

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LXII. Mitteilung: Über Dinaphthoperylene.

Von

L. Ammerer und A. Zinke.

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

(Eingelangt am 21. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Nach *H. Vollmann* und Mitarbeitern soll aus 3-Chlorpyren mit Aluminiumchlorid in Benzol in geringer Menge neben anderen Produkten ein Dinaphthoperylen entstehen. Diese Annahme ist unzutreffend, der fragliche Kohlenwasserstoff ist ein Diphenylpyren. Zwei isomere Dinaphthoperylene sind jedoch neben Dipyrenylen durch Aluminiumchlorid-Backschmelze aus 3-Halogenpyrenen und auch aus Pyren selbst erhältlich.

In einer umfangreichen Arbeit über Pyren und seine Derivate beschreiben *H. Vollmann*, *H. Becker*, *M. Corell* und *H. Streeck*¹ auch einen Kohlenwasserstoff, dem sie auf Grund gewisser Eigenschaften (intensive gelbgrüne Fluoreszenz seiner Lösungen in Benzol und Eisessig) die Formel eines Dipyrenylens bzw. Dinaphthoperylens (I oder II) zuordnen. Er soll bei der Umsetzung von 3-Chlorpyren (VIa) mit Aluminiumchlorid in Benzol in geringer Ausbeute neben 3,5,8,10-Tetraphenylpyren entstehen. Sein tiefer Schmelzpunkt (213 bis 214°) und seine rotgelbe Farbe sprechen aber gegen die Auffassung, daß in ihm ein perikondensiertes Dinaphthoperylen vorliegt. Die schon bekannten Kohlenwasserstoffe dieser Art, wie Violanthren (III) und Isoviolanthren (IV) und das ähnlich gebaute Periflanthen (V), sind tiefrot gefärbte Verbindungen, deren Schmelzpunkte weit über 300° liegen.

Auch die Bildungsweise des vermeintlichen Dinaphthoperylens durch Umsetzung von 3-Chlorpyren (VIa) in Benzol mit Aluminiumchlorid läßt im Hinblick auf die von *A. Zinke*² und seinen Mitarbeitern aufgeklärten Synthesen ähnlicher Art, bei welchen das als Lösungsmittel verwendete

¹ Ann. Chem. 531, 47, 126 (1937).

² Mh. Chem. 81, 783 (1950); 82, 348, 359, 384, 387, 480, 946 (1951); 83, 1100 (1952).

Benzol mitkondensiert wird, an die Möglichkeit denken, daß dies auch bei der von *H. Vollmann* und Mitarbeitern beschriebenen Reaktion geschieht.

Die Nacharbeitung des Versuches der genannten Autoren hat nun tatsächlich ergeben, daß die oben vorgebrachten Bedenken zu Recht bestehen. Der bei der Umsetzung von 3-Chlorpyren mit Aluminiumchlorid in Benzol neben Tetraphenylpyren entstehende Kohlenwasserstoff ist nicht, wie *Vollmann* und Mitarbeiter annehmen, ein Dipyrenylen (I oder II), sondern ein Diphenylpyren (VII)³. Bei Verwendung von Toluol statt Benzol bildet sich ein Ditolylypyren³. Demnach findet auch bei diesen Synthesen eine Kondensation des Lösungsmittels mit dem Ausgangsstoff statt, allerdings tritt hier ein nachträglicher Ringschluß nicht ein.

Die beiden Arylpyrene sind im reinen Zustand farblose Verbindungen, ihre Lösungen in organischen Mitteln fluoreszieren blauviolett. Die rotorange Farbe des Kohlenwasserstoffs von *Vollmann* und Mitarbeitern ist durch ein Nebenprodukt bedingt, das durch Sublimation und Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle entfernt werden kann.

Die Dinaphthoperylene I und II lassen sich aus 3-Chlor- oder 3-Brompyren (VI) oder aus Pyren selbst durch Verbacken mit Aluminiumchlorid in allerdings nur geringer Ausbeute neben einem Dipyrenyl erhalten. Die Trennung der Reaktionsprodukte und ihre Reindarstellung kann durch fraktionierte Sublimation bewerkstelligt werden.

