

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LIX. Mitteilung: Über die vermeintlichen Perylenabkömmlinge
1-Oxyperylene und 1,12-Fuorperylene.

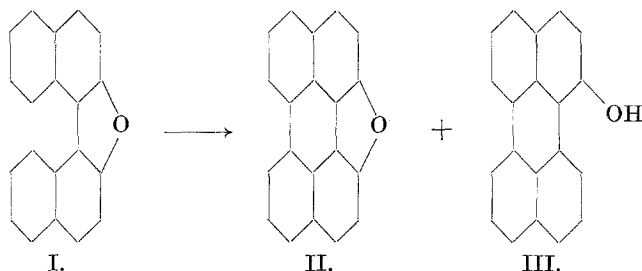
Von

A. Zinke und G. Pack.

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

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

R. Weitzenböck und Chr. Seer¹ erhielten durch Verbacken von β -Dinaphthylenoxyd (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid zwei Verbindungen, eine in gelben Nadeln kristallisierende, in wäßriger Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln mit stark grüner Fluoreszenz lösliche Substanz und ein rotbraunes, in wäßriger Alkalilauge unlösliches Produkt. Die Bildungsreaktion veranlaßte die genannten Forscher erstere als 1-Oxyperylene (III), letzteres als 1,12-Fuorperylene (II) aufzufassen.



Um einen Strukturbeweis für das Fuorperylene zu erbringen, versuchten A. Rollett² und L. Bayer es durch Wasserabspaltung aus dem von A. Zinke³ und Mitarbeitern beschriebenen 1,12-Dioxyperylene dar-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1994 (1913).

² Mh. Chem. **47**, 447 (1926).

³ Mh. Chem. **43**, 125 (1922); **45**, 231 (1924).

zustellen. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Zinkchlorid und Zinkstaub gewannen sie ein amorphes Produkt, das sie für Furoperylene hielten. A. Zinke⁴ und Mitarbeiter konnten aber zeigen, daß bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf 1,12-Dioxypyrylen nur Perylen und eine neutrale, sauerstoffhaltige Verbindung, wahrscheinlich Perylen-1,12-cycloperoxyd, in geringer Menge entstehen.

Da demnach für die von *Weitzenböck* und *Seer* dargestellten Verbindungen Strukturbeweise fehlen, waren wir bestrebt, diese Lücke auszufüllen.

Versuche mit dem Furoperylene brachten aber keinen Erfolg. Alle Bemühungen, es kristallisiert zu erhalten oder ein kristallisierbares Derivat oder Abbauprodukt zu gewinnen, schlugen fehl. Auch die chromatographische Analyse einer kaltgesättigten Lösung der Furoverbindung in Benzol mit Aluminiumoxyd war ergebnislos. Es bildete sich zwar im oberen Teil der Säule eine ziemlich scharf begrenzte braunrote Zone, die durchgeflossene Lösung zeigte reinere, rötlichgelbe Farbe und gelbgrüne Fluoreszenz. Die aus dem gefärbten Teil der Säule durch Eluieren mit Aceton und die aus der durchgeflossenen Benzollösung isolierten Substanzen unterscheiden sich auch durch ihre Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure (braunrot bzw. graugrün), aber nur wenig in ihrer Zusammensetzung. Die Analysenwerte des aus der Benzollösung erhaltenen Produktes stimmen annähernd mit den für das Furoperylene berechneten überein,⁵ die durch Eluierung gewonnene Substanz ist sauerstoffreicher.⁶ Die als Furoperylene angesprochene Verbindung ist offenbar nicht einheitlich. Bei der Zinkstaubdestillation liefert sie nur eine sehr geringe Menge eines Destillates, das aber kein Perylen enthält.

Unsere Versuche brachten demnach keinen Beweis, daß das Furoperylene von *Weitzenböck* und *Seer* ein Perylenabkömmling ist. Ergebnisse von Versuchen, die wir mit der als 1-Oxypyrylen bezeichneten Verbindung durchführten, lassen vielmehr vermuten, daß es sich von einem anderen Ringsystem ableitet.

Weitzenböck und *Seer* bezeichnen die zweite, durch Aluminiumchlorid-Backschmelze des β -Dinaphthylenoxyds erhaltene Verbindung als 1-Oxypyrylen. Wir hatten zunächst keine Bedenken, diese Auffassung zu teilen, denn die gelbgefärbten Lösungen in wäßriger Natronlauge und in organischen Lösungsmitteln besitzen die für viele Perylenderivate charakteristische starke Fluoreszenz. Die Möglichkeit der Bildung des 1-Oxypyrylens durch Aluminiumchlorid-Backschmelze des β -Dinaphthylenoxyds ist nicht von der Hand zu weisen. Wir sahen deshalb im 1-Oxy-

⁴ Mh. Chem. **67**, 196 (1936).

⁵ C₂₀H₁₀O. Ber. C 90,19, H 3,79. Gef. C 89,67, H 4,57.

⁶ Gef. C 87,37, H 4,85.

perylen eine geeignete Ausgangsverbindung für Synthesen in der Perylenreihe.

