

der Katalyse insbesondere von Sulfatlösungen entnommene Mittelwert erkennen ließ. Hierbei erscheint $[\text{Fe}^{3+}]$ im Verhältnis 1 : 2,3 variiert, $[\text{FeOH}^{2+}]$ im Verhältnis 1 : 8, $[\text{H}^+]$ 1 : 11, $[\text{Cl}^-]$ 1 : 3,5, (HCl) Null und variiert 1 : 50, $k_{0 \text{ gef}}$; Bohnson 1 : 12.

Erwähnt sei, daß bei FeCl_3 -Konzentrationen etwa unterhalb $2 \cdot 10^{-3}$ sich bei Abwesenheit von HCl bereits Hydrolyse zu $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ bemerkbar zu machen scheint.

In neuerer Zeit wurde die Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion mit besonderer Sorgfalt von *V. Sten Andersen*¹² untersucht, und zwar in salpetersauren Lösungen von Ferrinitrat; hier entfällt natürlich Hydrolyse, so daß bloß κ_1 in Betracht kommt; der gefundene Betrag für die Anfangsgeschwindigkeit — $7,8 \cdot 10^{-2}$ (Min.⁻¹; 25° C) — steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Zahlenwert für κ_1 , wie er sich aus Tabelle I berechnet.

Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl.

LXIII. Kurze Mitteilung: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

Von

A. Zinke und L. Ammerer.

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

(Eingelangt am 11. März 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 23. April 1953.)

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen¹, daß das vermeintliche Quatterrylen *E. Clars*² mit dem Periflanthen³ identisch ist. In der Neuauflage seines Buches⁴ wird von *Clar* diese Feststellung nur zum Teil berücksichtigt. Das Quatterrylen wird unter Bezugnahme auf die frühere Veröffentlichung² noch an einigen Stellen (S. 8, 24, 72) erwähnt, die Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffes und die seiner Darstellungsmethode fehlen jedoch im besonderen Teil. Die Absorptionskurve des Periflanthens in Benzol bringt *Clar* als „Privatmitteilung“ auf S. 422; diese deckt sich vollkommen mit der früher für das vermeintliche Quatterrylen veröffentlichten², die Lage der Banden ist gleich. Im Rahmen seiner theoretischen Erörterungen über das Annelierungsprinzip leitet *E. Clar* das Quatterrylen vom Quaterphenyl ab⁵. Diese Auffassung ist aber experimentell nicht begründet. Hingegen

¹² *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **2**, 1 (1948), Tabelle 1; **4**, 914 (1950). — Siehe auch *J. A. Christiansen* und *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **4**, 1538 (1950). — *J. A. Christiansen*, ebenda **6**, 1056 (1952).

¹ *A. Zinke*, *L. Pack* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

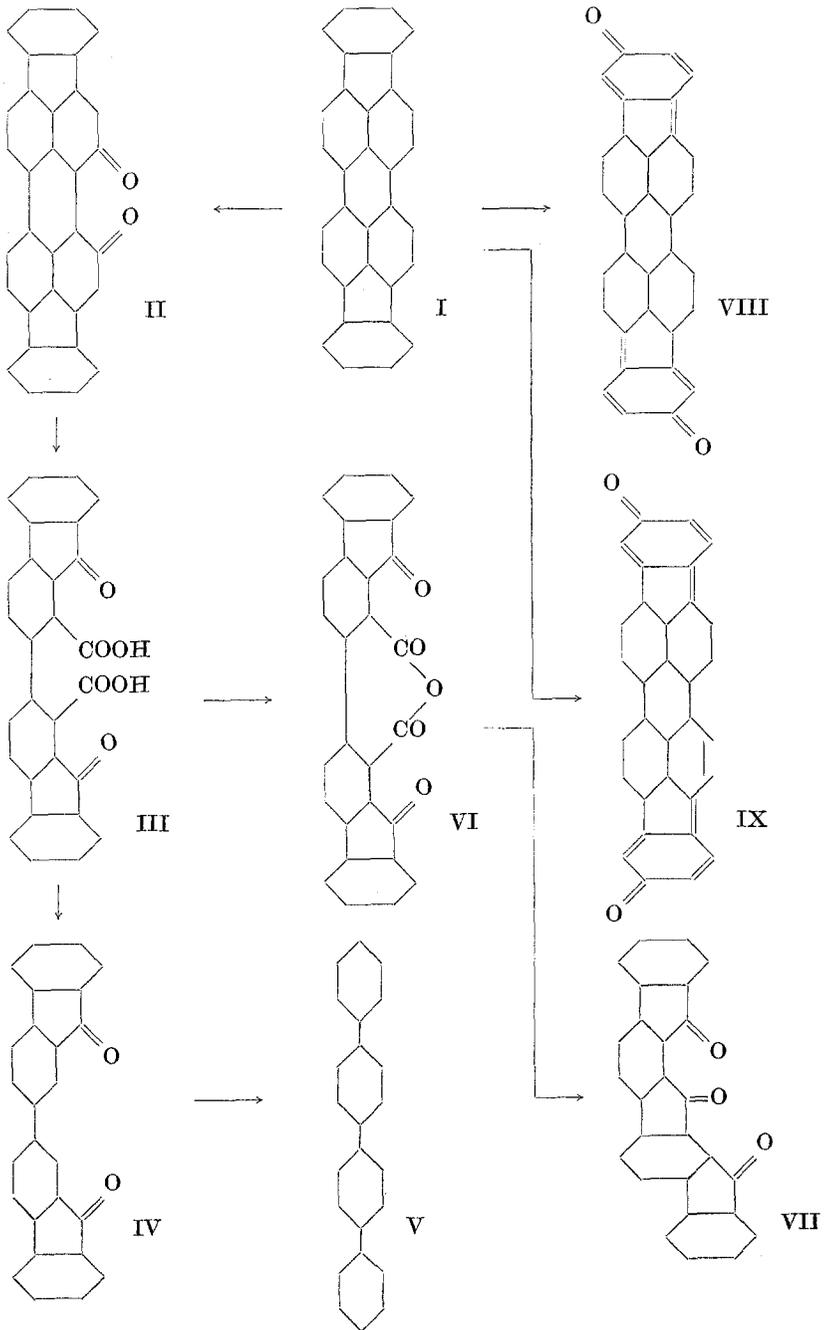
² *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 52 (1948).

