

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 66. Mitt.: Über die Kondensationsprodukte der AlCl_3 - und ZnCl_2 - Backschmelzen von Perylen und 1,12-Dihydroxyperylen

Von

R. Ott, E. Zeschko und A. Zinke

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. September 1962)

Bei der Aufarbeitung der im Titel genannten Backschmelzen gelang es, insgesamt 6 Kohlenwasserstoffe und 2 weitere Verbindungen zu isolieren. Auf Grund der Bildungsreaktionen, Eigenschaften und Absorptionsspektren werden die möglichen Strukturen diskutiert.

Verbackungsversuche von Perylen mit AlCl_3 führten *A. Zinke* und Mitarb.¹ schon 1926 in der Absicht durch, Perylen zu chlorieren. Sie erhielten neben unverändertem Ausgangsmaterial einen dunklen — wie sie vermuteten — sehr hochkondensierten Anteil, den sie aber nicht weiter aufarbeiteten. Vor einiger Zeit haben *A. Zinke* und *R. Ott* mit *H. Nußmüller*², ebenfalls schon vor *E. Clar* und Mitarb.³, diese Versuche im Rahmen der Arbeiten „Synthese höher kondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß“ (mit Perylen als Reaktionspartner⁴) wieder aufgenommen. Damals wurde 6 Stdn. bei 130° verbacken² und chromatographisch aufgearbeitet. Dabei^{2,4} interessierte vor allem ein in dem hochkondensierten Anteil neben anderen nicht weiter isolierten Produkten enthaltener, dunkelvioletter, hochschmelzender Kohlenwasserstoff, der an Al_2O_3 in einer violetten Zone adsorbiert wurde und sich in konz. H_2SO_4 blau löste (Wasserfällung violette Flocken).

Im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit⁵ haben wir die in der AlCl_3 -Backschmelze des Perylens (I) und die in der ZnCl_2 -Backschmelze des 1,12-

¹ *A. Zinke, K. Funke und N. Lorber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 577 (1927).

² *H. Nußmüller*, Dissertation Univ. Graz (1952 bis 1955).

³ *E. Clar, W. Kelly und R. M. Laird*, Mh. Chem. **87**, 391 (1956).

⁴ 6. Mitt. *A. Zinke, L. Pack und R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951). 7. Mitt. *A. Zinke, R. Ott und O. Schuster*, Mh. Chem. **83**, 1100 (1952). 10. Mitt. *A. Zinke, H. Nußmüller und R. Ott*, Mh. Chem. **86**, 853 (1955).

⁵ 64. Mitt.: *A. Zinke, E. Zeschko und R. Ott*, Mh. Chem. **91**, 445 (1960).

Dihydroxy-perylens (II) entstehenden Reaktionsprodukte nun eingehender untersucht. Über einige vorläufige Ergebnisse wurde schon in der 64. Mitt.⁵ berichtet.

So beschrieben wir schon dort, daß in dem nach der Vorschrift von *Clar*³ erhaltenen Reaktionsprodukt der AlCl_3 — NaCl -Backschmelze des Perylens, im Gegensatz zu *Clars*³ Befund, neben unverändertem Perylen mehr als zwei höherflüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten sind: Es gelang bei der fraktionierten Vakuumsublimation vor den beiden von *Clar* schon beschriebenen, dunkelbraunen bzw. dunkelgrün schillernden Sublimaten noch ein gelbes abzutrennen. Die papierchromatographische Untersuchung des gelben und des dunkelbraunen Sublimats zeigte, daß diese aus insgesamt mindestens 4 Substanzen bestanden.

Wir haben nun das Rohprodukt ohne vorherige Sublimation trotz der geringen Auftrennung nur durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 aufgearbeitet. Es wurde zuerst mit Benzol und dann mit Nitrobenzol ausgezogen. Der auch in Nitrobenzol unlösliche Rückstand ergab bei der Sublimation fast nur mehr das grünschillernde Sublimat. Durch mehrfache Chromatographie einerseits des Benzol-, andererseits des Nitrobenzol-Auszuges, wobei die jeweils zusammengehörenden Zonen vereinigt wurden, gelang es uns schließlich, aus den Extrakten neben Perylen noch drei weitere Reaktionsprodukte zu fassen: ein orange-gelbes, ein dunkelgelbes und ein violettbraunes; mit dem grünschillernden Kohlenwasserstoff sind dies also insgesamt vier, die wir in Substanz isolieren konnten. Es dürften aber nach dem Papierchromatogramm mindestens noch ein bis zwei weitere Produkte gebildet werden. (Die Verbindungen mit R_F 0,14, Fl. P.* gelbgrün und R_F 0,06, Fl. P. grün⁵ haben wir nicht gefaßt.) Eine Übersicht über die Eigenschaften dieser vier Reaktionsprodukte gibt Tab. 1, ihre Absorptionsspektren zeigen Abb. 1 und Abb. 2.

