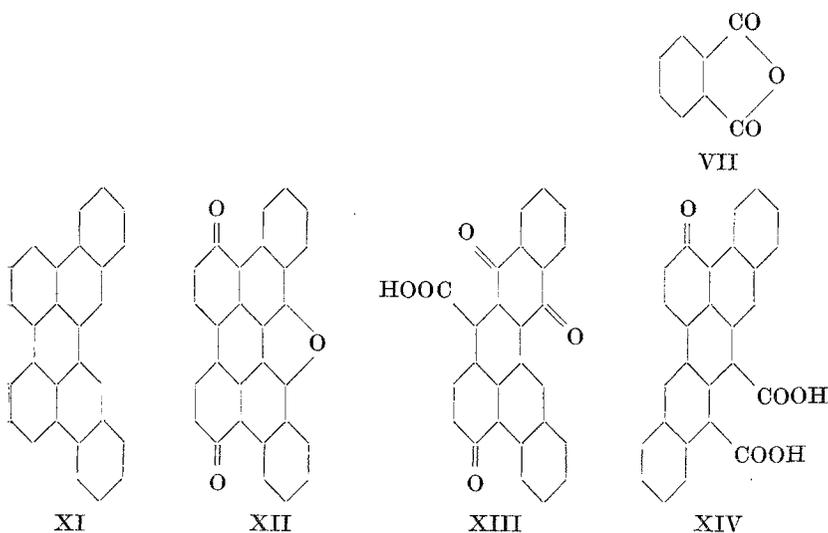
(5,6,12,13-Dibenzpentacen)

wurde nach *Clar*² aus Phenanthren auf folgende Art gewonnen: 14 g Phenanthren, 100 ccm getrocknetes Benzol und 4 ccm Brom werden mit 20 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach Aufhören der anfänglich starken HBr-Entwicklung wurde langsam zum Sieden erhitzt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, der gepulverte rotbraune

⁸ *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, S. 121. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

Formelübersicht.





Rückstand (18 g) mit 60 ccm Benzol kalt extrahiert und das Nichtgelöste mit Benzol gewaschen. Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt (1,6 g) im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 360° und kristallisiert aus siedendem Nitrobenzol um. Ausbeute zirka 5% des angewandten Phenanthrens. Goldgelbe Nadeln, Schmp. 347 bis 348° (unkorr.; nach *Clar* 343° uncorr.).

Oxydation des 2,3,8,9-Dibenzperylens mit Chromsäure in Eisessig^{1, 2}.

0,5 g fein gepulvertes Dibenzperylen werden mit wenig Eisessig zu einer Paste angerieben, dann in 30 ccm Eisessig suspendiert und in die zum Sieden erhitzte Suspension im Laufe 1 Std. eine Lösung von 1,3 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig zutropfen gelassen. Nach weiterem 3stündigem Kochen filtriert man heiß und reinigt den Rückstand, der aus dem Chinon II besteht, durch Umküpen und Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Braune glänzende Nadeln, Schmp. 377 bis 378° (unkorr.; unsere frühere Angabe 367°).

Zur Isolierung der übrigen von uns gefaßten Oxydationsprodukte verdünnt man die beim Chinon abfallende Eisessigmutterlauge mit Wasser, erhitzt zum Sieden und saugt ab. Der rotbraune Niederschlag (0,25 g) enthält die Verbindungen III, V, VI und VII. Er wird zunächst mit heißem Wasser gewaschen und noch feucht mit etwa der 50fachen Menge 2%iger NaOH behandelt. Die dunkle Lösung wird am Wasserbad erwärmt, heiß filtriert und der Rückstand mit heißer 2%iger NaOH so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos durchläuft. Das Filtrat (A) enthält das Laktone VI, der Rückstand (B) die Abbausäure III und das Oxychinon V. Phthalsäure ist in beiden Teilen vorhanden.

Isolierung des 5,14-Dioxyptentacen-7,12-chinon-6,5-carbonsäurelaktons (VI).