Bei Verwendung des eisenhaltigen Aluminiumchlorids „Merck p. syn.“ bildet sich neben einem Dipyrenyl vom Schmelzpunkt 321 bis 322° ein Kohlenwasserstoff C₃₂H₁₆, der in dunkelroten Kristallen mit dem Schmelzpunkt 411° anfällt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe ohne Fluoreszenz löst. Hingegen liefert die Backschmelze des 3-Chlorpyrens mit einem eisenfreien Aluminiumchlorid (Mallinekrodt) neben dem Dipyrenyl einen isomeren Kohlenwasserstoff C₃₂H₁₆, der schon bei etwa 330° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst. Die Backschmelze des nach *G. Lock*⁴ dargestellten 3-Brompyrens (VIb) ergibt unabhängig von der Art des Aluminiumchlorids nur den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 411°. Offenbar liegen in den beiden Kohlenwasserstoffen die isomeren Dinaphthoperylene I und II vor.

Um diese Auffassung zu stützen und um eine Entscheidung bezüglich der Zuordnung der beiden Strukturformeln treffen zu können, versuchten wir diese Kohlenwasserstoffe über Dipyrenyle zu synthetisieren. Zur Darstellung der Zwischenprodukte erhitzten wir 3-Chlor- (VIa) bzw.

³ Auch dem häufig umkristallisierten Präparat ist vielleicht noch Monoarylpyren beigemischt, denn die bei der Mol.-Gew.-Bestimmung gefundenen Werte liegen zwischen den für ein Mono- und ein Diprodukt berechneten.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 928 (1937).

3-Brompyren (VIb) mit „Naturkupfer C“. Die Chlorverbindung ist reaktionsträge, beim Erhitzen mit Kupferpulver tritt eine Umsetzung erst bei 360° ein. Aus dem Rohprodukt ließ sich neben Pyren ein Dipyrenyl und das oben beschriebene Dinaphthoperylen vom Schmp. 411° isolieren. Das Dipyrenyl schmilzt bei 321 bis 322° und ist identisch mit dem oben angeführten.

Das 3-Brompyren (VIb) reagiert mit Kupferpulver schon bei 280° und liefert anscheinend zwei Dipyrenyle, ein bei 327 bis 328° schmelzendes und in geringer Ausbeute — bei höherer Reaktionstemperatur (etwa 360°) ausschließlich — das vorher beschriebene mit dem Schmelzpunkt 322°. Als Nebenprodukt entsteht auch das in konz. Schwefelsäure grünblau lösliche Dinaphthoperylen (Schmp. 330°). Der Unterschied der Schmelzpunkte der beiden Dipyrenyle ist allerdings gering, der Mischschmelzpunkt zeigt keine deutliche Depression. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (zirka 380°) tritt offenbar bei beiden Verbindungen zum Teil Ringschluß ein, die Substanzen färben sich dunkelrot. Ob die hierbei entstehenden Endprodukte die gleichen sind, haben wir nicht festgestellt.

Die Halogene in den Ausgangsstoffen haben die gleiche Stellung inne, denn beide lassen sich in das schon von *G. Lock*⁴ beschriebene Pyren-3-nitril bzw. in die Pyren-3-carbonsäure überführen.

Wenn wir trotz dieser Feststellungen, die eine Identität der beiden Dipyrenyle nicht ganz ausschließen, auf die Möglichkeit hinweisen, daß es sich bei den aus 3-Brompyren erhältlichen Verbindungen um zwei verschiedene Dipyrenyle handeln könnte, so stützen wir uns auf die Ergebnisse der Aluminiumchloridbackschmelze dieser Substanzen.

Das bei der tieferen Reaktionstemperatur aus 3-Brompyren entstehende Dipyrenyl (Schmp. 327 bis 328°) dürfte wohl die 3,3'-Verbindung (VIII) sein. Sie liefert bei der Verbackung mit Aluminiumchlorid das in konz. Schwefelsäure grünblau lösliche Dinaphthoperylen (Schmp. 330°), woraus zu schließen ist, daß dieser Kohlenwasserstoff der Formel II entspricht. Die Aluminiumchloridbackschmelze des zweiten aus dem 3-Brompyren erhältlichen Dipyrenyls (Schmp. 322°) gibt das in konz. Schwefelsäure violett lösliche Dinaphthoperylen (Schmp. 411°). Es ist naheliegend, diesem Kohlenwasserstoff die Formel I zuzuschreiben, das Dipyrenyl mit dem Schmp. 321 bis 322° müßte bei Zutreffen dieser Annahme die 2,3'-Verbindung (IX) sein.

Auch die Aluminiumchloridbackschmelze des Pyrens selbst liefert in geringer Menge das vermutliche 2,3'-Dipyrenyl (IX) und die beiden Dinaphthoperylene I und II. Der Kohlenwasserstoff II bildet sich auch beim Erhitzen von Pyren mit Natriumamid in Dekalin.