³ *J. v. Braun* und *G. Manz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

⁴ *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1952.

⁵ A. a. O., S. 24.

ist es uns nun gelungen, durch Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl diese beiden Kohlenwasserstoffe in experimentelle Beziehung zu bringen.



In ihrer Arbeit über das Periflanthen heben *J. v. Braun* und *G. Manz*³ die Widerstandsfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffes gegen Oxydationsmittel hervor, kristallisierte Abbauprodukte konnten sie nicht fassen.

Durch Anwendung des schon früher beim Coronen erfolgreich benutzten Verfahrens⁶ der Oxydation mit Eisessig und Natriumbichromat in siedender Nitrobenzollösung gelingt es auch beim Periflanthen leicht, kristallisierte Abbauprodukte zu erhalten. Das Rohprodukt besteht aus drei isomeren Chinonen und einer Abbausäure, deren Mengenverhältnis von der Oxydationsdauer abhängig ist. Bei kurzer Einwirkung bildet sich als Hauptprodukt ein dunkles Chinon, das durch seine leichtere Verküppbarkeit von einem in braunen Nadeln erhältlichen getrennt werden kann. Das aus der Küpe des ersteren darstellbare Dibenzoylprodukt läßt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten in Toluol bzw. Nitrobenzol in zwei isomere Verbindungen aufspalten. Durch Verseifung dieser erhält man zwei Chinone, von denen das eine in metallisch glänzenden, fast schwarzen Nadeln, das andere in Plättchen gleichen Aussehens kristallisiert. Alle drei Chinone entsprechen der Bruttoformel $C_{22}H_{14}O_2$. Da sie bei der Zinkstaubdestillation den Ausgangskohlenwasserstoff ergeben, müssen sie das noch unveränderte Periflanthengerüst enthalten.

Aus dem in Plättchen kristallisierenden Chinon entsteht durch energischere Oxydation die schon früher erwähnte, aus Nitrobenzol in gelben Plättchen kristallisierende Abbausäure $C_{28}H_{14}O_6$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie unter Abspaltung von einem Mol Wasser zur Verbindung $C_{28}H_{12}O_5$ anhydriert.

Beim Sublimieren entsteht aus der Säure unter Abspaltung von CO_2 ein Diketon, daneben in geringer Menge ein Triketon. Das Säureanhydrid liefert bei gleicher Behandlung nur letzteres. Beim Destillieren mit Natronkalk oder mit Zinkstaub bildet sich aus dem Diketon das Quaterphenyl.

Unter Zugrundelegung der Struktur des Ausgangsstoffes I und der des Endproduktes V kann der Abbauverlauf durch die Formeln auf S. 423 dargestellt werden.

Das dunkle, in Plättchen kristallisierende Chinon entspricht II, die Säure III und das Diketon IV. Für die beiden anderen Chinone dürften die Formeln VIII und IX in Frage kommen.

Eine eingehende Beschreibung und eine Diskussion der Versuchsergebnisse werden wir in der nächsten Mitteilung bringen.

⁶ *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **83**, 546 (1952).

Erratum.

In der Arbeit „Zur spezifischen Basenwirkung bei der Epimerisation der Zucker“ von *F. Petuely* und *U. Künßberg* [Mh. Chem. **84**, 116 (1953)] soll die Fußnote 2 auf S. 117 nicht „Amer. Chem. **357**, 214 (1907); **403**, 204 (1914)“, sondern richtig „Ann. Chem. **357**, 214 (1907); **403**, 204 (1914)“ lauten.