

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 65. Mitt.:

Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl

Von

A. Zinke, L. Ammerer und E. Zeschko

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingegangen am 25. Juli 1962)

Schon 1953 berichteten A. Zinke und L. Ammerer¹ über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl; die experimentellen Daten sollten in einer nächsten Mitteilung nachgetragen werden. Durch besondere Umstände verzögerte sich dieses Vorhaben; die vorliegende Mitteilung soll die Lücke schließen.

Eine neuerliche Nacharbeitung bestätigte die früher erhaltenen Versuchsergebnisse. Sie stehen in bestem Einklang mit dem damals aufgestellten Abbauschema, weshalb sich eine Ergänzung der theoretischen Ausführungen der kurzen Mitteilung erübrigt. Die Bezifferung der Abbauprodukte bezieht sich auf das in der früheren Mitteilung angegebene Formelschema.

Oxydation des Periflanthens I

1 g I wird in 150 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst, nach Abkühlen auf ca. 150° 2 g Na₂Cr₂O₇ in 15 ccm Eisessig zugefügt und die Mischung 15 Min. gekocht. Aus der braun gewordenen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chinongemisch (etwa 0,8 g) in dunkelbraun glänzenden Blättchen ab. Durch öfteres Umkristallisieren aus viel siedendem Nitrobenzol läßt sich das Chinon II direkt in guter Ausb. erhalten. Die Verbindung II kristallisiert in kleinen, metallisch glänzenden, fast schwarzen Blättchen, löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe und küpt bei Zusatz von ca. 25proz. Alkohol tiefblau. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt das Chinon II bei 370° zu sublimieren und schmilzt bei 414° unter Aufschäumen und Zersetzung.

C₃₂H₁₄O₂. Ber. C 89,29, H 3,28. Gef. C 88,95, H 3,67.

Zur Erfassung der Chinone VIII und IX wird das Rohchinon unter Zusatz von 25proz. Alkohol verküpt und vom nicht in Lösung gehenden Teil abge-

¹ A. Zinke und L. Ammerer, Mh. Chem. 84, 422 (1953).

trennt. Die Küpe wird heiß benzoyliert. Die tief dunkelblaue Farbe der Küpe verschwindet und die Benzoate fallen in roten bis braunroten Flocken aus. Das Benzoatgemisch wird mit Toluol mehrfach ausgekocht, die vereinigten Filtrate eingengt und stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen hat sich das *Benzoylierungsprodukt* des Chinons II in zum Teil großen derben Kristallen ausgeschieden. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man es in metallisch grünlich glänzenden, dunklen Blättchen mit dunkelrotem Strich; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure rosafarben, sintern und sublimieren bei 370°, bei weiterem Erhitzen tritt Verkohlung ohne Schmelzen ein.

$C_{46}H_{24}O_4$. Ber. C 86,23, H 3,78. Gef. C 86,22, H 4,04.

Die Verseifung mit 5proz. NaOH nach vorherigem Anreiben mit 30proz. Alkohol ergibt das schon beschriebene Chinon II.

Der Rückstand der Toluolextraktion des Rohbenzoates wird aus wenig siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Nach dem Erkalten scheiden sich feine, hellrote Nadeln aus, die sich in Schwefelsäure beim Erwärmen blau lösen und sich beim Erhitzen bei 380° unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse der Benzoylverbindung aus der Küpe (von VIII? oder IX?):

$C_{46}H_{24}O_4$. Ber. C 86,23, H 3,78. Gef. C 86,27, H 4,01.

Die Verseifung dieses Benzoylierungsproduktes mit alkohol. NaOH geht sehr langsam vonstatten. Das erhaltene Chinon a (VIII? oder IX?) kristallisierte aus Nitrobenzol in langen, glänzenden, schwarzen Nadeln, küpft ebenfalls blau, löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauer Farbe. Beim Erhitzen beginnt es ab 420° zu sublimieren und verkohlt ohne zu schmelzen. Ausb. gering.

Chinon a

$C_{32}H_{14}O_2$. Ber. C 89,29, H 3,28. Gef. C 88,70, H 3,46.

Ein Versuch, die Benzoate mit konz. Schwefelsäure am Wasserbad zu verseifen, zeigte, daß neben der Verseifung zum Teil Sulfurierung eintritt.

Das dritte isomere Chinon b (VIII? oder IX?) erhält man aus dem unverküpfbaren Anteil des Rohchinons (siehe oben) durch Sublimation im Vak. bei Temp. über 300° in braunen Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotbraun.

Chinon b

$C_{32}H_{14}O_2$. Ber. C 89,29, H 3,28. Gef. C 88,49, H 3,65.

Die Zinkstaubdestillation der drei Chinone zeigt, daß bei der Oxydation des Periflanthens das Periflanthengerüst nicht verändert wurde.