Zur Isolierung von VI wird das oben beschriebene dunkle Filtrat (A) mit verd. HCl angesäuert, der braune voluminöse Niederschlag nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: bei Aufarbeitung eines Oxydationsproduktes von 20 g Kohlenwasserstoff I

zirka 0,5 g. Dieses Produkt wird fein gepulvert, mit wenig 10%iger wäßr. Na_2CO_3 -Lösung verrieben, dann in etwa 60 bis 70 ccm 10%iger Na_2CO_3 -Lösung suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt, mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge heißem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten filtriert und mit kalter verd. Sodalösung bis zum farblosen Durchlaufen gewaschen. Dann wird das Vorlagegefäß gewechselt und nun mit kaltem Wasser so lange gewaschen, als die durchlaufende Flüssigkeit tief violettblau gefärbt ist. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern das Laktone VI als grünstichig braune Fällung, die im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2 -Strom bei 360° sublimiert wird. Das aus dunklen Nadeln bestehende Sublimat wird aus siedendem Xylol umkristallisiert. Braune, in der Durchsicht gelbe, häufig zu astförmigen Gebilden verzweigte Nadeln. Schmp.: 396 bis 398° , ab 250° sublimieren. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit orangebrauner Farbe, in Xylol rötlich orangefarben ohne Fluoreszenz. In wäßr. Sodalösung sind sie zwar nicht löslich, bilden aber ein Natriumsalz, das in reinem Wasser mit tief violettblauer Farbe in Lösung geht. Offenbar ist an dieser Salzbildung nur das Hydroxyl beteiligt. In wäßr. Natronlauge erfolgt schon in der Kälte Auflösung mit stärker violettstichig blauer Farbe, offenbar unter Aufspaltung des Laktoneinges. In Ammoniak löst sich die Substanz mit violettstichig roter Farbe und gibt auf Zusatz von Hydrosulfit eine grüne Küpe. In natronalkalischer Lösung entsteht auf Zusatz von Küpensalz eine blaugrüne Küpe, die bei längerem Kochen und einem Überschuß an Hydrosulfit in violett übergeht. Beim Schütteln mit Luft wird die Flüssigkeit über blaugrün blau, schließlich scheiden sich violette Flocken ab. Zur Analyse wurde ein sublimiertes und 2mal aus Xylol umkristallisiertes Präparat verwendet.

$\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (366,31). Ber. C 75,41, H 2,75. Gef. C 75,41, H 3,05.

Zinkstaubdestillation des Laktone VI.

Etwa 3 mg der analysenreinen Verbindung VI wurden nach dem von *F. Emich*⁸ beschriebenen Verfahren einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in der zugeschmolzenen Kapillare 2mal aus Benzol umkristallisiert und so in kurzen, spießigen, blaßgelben Nadeln und Nadelbüscheln erhalten. Die Lösung in Benzol fluoresziert blau. Die Kristalle lösen sich in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen zunächst braungelb, bei weiterem Erhitzen wird die Lösung olivgrün. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färben sich unter beginnendem Schmelzen die gelblichweißen Kristalle ab 240° rosa, bei 260° ergeben sie eine klare, rosa gefärbte Schmelze. Diesen Eigenschaften nach ist das Präparat identisch mit dem von *E. Philippi*⁶ beschriebenen Kohlenwasserstoffgemisch.

5,6-Benzpentacen-1'-on-7,12-chinon-13-carbonsäure (III)¹.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird der oben bezeichnete Rückstand (B) in der Hülse mit siedendem Wasser extrahiert. Beim Erkalten der dunkelbraunroten Lösung fällt das Natriumsalz der Säure in feinen gelben Nadelchen aus. Die Reinigung erfolgt nach den schon früher mitgeteilten Angaben. Ziegelrote Blättchen mit dem Schmp. 297° (unkorr.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (404,35). Ber. C 77,23, H 2,99. Gef. C 77,42, H 3,15.