Das dunkelgrün schillernde Sublimat (KW δ) entspricht in seinen Eigenschaften dem auch von *Clar* und Mitarb.³ beschriebenen und als Quaterrylen (VI) bezeichneten Kohlenwasserstoff. Unser violettbrauner Kohlenwasserstoff (KW γ) ist nach seinem Absorptionsspektrum (Abb. 2) identisch mit der ebenfalls schon von *Clar*³ isolierten und als Nebenprodukt der Quaterrylen-Synthese bezeichneten Verbindung. Wir erhielten KW γ allerdings nicht in rotbraunen, sondern in violettbraunen Nadelbüscheln und an Al_2O_3 wurde er in einer violetten und nicht braun-roten Zone adsorbiert. In den übrigen Eigenschaften fanden wir Übereinstimmung mit *Clars*³ Angaben (die Schmp.-Diff. ist unbedeutend), doch scheint es nicht gerechtfertigt, ihn als Nebenprodukt zu bezeichnen, da er in etwa derselben Menge wie KW δ entsteht. Die beiden gelben Reaktionsprodukte unterscheiden sich außer in den in Tab. 1 genannten Eigenschaften noch sehr stark durch ihre Löslichkeit und in ihrer Kristalli-

* Fluoreszenz auf dem Papier unter dem UV-Licht.

Tabelle 1

| | Kristallform | Farbe | Schmp. °C | Lösungsfarbe in H ₂ SO ₄ | Fällung mit H ₂ O | Lösung in Benzol-KW | Farbe an Al ₂ O ₃ | R _F -Wert | Fl. P. |
|------|-------------------------|-----------------------|-----------|--|------------------------------|---------------------------------------|---|----------------------|-----------|
| KW α | Nadeln, Nadelbüschel | gelb | 299* | grün, violett, dann blau | violette Flocken | gelb, intensiv grüne Fluoreszenz | grüngelb | 0,28 | grün |
| KW β | lanzetförmige Blättchen | dunkelgelb | > 500** | blaugrün | blaue Flocken | gelb, fahlgrüne Fluoreszenz | gelbbraun | 0,0 | orangerot |
| KW γ | Nadelbüschel | violettbraun | 465—466** | blau | violett | rot, violette Fluoreszenz | violett | 0,0 | |
| KW δ | Blättchen | blau, grün schillernd | > 570** | grünblau | blau | blau | blaugrün | | |
| KW A | Nadeln | bronze | 381** | blauviolett | olivbraun | gelb, grüne Fluoreszenz | orange | 0,13 | gelbgrün |
| KW B | Nadeln | dunkelrot | 431** | moosgrün | braunrot | rosarot, grünlichgelbe Fluoreszenz | lachsrot | 0,0 | |
| S C | Nadeln | dunkelviolett | | blau | violett | orangerot, orange-farbene Fluoreszenz | erdbeerrot | 0,0 | |

* Koffer.

** Unkorr., geschl. Röhrchen.

sationsfreudigkeit. Während KW α schon in Benzol gut löslich ist und selbst in reinem Zustand aus übersättigten Lösungen nur sehr langsam kristallisiert, ist KW β auch in Nitrobenzol schwer löslich und scheidet sich

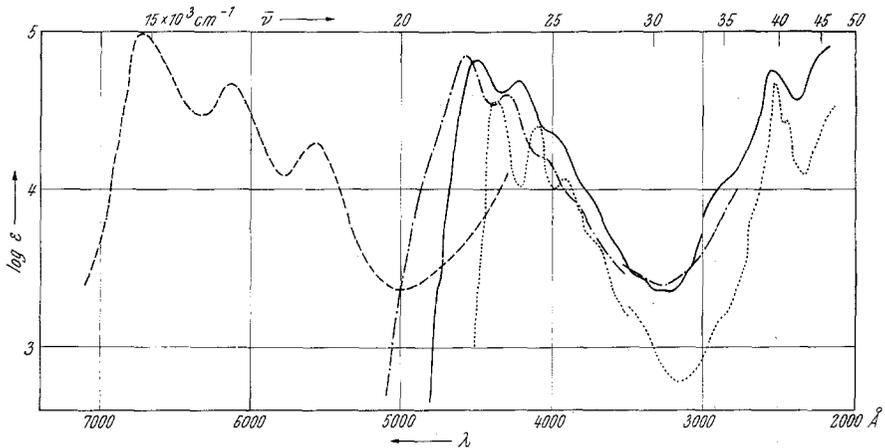


Abb. 1. ——— Absorptionsspektrum des KW α in Benzol. Angenommenes Molekulargewicht $C_{40}H_{22}$. Lage der Maxima in Å mit log ϵ in Klammer: 4500 (4,83), 4220 (4,68); ab 3000 Å in Alkohol: 2560 (4,75)
 - - - - - Absorptionsspektrum des KW β in 1-Methylnaphthalin. Angenommenes Molekulargewicht $C_{40}H_{22}$: 4570 (4,86), 4295 (4,60); ab 3500 Å in Benzol, Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß
 Absorptionsspektrum des Perylens in Benzol nach *E. Clar*⁶; Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 848 (1932)
 - - - - - Absorptionsspektrum des Quaterrylens in 1-Methylnaphthalin bei 150° nach *E. Clar* u. Mitarb.⁹