Säure III

1 g I wird, wie beschrieben, mit 3 bis 4 g $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig 1 Stde. oxydiert. Das Nitrobenzol wird nach Zusatz von verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf abgetrieben und der gelblich braune Rückstand mit NaOH nochmals ausgekocht. Die vereinigten gelben bis braunen Filtrate werden mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die in gelben bis orangegelben Flocken ausfallende Säure abgesaugt. Ausb. 0,3 g Rohsäure. Zur Reinigung wird die Säure in 2proz. $NaHCO_3$ -Lösung gelöst und aus der filtrierten Lösung mit verd. Schwefelsäure gefällt. Das nun hellgelbe Produkt kristallisiert man aus

Nitrobenzol um. Zitronengelbe Blättchen, die sich in Schwefelsäure braun-gelb lösen. Die Säure schmilzt bei 350°.

$C_{28}H_{14}O_6$. Ber. C 75,32, H 3,16. Gef. C 75,32, H 3,58.

Ester der Säure III

0,5 g Säure werden in NH_3 gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches eingengt. Nach Zusatz eines kleinen Überschusses von $AgNO_3$ fällt ein hellgelbes Silbersalz. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Salz wird in Methanol suspendiert und mit einem 3- bis 4fachen Überschuß von CH_3J gekocht. Nach teilweise eingetretener Lösung beginnt sich der Methylester in gelblichen Blättchen abzuscheiden. Nach 3stdg. Kochen wird abgesaugt und der Ester aus Nitrobenzol umkristallisiert. Zitronengelbe Blättchen, die bei 352° sintern und bei 357° schmelzen.

$C_{30}H_{18}O_6$. Ber. C 75,94, H 3,82. Gef. C 76,01, H 4,05.

Anhydrid VI

0,5 g der Säure III werden in etwa 50 ccm Ac_2O gekocht. Die Säure löst sich in einigen Min., nach kurzer Zeit beginnt das Anhydrid auszufallen. Tiefgelb gefärbte Blättchen, die beim Erhitzen ab 370°, ohne zu schmelzen, sublimieren.

$C_{28}H_{12}O_5$. Ber. C 78,50, H 2,82. Gef. C 78,18, H 3,25.

Diketon IV

0,5 g Säure III werden im CO_2 -Strom im Vak. sublimiert. Ab etwa 300° geht das orangegelbe Diketon über, das in Nadeln kondensiert. Es kristallisiert aus Toluol in hellgelben Nadeln, die bei 274° schmelzen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelbbraun.

$C_{26}H_{14}O_2$. Ber. C 87,14, H 3,93. Gef. C 86,90, H 4,24.

Hydrazon von IV

IV reagiert mit Phenylhydrazin in kochendem Eisessig unter Bildung eines hellgelben Dihydrasons, das in langen Nadeln ausfällt und durch Umkristallisieren aus Xylol oder Nitrobenzol gereinigt werden kann. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen tritt ab 240° allmähliche Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

$C_{38}H_{26}N_4$. Ber. C 84,73, H 4,87, N 10,40.
Gef. C 84,96, H 5,07, N 10,03.

Hydroxylaminsulfat in Eisessig fällt aus der Lösung des Diketons in Eisessig ein gelbes *Dioxim*. Aus Nitrobenzol kristallisiert es in gelben haarförmigen Kristallen.

$C_{26}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 7,21. Gef. N 6,63.

Triketon VII

Das Anhydrid VI wird im CO_2 -Strom im Vak. sublimiert. Ab 380° geht das Triketon in feuerroten Blättchen über, die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt werden. Prachtvolle rote Blättchen; Schmp. im geschlossenen Röhrchen etwa 455° unter Zers., Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelbbraun.

$C_{27}H_{12}O_3$. Ber. C 84,37, H 3,15. Gef. C 84,67, H 3,37.

Beim Kochen des fein gepulverten Triketons in Eisessig mit Phenylhydrazin erfolgte keine Hydrazonbildung. Mit Hydroxylamin entsteht ein

olivgrünes, in langen Nadeln ausfallendes *Trioxim*, das, ohne zu schmelzen, verkohlt und auch in siedendem Nitrobenzol nicht mehr löslich ist. Da es nicht gereinigt werden konnte, wurde das Rohprodukt analysiert.

$C_{27}H_{15}N_3O_3$. Ber. N 9,79. Gef. N 9,15.

Sowohl die Säure III als das Diketon IV und das Anhydrid VI und das Triketon VII geben bei der Zinkstaub- oder Natronkalk-Destillation ein farbloses, in Blättchen kristallisierendes Destillat. Nach Umkristallisieren aus wenig Benzol erhält man es in farblosen Blättchen, die sich durch Schmp. und Mischschmelzpunkt mit einem synthetisch² dargestellten *Quaterphenyl V* damit identisch erwiesen.

$C_{24}H_{18}$. Ber. C 94,07, H 5,93. Gef. C 94,33, H 6,16.

² *F. Ullmann* und *G. M. Meyer*, Ann. Chem. **332**, 51 (1904).