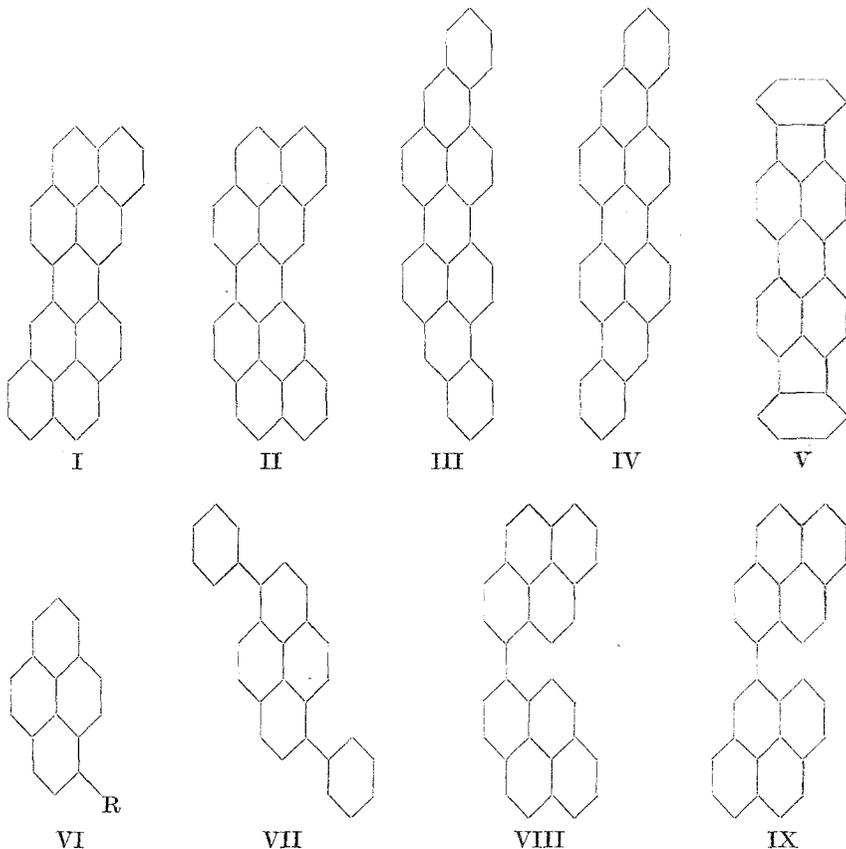
Die beschriebenen Bildungsweisen der beiden Dinaphthoperylene erinnern an die Synthesen des Isoviolanthrons (IV) und Violanthrons⁵ (III). Diese

⁵ *A. Lüttringhaus* und *H. Neresheimer*, *Ann. Chem.* **473**, 259 (1929).

beiden Farbstoffe bilden sich beim Verschmelzen des Benzanthrone mit alkoholischem Kali. Auch hier hängt das Verhältnis der Ausbeuten an diesen Stoffen von der Höhe der Reaktionstemperatur ab.

Mit den beiden in dieser Arbeit beschriebenen Perylenkohlenwasserstoffen I und II sind nun vier Dinaphthoperylene bekannt (I, II, III und IV). Sie sind tiefrote Verbindungen, ebenso das Periflanthen (V), ihre Lösungen fluoreszieren außerordentlich stark grün bis grüngelb, sie sublimieren leicht bei höheren Temperaturen und schmelzen durchwegs über 300°.

Formelübersicht.



a: R = Cl

b: R = Br

Experimenteller Teil.

3,8-Diphenylpyren (VII)³.

Diese Verbindung stellten wir nach der von uns nur wenig abgeänderten Vorschrift von *Vollmann* und Mitarbeitern¹ dar, indem wir 2 g 3-Chlor- oder 3-Brompyren (VI) in 50 ccm wasserfreiem Benzol mit 5 g feingepulvertem

Aluminiumchlorid durch kurzes Erhitzen auf etwa 60°, eventuell einmaliges Aufkochen umsetzen. Das auf die übliche Art erhaltene Rohprodukt wurde mit wenig Aceton übergossen, der braungelbe Rückstand mit diesem Lösungsmittel gewaschen und dann im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO₂-Strom sublimiert. Zwischen 220 und 240° erhält man ein Sublimat, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Toluol unter Zusatz von Tierkohle und nochmaligem Sublimieren in farblosen, blauviolett fluoreszierenden Plättchen mit dem Schmp. 214 bis 215° (unkorr.) erhalten wird. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit den von *Vollmann* und Mitarbeitern angegebenen Farbtönen, das heißt nach längerem Stehen oder schwachem Erwärmen rosa mit blauvioletter Fluoreszenz. Der Schmp. und die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure stimmen demnach mit den von *Vollmann* und Mitarbeitern für ihr Dinaphthoperylen angegebenen überein. Die rotgelbe Farbe, die auch unser Rohprodukt aufweist, ist jedenfalls durch eine entfernbare Beimengung verursacht.