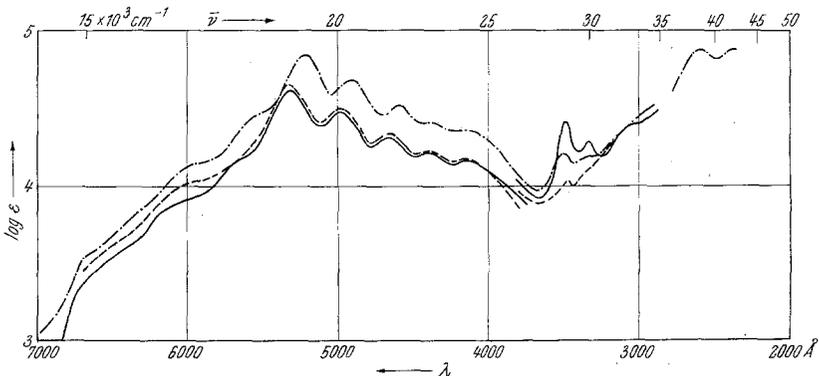


Abb. 2. ——— Absorptionsspektrum des KW γ (aus der $ZnCl_2$ -Schmelze des 1,12-Dihydroxyperylens) in 1-Methylnaphthalin. Angenommenes Molekulargewicht $C_{40}H_{20}$. Lage der Maxima in Å mit log ϵ in Klammer: 5325 (4,62), 4980 (4,47), 4660, (4,32), 4390 (4,23), 4140 (4,18); ab 3700 Å in Benzol: 3500, 3330, Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß
 - - - - - Absorptionsspektrum des KW γ (aus der $NaCl-AlCl_3$ -Buckschmelze des Perylens) in 1-Methylnaphthalin: 5325 (4,66), 4980 (4,51), 4660 (4,34), 4390 (4,22), 4140 (4,17); ab 3700 Å in Benzol: 3500, Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß
 Absorptionsspektrum des Nebenproduktes der Quaterrylensynthese in Benzol; ab 2800 Å in Dioxan nach *E. Clar* und Mitarb.⁹

sofort wieder in gut ausgebildeten lanzettförmigen Blättchen ab. Wie die Elementaranalyse zeigt, ist KW α ein Kohlenwasserstoff. Er wird ebenfalls in etwa gleichem Maße gebildet wie KW γ und KW δ . KW β hingegen entsteht nur sehr wenig; der Bildungsreaktion nach muß auch er ein aus Perylen aufgebauter Kohlenwasserstoff sein, weshalb wir die geringe isolierte Menge zur Aufnahme des Absorptionsspektrums verwendeten.

Durch Chromatographieren an Al_2O_3 konnten wir nunmehr in gleicher Weise aus dem Reaktionsprodukt der ZnCl_2 -Backschmelze des 1,12-

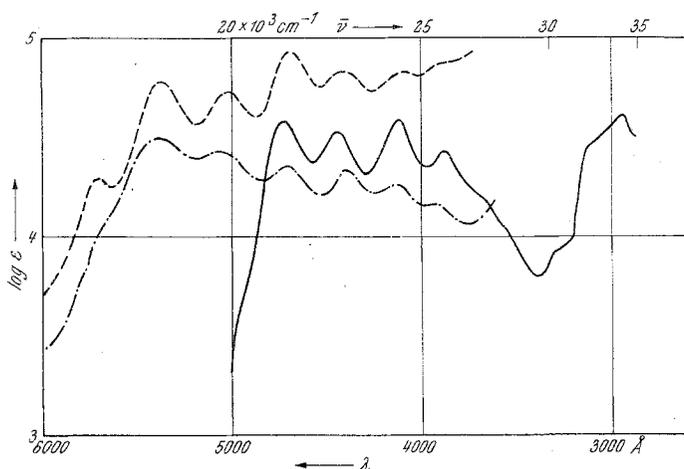


Abb. 3. ——— Absorptionsspektrum des KW A in Benzol. Angenommenes Molekulargewicht $\text{C}_{46}\text{H}_{20}$. Lage der Maxima in Å mit $\log \epsilon$ in Klammer: 4730 (4,58), 4450 (4,53), 4120 (4,59), 3890 (4,43), 2950 (4,61)

----- Absorptionsspektrum des KW B in 1-Methylnaphthalin. Lage der Maxima in Å, Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß: 5700, 5375, 5025, 4680, 4410, 4100