Naphtho-2',3' : 2,3-benzanthren (VIII).

Eine Mischung von 0,2 g Säure III mit 10 g Zinkstaub wurde in der üblichen Art im Wasserstoffstrom einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das zunächst gelbbraune ölige Destillat erstarrt in kurzer Zeit und wurde durch Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol (1:2) gereinigt. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 204 bis 205° (unkorr.). Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun mit kirschroter Fluoreszenz, ist in Alkohol schwer, in Benzol hingegen leicht löslich und gibt ein in rotbraunen Nadeln kristallisierendes Pikrat. Die Lösungen in organischen Mitteln fluoreszieren blau.

$C_{25}H_{16}$ (316,38). Ber. C 94,90, H 5,10. Gef. C 95,07, H 5,22.

Gef. MG: 310,6 (Mittel aus 5 Bestimmungen nach *Rast* in Campher).

?-Oxy-5,6-benzpentacen-14-on-7,12-chinon (V).

Der beim vorhergehenden Versuch bei der Extraktion des Rückstandes (A) mit siedendem Wasser in der Hülse verbleibende Rest besteht vorwiegend aus dem Natronsalz des Oxychinons V und geringen Mengen des Ausgangskohlenwasserstoffes. Man zerlegt durch Kochen mit verd. HCl und sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2 -Strom bei 360°. Bei tieferen Temperaturen (etwa 150 bis 200°) setzen sich an den kalten Stellen des Sublimationsrohres glänzende weiße Nadeln ab, die durch Schmp. und Mischschmp. als Phthalsäureanhydrid erkannt werden konnten. Die bei 360° in dunklen Nadeln sublimierende Oxyverbindung V wird zunächst durch Umküpen vom Kohlenwasserstoff getrennt und das aus der filtrierten Küpe beim Ausblasen sich abscheidende Natriumsalz mit verd. HCl zerlegt. Zur Reinigung kristallisiert man mehrfach aus siedendem Xylol, dem man wenig Eisessig zusetzt, um. Je nach der Konzentration und der Geschwindigkeit des Abkühlens erhält man die Verbindung in zwei verschiedenen Kristallformen. Aus konz. Lösung scheidet sich das Oxychinon bei raschem Abkühlen in gelben Nadeln und Nadelbüscheln ab, deren unscharfer Schmp. bei 316 bis 320° liegt. Aus verd. Xylollösung erhält man bei langsamem Abkühlen prachtvolle rote, sechseckige Stäbchen, die bei 303° (unkorr.) schmelzen. Beide Formen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe und küpen violett; beim Schütteln der Küpe mit Luft scheidet sich ein schwarzblaues Natriumsalz aus, welches beim Ansäuern rote Flocken gibt. In Xylol, Pyridin und Nitrobenzol ist die Substanz gut löslich; die Lösungen haben orangerote Farbe und fluoreszieren nicht.

$C_{25}H_{12}O_4$ (376,34). Ber. C 79,78, H 3,21. Gef. C 79,90, H 3,25.

Bei der Zinkstaubdestillation liefert das Oxychinon einen Kohlenwasserstoff, der sich durch Schmp. und Mischschmp. mit jenem (VIII) bei der Zinkstaubdestillation der Abbausäure III erhaltenen identisch erwies.

Durch Oxydation des Oxychinons V nach Angaben von *R. Scholl*⁹ konnte das Lakton VI erhalten werden. Man löst 50 mg der reinen Verbindung in wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure, fällt durch Zufügen von 1,5 ccm Eisessig amorph aus und oxydiert durch Zusatz einer Lösung von 0,3 g Chromsäure in 3 ccm Eisessig und 50 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Oxydationsprodukt wird durch Verdünnen mit Wasser abgetrennt und auf die früher angegebene Art gereinigt. An seinen Eigenschaften wurde es als Lakton VI erkannt.

⁹ *R. Scholl* und *Chr. Seer*, *Liebigs Ann. Chem.* **394**, 158 (1912).