C₂₈H₁₈. Ber. C 94,91, H 5,09, MG. 354,4.

Gef. C 95,24, H 5,34, MG. 341, 313 (Mittelwerte).

Das ab 260° übergelende Sublimat besteht aus dem von den oben genannten Autoren¹ beschriebenen Tetraphenylpyren. Gelbliche, spießige Kristalle, Schmp. 320° (unkorr.), in konz. Schwefelsäure blau löslich.

Auch aus dem beim Eindampfen der Acetonlösung erhaltenen Rückstand kann auf die beschriebene Art noch eine geringe Menge Diphenylpyren gewonnen werden.

Bei Verwendung von Toluol statt Benzol entsteht ein Ditolylpyren³. Zur Isolierung und Reinigung sublimiert man das Rohprodukt mehrmals bei gewöhnlichem Druck. Das Ditolylpyren kristallisiert aus wenig Benzol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen, zu Drusen verwachsenen Spießen, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei 256° sintern und bei 258° (unkorr.) schmelzen. Der Kohlenwasserstoff löst sich in konz. Schwefelsäure beim schwachen Erwärmen mit stahlblauer Farbe und blauer Fluoreszenz, bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in schmutziggriin mit violetter Fluoreszenz um. Im Vak. bei 12 mm sublimiert die Verbindung ab 220° in langen gelblichen Spießen.

C₃₀H₂₂. Ber. C 94,20, H 5,80, MG. 382,4.

Gef. C 94,44, H 5,92, MG. 326 (Mittelwert).

2,4-8,10-Dinaphthoperylen (2,3-3',2'-Dipyrenylen) (I).

Ein feingepulvertes, inniges Gemenge von 2 g 3-Chlor- bzw. 3-Brompyren (VI) und 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid „Merek p. syn.“ wird auf die übliche Art bei 130 bis 140° verbacken. Lebhaftes HCl-Entwickelung. Nach einer Reaktionsdauer von etwa 20 Min. zersetzt man mit Eis und verd. Salzsäure und sublimiert das schwarzbraune Rohprodukt im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO₂-Strom. Ab 180° geht Pyren über, ab 260° das gelbliche 2,3'-Dipyrenyl (IX) (?) (Beschreibung untenstehend) und ab 330° das rotgefärbte Dinaphthoperylen (I). Man löst die einzelnen Fraktionen mit siedendem Toluol aus dem Sublimationsrohr, engt die Lösung des roten Sublimats ein, kristallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol mehrfach um und sublimiert nochmals. Aus Nitrobenzol glänzende, dunkelrote, schmale Plättchen bzw. kleine Stäbchen aus Toluol oder Xylol. Der Kohlenwasserstoff ist in den tiefer siedenden Mitteln schwer mit gelber Farbe und

starker gelbgrüner Fluoreszenz löslich, gut löslich mit rotbrauner Farbe in heißem Nitrobenzol; konz. Schwefelsäure löst schon in der Kälte mit violetter Farbe. Ausbeute etwa 5 bis 10%, Schmp. 411° (unkorr.).

$C_{32}H_{16}$ (400,4). Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 96,04, H 4,17.

2,4-9,11-Dinaphthoperylen (II).

Benützt man an Stelle des Aluminiumchlorids „Merck p. syn.“ ein Präparat amerikanischer Herkunft der Firma Mallinckrodt, so erhält man bei der Sublimation des Rohproduktes über 300° ein rotes Sublimat, das nach dem Umkristallisieren in etwas helleren roten Kristallen mit dem Schmp. etwa 330° (unkorr.) anfällt. Die Feststellung des Schmelzpunktes ist infolge der großen Sublimationstendenz und der Dunkelfärbung ab 315° schwierig. Dieser Kohlenwasserstoff löst sich in Benzol und Homologen merklich besser als der oben beschriebene, die Lösungen fluoreszieren grüngelb. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe, die Ausbeute ist mäßig und beträgt etwa 5 bis 10%.