---·--- Absorptionsspektrum der Verbindung S C in 1-Methylnaphthalin. Lage der Maxima in Å. Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß: 5375, 5050, 4700, 4380, 4150

Dihydroxy-perylens (II) außer den schon in der früheren Mitteilung⁵ genannten Verbindungen: Perylen (I), Perylen-1,12-cycloperoxyd (III), KW δ , KW A und KW B noch zwei weitere in Substanz fassen: Aus einer violetten Zone eine dunkelviolettbraune Substanz, die nach ihren Eigenschaften und dem Absorptionsspektrum identisch ist mit dem KW γ der AlCl_3 -Backschmelze des Perylens; die darüberliegende rote Zone ließ sich weiter in eine erdbeerröte und eine lachsrote aufspalten. Aus der letzteren, unteren Zone wurde der in dunkelroten Nadeln kristallisierende KW B jetzt in reinerer Form erhalten. Die Elementaranalyse zeigt nunmehr, daß es sich um einen Kohlenwasserstoff handelt. Aus der erdbeerröten, oberen Zone konnten wir noch eine in dunkelvioletten Nadeln kristallisierende Substanz (S C) isolieren, jedoch nur in derart geringer Menge, daß sie wieder nur für ein Absorptionsspektrum reichte. Eigenschaften von KW A, KW B und S C Tab. 1, Absorptionsspektren Abb. 3. Die Ausbeuten sind durchwegs sehr gering.

Bei diesen Synthesen wurde jeweils nur von einer Verbindung ausgegangen. Trotzdem erweist sich das Reaktionsprodukt als ein Gemisch recht zahlreicher Verbindungen, vorwiegend wohl Kohlenwasserstoffe. Dieser komplexe Reaktionsablauf erschwert daher eine Zuordnung von Konstitutionsformeln. Jedenfalls läßt die Vielzahl der isolierten Reaktionsprodukte schließen, daß Perylen auch an anderen als den peri-Stellen reagiert hat. *Clar* hat seinerzeit bei seinen AlCl_3 -Synthesen jeweils immer nur eine oder zwei Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch isoliert und diesen auf Grund spärlicher Argumente eine bestimmte Struktur (Terrylen⁶, Quaterrylen^{6, 3}) zugeschrieben. Das von uns erhaltene experimentelle Material ist etwas reichhaltiger und läßt damit weitere Schlüsse zu.

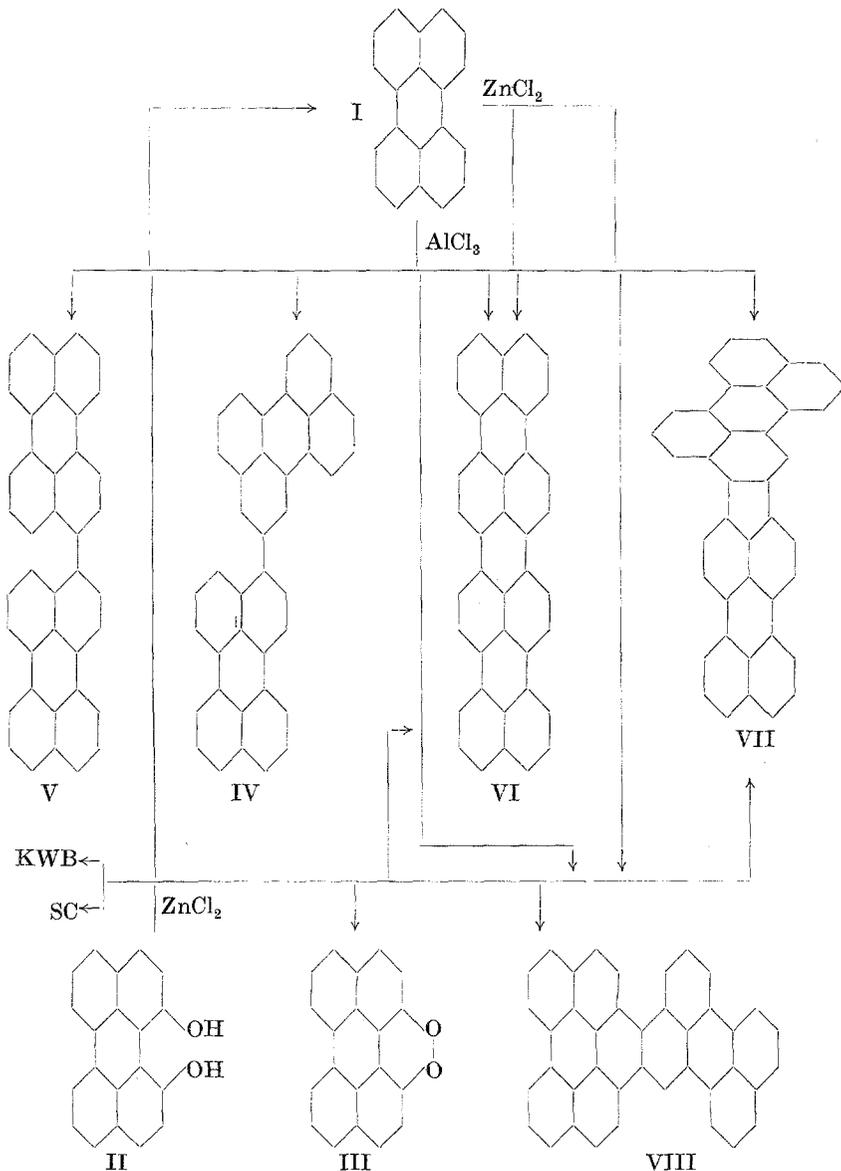
So entsteht der KW δ bei der AlCl_3 -Backschmelze des Perylens, bei der ZnCl_2 -Schmelze des 1,12-Dihydroxyperylens und der des Perylens. Den KW γ haben wir aus den beiden ersteren isoliert, KW α und KW β nur aus der AlCl_3 -Backschmelze des Perylens. KW A, KW B und S C erhielten wir nur aus der ZnCl_2 -Schmelze des Dihydroxyperylens in Substanz. KW A wurde aber außerdem in der ZnCl_2 - und auch in der AlCl_3 -Schmelze des Perylens papierchromatographisch nachgewiesen (Substanz mit R_F 0,14 und Fl. P. gelbgrün⁵). Bei KW B, S C und KW γ ist eine papierchromatographische Erkennung und Unterscheidung nicht eindeutig möglich, da alle drei R_F 0 besitzen und rote Flecken geben, die sich durch ihre Fluoreszenz am Papier nicht unterscheiden. Demnach kann der bei der ZnCl_2 -Backschmelze des Perylens erhaltene Fleck mit $R_F = 0^5$ nicht dadurch als KW B identifiziert werden, es dürfte sich eher um KW γ handeln.