$C_{32}H_{16}$. Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 95,82, H 4,18.

3,3'-Dipyrenyl (VIII).

Ein Gemenge von 2 g 3-Brompyren (VIb) (Schmp. 95°, hergestellt nach G. Lock³) und 6 g „Naturkupfer C“ wird etwa 1 Std. auf 280 bis 290° erhitzt. Zur Isolierung des Dipyrenyls kocht man das Rohprodukt mehrfach mit Xylol aus, filtriert die vereinigten Auszüge und engt stark ein. Nach dem Auskristallisieren des Reaktionsproduktes verdünnt man mit Petroläther und saugt ab. Zur Reinigung wird im Vak. (12 mm) sublimiert und das bei etwa 260° übergehende Dipyrenyl (VIII) (grünlichgelbe, durchsichtige Platten) aus Xylol umkristallisiert. Glänzende gelbliche Plättchen, Schmp. 327 bis 328° (unkorr.), wenig löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, gut in siedendem Xylol und Toluol, die Lösungen fluoreszieren blauviolett. Konz. Schwefelsäure nimmt zunächst mit schwacher grüner Farbe auf, nach kurzer Zeit geht die Farbe der Lösung in smaragdgrün über. Die Ausbeute beträgt etwa 30%.

$C_{32}H_{18}$ (402,4). Ber. C 95,52, H 4,48. Gef. C 95,40, H 4,61.

Ab 300° sublimiert auch eine geringe Menge des roten Dinaphthoperylens II.

?-2,3'-Dipyrenyl (IX).

IX entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 2 g 3-Brom- oder 3-Chlorpyren (VI) mit 6 g Naturkupfer C auf 360°. Bei Verwendung von 3-Brompyren ist die Reaktion nach 1 Std., bei 3-Chlorpyren nach 5 bis 6 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Darstellung des 3,3'-Dipyrenyls beschrieben. Bei Einsatz von 3-Chlorpyren geht bei der Sublimation bei etwa 180° eine größere Menge Pyren über, ab 260° sublimiert das ?-2,3'-Dipyrenyl (IX) in kleinen gelblichen Plättchen, die zum Teil zu verzweigten Aggregaten verwachsen sind. Aus Toluol oder Xylol erhält man den Kohlenwasserstoff in gelblichen glänzenden Plättchen mit dem Schmp. 321 bis 322° (unkorr.). Er ist schwerlöslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, gut in Toluol und Xylol; die Lösungen fluoreszieren blauviolett. Konz. Schwefelsäure löst allmählich mit smaragdgrüner Farbe.

Im UV-Licht der Analysenquarzlampe fluoresziert das reine 2,3'-Dipyrenyl (IX) grünblau, die 3,3'-Verbindung (VIII) hell zitronengelb. Ausbeute bei Verwendung von 3-Chlorpyren etwa 10%, bei Verwendung von 3-Brompyren 25 bis 30%.

$C_{32}H_{18}$. Ber. C 95,52, H 4,48. Gef. C 95,32, H 4,53.

Aluminiumchloridbackschmelze der Dipyrenyle (VIII, IX) und des Pyrens.

Beim Verbacken eines Gemenges von 1 g 3,3'-Dipyrenyl (VIII) mit 6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 130° erhält man nach etwa einstündiger Reaktionsdauer und durch übliche Aufarbeitung ein Rohprodukt, aus dem sich durch Vakuumsublimation das Dinaphthoperylen II gewinnen läßt. Dieser Kohlenwasserstoff sublimiert über 300°, vorher geht ab 160° etwas Pyren und ab 260° wenig unverändertes Dipyrenyl über.

Auf analoge Art läßt sich das 2,3'-Dipyrenyl (IX) in das Dinaphthoperylen I verwandeln. Die Ausbeuten sind auch bei diesen beiden Darstellungsmethoden mäßig und betragen höchstens 10%.

Auch durch Verbacken eines Gemenges von 1 Teil Pyren und 5 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 150 bis 160° können die beiden Dinaphthoperylene I und II in geringer Ausbeute gewonnen werden. Durchführung und Aufarbeitung geschieht auf die oben beschriebene Art. Durch fraktionierte Vakuumsublimation des Rohproduktes lassen sich das unveränderte Pyren (etwa 25%), etwas 2,3'-Dipyrenyl (IX) und die beiden Dinaphthoperylene voneinander trennen. Die Ausbeuten an den beiden Kohlenwasserstoffen I und II sind sehr gering, die Menge von I überwiegt.