Die Absorptionsspektren von KW α , KW β und KW δ zeigen den Typus des Perylenspektrums, wobei die langwelligen Banden von KW α wenig, von KW β etwas mehr, von KW δ dagegen sehr stark nach Rot verschoben sind. Die Spektren von KW γ , KW A, KW B und S C besitzen hingegen einen völlig anderen Charakter. Demnach und auf Grund der vorhin beschriebenen Bildungsweisen und Mengenverhältnisse scheint die Zuordnung der Struktur VI für KW δ am wahrscheinlichsten. Für KW α und KW β wäre nach ihren Eigenschaften und ihrer Entstehungsweise die Struktur eines Diperylenyls (IV, V) in Erwägung zu ziehen. Die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption bei durch Einfachbindung verknüpften Aromaten und die bei solchen Systemen auftretenden Effekte durch sterische Hinderung wurden schon mehrfach untersucht, insbesondere bei Diphenyl⁷, aber auch bei Ver-

⁶ *E. Clar*, Chem. Ber. **81**, 52 (1948).

⁷ *M. Pestemer* und *D. Brück*, in *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Bd. 3/2, S. 725, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955.

knüpfung mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin⁸ und Anthracen⁹. Nach *R. A. Friedel, M. Orchin* und *L. Reggel*⁸ zeigt das 1,1'-Dinaphthyl infolge sterischer Hinderung die geringste, das 2,2'-Dinaphthyl



⁸ *R. A. Friedel, M. Orchin* und *L. Reggel*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 199 (1948).

⁹ *R. N. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1658 (1941). *Y. Hirschberg*, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 285 (1948).

die stärkste Abweichung von Naphthalin, das 1,2'-Dinaphthyl liegt dazwischen, ist aber viel ähnlicher dem 1,1'-Dinaphthyl. Auch die Spektren von KW α und KW β zeigen verminderte Feinstruktur und größere Intensitäten als jenes von Perylen (Abb. 1). Die Unterschiede sind noch geringer als zwischen den beiden letztgenannten Dinaphthylen, was in Übereinstimmung mit der Konstitution eines 2,3'- bzw. 3,3'-Diperylenyls wäre. Aus den Spektren der Dinaphthyle⁸ läßt sich jedoch noch ersehen, daß die langwellige Bandengruppe des Naphthalins beim 1,1'-Dinaphthyl stärker nach Rot verschoben ist als beim 1,2'-Dinaphthyl. Demnach käme dem KW α die Struktur des 2,3'-Diperylenyls (IV), dem KW β jene des 3,3'-Diperylenyls (V) zu. Damit in Übereinstimmung stünde der Vergleich weiterer physikalischer Eigenschaften der entsprechenden Dinaphthyle und Diperylenyle. Während 1,2'-Dinaphthyl (Schmp. 76,4 bis 77,4°) etwa gleich hoch wie Naphthalin (Schmp. 80,2°) schmilzt, besitzt 1,1'-Dinaphthyl einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt. (Schmp. 145—147° bzw. 159,5—160,5°), ebenso ist letzteres in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als ersteres. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Diperylenylen (KW α 299°, Perylen 273—274°, KW β über 500°). Die bei 2,3'-Diperylenyl infolge geringerer sterischer Hinderung größere Beweglichkeit der beiden großen Molekülteile und die Sperrigkeit des Moleküls könnten auch die so geringe Kristallisationsfreudigkeit des KW α erklären. Unter Annahme dieser Strukturen für KW α und KW β wäre KW α Vorstufe für die ringgeschlossene Verbindung der Formel VII, KW β für VI und VII. Dies könnte auch erklären, daß KW β sich nur in so geringer Menge im Reaktionsprodukt findet. Demnach und auf Grund seiner übrigen Bildungsweisen käme KW γ wohl am ehesten die Konstitution VII zu, die auch schon *E. Clar* und *J. C. Speakman*¹⁰ in Erwägung gezogen haben. Hier scheint es nicht unwahrscheinlich, daß es durch die Verknüpfung eines Perylenmoleküls in 2,3-Stellung und Ausbildung eines 5-Ringes zu einer völlig anderen Elektronenverteilung kommt und damit dieser Kohlenwasserstoff ein andersgeartetes Absorptionsspektrum besitzt. (Die Angliederung von Benzolkernen durch 5-Ringe an den peri-Stellen bewirkt dies jedoch noch nicht, wie das Spektrum des Periflanthens^{6, 4} zeigt, bei dem der Perylen-Charakter noch völlig erhalten ist.)

Für KW A, KW B und S C muß noch eine Verknüpfung von zumindest einem Perylenrest in 1- oder 1,12-Stellung in Betracht gezogen werden. Dies stimmte überein mit dem Befund, daß diese Kohlenwasserstoffe nur in der ZnCl₂-Backschmelze des 1,12-Dihydroxyperylens in isolierbarer Menge erhalten wurden. Da KW A darin nach Perylen den größten Anteil des Reaktionsproduktes ausmacht, und auf Grund seiner

¹⁰ J. Chem. Soc. [London], 1958, 2492.

übrigen Bildungsweisen, käme ihm vielleicht am ehesten Formel VIII zu. Eine gesicherte Zuordnung von Strukturformeln ist nach dem bisherigen experimentellen Material hier jedoch noch nicht möglich, wie auch die Strukturen von KW α , KW β , KW γ und KW δ noch durch weitere Reaktionen oder durch Abbau erst sichergestellt werden müssen.

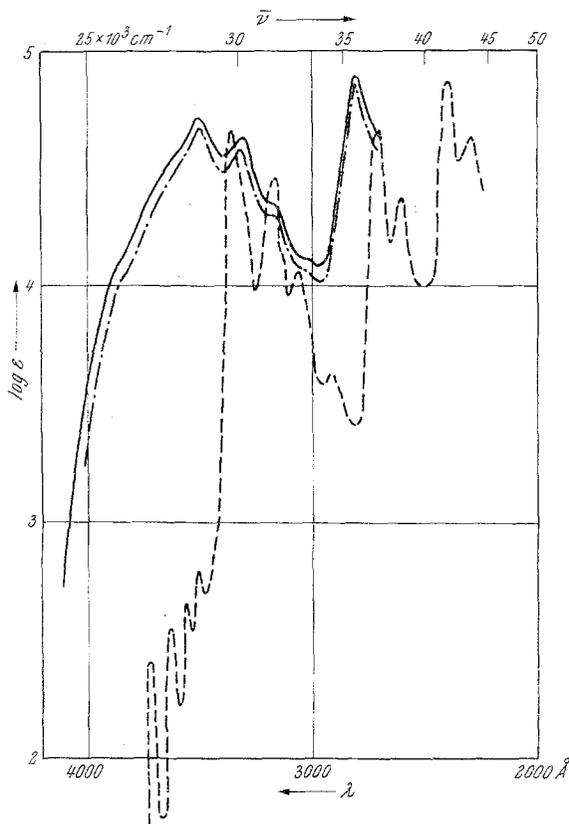


Abb. 4. --- Absorptionsspektrum des ? 2,3'-Dipyrenyls in Benzol. Lage der Maxima in Å mit $\log \epsilon$ in Klammer: 3500 (4,72), 3310 (4,64), 2800 (4,90)
 - - - - - Absorptionsspektrum des 3,3'-Dipyrenyls in Benzol. Lage der Maxima in Å mit $\log \epsilon$ in Klammer: 3500 (4,68), 3310 (4,59), 2800 (4,85)
 ——— Absorptionsspektrum des Pyrens in Alkohol nach E. Clar, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1677 (1936)

Die Backschmelze des Perylens erinnert an jene des Pyrens. Auch dort gelang es *L. Ammerer* und *A. Zinke*¹¹, aus dem Reaktionsprodukt zwei isomere Dinaphthoperylene und allerdings nur ein Dipyrenyl zu isolieren, von der vermutlichen Struktur des 2,3'-Isomeren. Aus dem 3-Brompyren erhielten sie mit Kupferpulver anscheinend neben dem genannten noch ein zweites, das 3,3'-Isomere. Die beiden differieren in

¹¹ Mh. Chem. 84, 25 (1953).

ihren Eigenschaften nur wenig, geben aber beim Verbacken mit Aluminiumchlorid verschiedene Reaktionsprodukte. Die Möglichkeit der Identität dieser beiden Verbindungen wurde schon damals in Betracht gezogen. Wir haben nun im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Untersuchungen die Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen aufgenommen. Wie Abb. 4 zeigt, gleichen sich die beiden. Allerdings sind hier beide Isomere in gleicher Weise sterisch gehindert. Das von uns aufgenommene Spektrum des 3,3'-Dipyrenyls stimmt auch mit dem von *E. Clar* und *O. Kühn*¹² aufgenommenen überein. Der Vergleich dieser Spektren mit dem des Pyrens zeigt ebenfalls die oben behandelten Effekte^{7, 8, 9} (Abb. 4).

Experimenteller Teil

Zur säulenchromatographischen Trennung wurde, wenn nicht anders vermerkt, Al₂O₃ — Woelm, neutral, Akt. Stufe I, verwendet. Die papierchromatographische Untersuchung erfolgte wie in der 64. Mitt.⁵. Die Absorptionsspektren wurden mit dem *Zeiss*-Spektralphotometer PMQ II aufgenommen.

Säulenchromatographische Trennung und Isolierung der Reaktionsprodukte der AlCl₃—NaCl-Backschmelze des Perylens

Ansatz und Reaktionsbedingungen wie früher^{5, 3}. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ml Benzol ausgezogen, das eingeeengte Filtrat chromatographiert, mit Benzol entwickelt und die beiden untersten, gelben Zonen durchgewaschen. Aus der unteren, im UV-Licht blau fluoreszierenden Zone wurde nicht umgesetztes Perylen, aus der darüberliegenden, im UV-Licht gelb fluoreszierenden Zone der KW α erhalten. Die Reinigung erfolgte durch weiteres Chromatographieren und mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol.

KW α : Gelbe Nadelbüschel, Schmp. 299° C (*Kofler*); in Benzolkohlenwasserstoffen mit gelber Farbe und starker, grüner Fluoreszenz leicht löslich. Auch reine, übersättigte Lösungen scheiden trotz Animpfen und Anreiben die Kristalle erst nach langem Stehen ab. In kalter konz. H₂SO₄ vorübergehend mit grüner, dann mit violetter Farbe löslich, die langsam in Blau übergeht. Erwärmen beschleunigt den Vorgang. Auf Wasserzusatz fallen violett gefärbte Flocken aus. $R_F = 0,28$, Fl. P. grün.

C₄₀H₂₂. Ber. C 95,59, H 4,41. Gef. C 95,34, H 4,76.

Abs.-Spektrum in Äthanol; angenommenes MG C₄₀H₂₂, Lage der Maxima in Å mit log ϵ in Klammer: 4450 (4,68), 4180 (4,54), 2560 (4,75); in Benzol Abb. 1.

Der Rückstand des Benzolauszuges wurde dreimal mit je 50 ml Nitrobenzol ausgekocht, die vereinigten Filtrate wurden eingeeengt und auf eine Säule gebracht. Beim Entwickeln mit Nitrobenzol wurden eine dunkle, eine violette und eine gelbbraune Zone erhalten. Die beiden unteren wurden durchgewaschen.

¹² Ann. Chem. **601**, 181 (1956).

Der gelbe Durchlauf enthielt nach dem Papierchromatogramm mindestens 4 Substanzen:

1. R_F 0,43, Fl. P. blau (Perylen); 2. R_F 0,28, Fl. P. grün; (KW α); 3. R_F 0,14, Fl. P. gelbgrün (KW A?); 4. R_F 0,0, Fl. P. orangerot (KW β). Nach einigem Stehen schieden sich aus der Lösung in sehr geringer Menge dunkelgelbe, kleine, lanzettförmige Blättchen ab, die durch Chromatographieren und Umkristallisieren aus Nitrobenzol weitergereinigt wurden.

KW β : Goldgelbe, lanzettförmige Blättchen, Schmp. über 500°C ; auch in Nitrobenzol und Methylnaphthalin in der Kälte wenig löslich, scheidet sich aus den heißen Lösungen sofort wieder in gut ausgebildeten Kristallen ab; in organischen Lösungsmitteln gelb mit grüner Fluoreszenz, in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe löslich. Auf Wasserzusatz fallen blaue Flocken. R_F 0,0, Fl. P. orangerot.

Abs.-Spektrum in Benzol, Lage der Maxima in \AA (Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß): 4530, 4260; in 1-Methylnaphthalin: Abb. 1.

Der violett gefärbte Durchlauf wurde durch weiteres, wiederholtes Chromatographieren gereinigt und die daraus erhaltene Substanz sublimiert.

KW γ : Dunkelviolettbraune Nadeln mit violetterm Strich, Schmp. 465 bis 466° , R_F 0,0; selbst in heißem Benzol sehr wenig, in 1-Methylnaphthalin und Nitrobenzol gut mit violetter Farbe löslich. Konz. H_2SO_4 löst in der Wärme blau, auf Wasserzusatz fallen violette Flocken aus.

$\text{C}_{40}\text{H}_{20}$. Ber. C 95,97, H 4,03. Gef. C 95,71, H 4,11.

Abs.-Spektrum in Benzol, Lage der Maxima in \AA , Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß¹³: 5270, 4920, 4610, 4350, 4100, 3500; in Methylnaphthalin Abb. 2.

KW δ : Aus dem nach dem Auskochen mit Nitrobenzol verbliebenen Rückstand sublimierten im Vakuum bei Temperaturen über 420° die schon beschriebenen^{3, 5} tiefgrün schillernden, viereckigen Blättchen.

Säulenchromatographische Trennung und Isolierung der Reaktionsprodukte der ZnCl_2 -Backschmelze des 1,12-Dihydroxyperylens

Reaktionsansatz und Reaktion wie früher^{5, 14}. Das Rohprodukt aus 3 Anteilen wurde zuerst in Anteilen mit insgesamt 150 ml Benzol und dann ebenso mit 150 ml Nitrobenzol ausgekocht. Der verbleibende Rückstand wurde vakuumsublimiert, wobei über 420° wieder KW δ erhalten wurde.

Der eingeeengte Benzolauszug ergab beim Chromatographieren an Al_2O_3 ¹⁵ eine schmutziggelbe und gelbe Zonen, wovon die untere gelbe beim Bestrahlen mit der UV-Lampe blau, die obere gelbe Zone gelbgrün fluoresziert. Aus der durchgewaschenen unteren wurde Perylen isoliert, aus der mit Benzol—Methanol eluierten oberen nach mehrmaligem Chromatographieren schon sehr reines Perylenperoxyd (III); dabei wurde noch eine orangefarbene fluoreszierende Zone abgetrennt.

Die vereinigten und dann eingeeengten Nitrobenzolauszüge ergaben auf der Al_2O_3 -Säule eine schmutziggelbe, eine schmale blaugüne, eine rote, eine violette und eine orangegelbe Zone. Der Durchlauf der untersten bzw. die

¹³ Eine quantitative Aufnahme war uns wegen der Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffes in Benzol mit Küvetten bis $d = 5$ cm nicht möglich.

¹⁴ A. Zinke, K. J. v. Schiesl und F. Hanus, Mh. Chem. 67, 196 (1936).

¹⁵ Riedel-de Haën, stand.

Eluate der beiden nächsten Zonen wurden durch wiederholtes Chromatographieren weiter getrennt und gereinigt.

So wurde aus der orangegelben Zone neben geringen Mengen Perylen der schon in der 64. Mitt.⁵ beschriebene *KW A* isoliert (Absorptionspektrum Abb. 3).

Aus der violetten Zone wurden auf dieselbe Art, wie bei *KW γ* beschrieben, dunkelviolettblaue Nadeln erhalten, die in allen ihren Eigenschaften und im Absorptionsspektrum (Abb. 2) mit dem oben beschriebenen *KW γ* übereinstimmen.

Abs.-Spektrum in Benzol, Lage der Maxima in Å, Intensitäten wegen Schwerlöslichkeit ungewiß¹³: 5270, 4920, 4610, 4350, 4100, 3500, 3330; in Methylnaphthalin: Abb. 2.

Die rote Zone spaltete sich beim wiederholten Chromatographieren noch in eine erdbeerrote obere und eine lachsrote untere Zone auf. Aus der lachsroten wurde schließlich der *KW B* nunmehr in reinerer Form erhalten.

Gef. C 95,27, H 4,99.

Der Schmp. wurde unverändert mit 431° gefunden. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 wie beschrieben⁵; in Nitrobenzol mit roter Farbe, in Methylnaphthalin mit gelblichroter Farbe und grünlichgelber Fluoreszenz löslich (Absorptionspektrum Abb. 3).

SC: Aus der darüberliegenden, erdbeerrotten Zone wurde eine sehr geringe Menge dunkler Kristalle erhalten, die sich in Methylnaphthalin orangerot mit orangeroter Fluoreszenz lösen. Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 blau, auf Wasserzusatz violette Flocken (Abs. Spekt. Abb. 3).