Ausgehend vom 1,12-Dioxyperylen bauten *A. Zinke*⁷ und Mitarbeiter einen Farbstoff der Isoviolanthronreihe auf, der mit dem Caledone-Yade-Grün nahe verwandt ist. Das 1,12-Diacetyldioxy-perylen wurde mit Hilfe der *Friedel-Craftsschen* Reaktion in ein 3,9-Dibenzoyl-1,12-diacetyldioxy-perylen überführt. Das Verseifungsprodukt dieser Verbindung, das 1,12-Dioxy-3,9-dibenzoylperylen, lieferte durch Aluminiumchlorid-Backschmelze unter Zusatz von Braunstein einen grünen Farbstoff, dessen Struktur durch Reduktion zum Isoviolanthron bewiesen wurde.

Wir versuchten eine analoge Synthese mit dem vermeintlichen 1-Oxyperylen durchzuführen.⁸ Die Acetylierung gelang leicht auf dem üblichen Wege. Aus dem Acetylderivat (hellgelbe Nadeln, Schmp. 169°) gewannen wir durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff eine Monobenzoyl-monoacetoxy-Verbindung (gelbe Nadeln, Schmp. 198°), ohne Verdünnungsmittel (CS₂) eine Dibenzoylverbindung (gelbe Nadeln, Schmp. 228 bis 229°). Letztere ist mit dem von *A. Zinke*⁸ auf analogem Wege direkt aus dem 1-Oxyperylen dargestellten Dibenzoylderivat identisch. Beide liefern bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge einen Monobenzoylabkömmling (orangegelbe Nadeln, Schmp. 265 bis 266°). Die zweite Benzoylgruppe ist demnach nicht an ein Kernkohlenstoffatom gebunden; bei der Bildung der Dibenzoylverbindung aus dem Monobenzoyl-monoacetoxyderivat tritt nur eine Umesterung, keine Kernaroylierung ein.

Die Monobenzoylverbindung reagiert mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur unter Rückbildung des Dibenzoylderivats, durch Aluminiumchlorid-Backschmelze liefert sie ein dunkles, nicht verküpfbares Produkt, das nicht kristallisierbar war.

Das Nichtgelingen unserer Versuche, aus dem 1-Oxyperylen einen Isoviolanthronfarbstoff aufzubauen, ist im Hinblick auf die geglückte Darstellung eines grünen Farbstoffes dieser Reihe aus dem 1,12-Dioxyperylen nicht verständlich. Da kaum anzunehmen ist, daß ein Monoxyperylen ein gegenüber dem 1,12-Dioxyperylen so verschiedenes Verhalten zeigen soll, vermuteten wir, daß ersteres kein Perylenabkömmling sei.

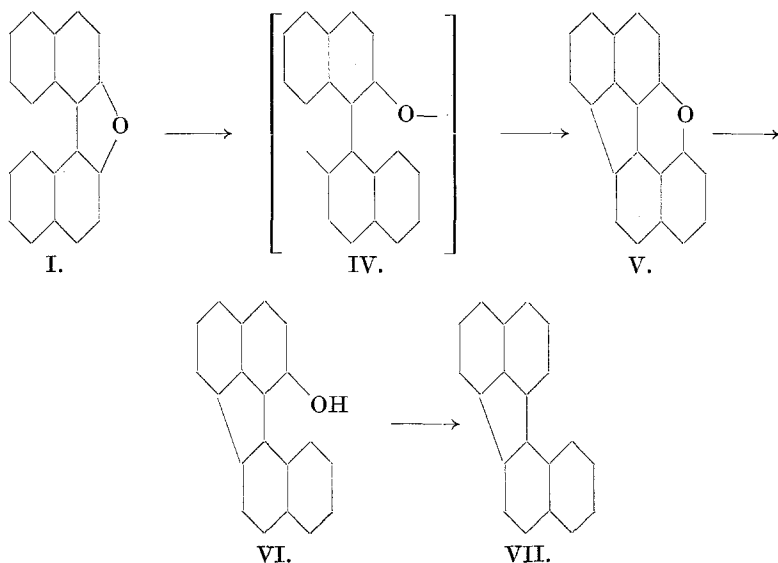
Die Zinkstaubdestillation des vermeintlichen 1-Oxyperylens brachte

⁷ *A. Zinke, W. Penecke und F. Hanus, Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 624 (1936).

⁸ Schon *A. Zinke, Mh. Chem.* **61**, 1 (1932), führte einen erfolglosen Versuch dieser Art mit einem durch *Friedel-Craftssche* Reaktion aus 1-Oxyperylen gewonnenen Dibenzoyl-1-oxyperylen (Schmp. 227 bis 228°) aus.

die Entscheidung. Der hierbei erhaltene gelbe Kohlenwasserstoff unterscheidet sich in seinen Eigenschaften vom Perylen. Er kristallisiert aus verd. Alkohol in rhombischen, manchmal zu Büscheln verwachsenen Plättchen mit dem Schmp. 165 bis 167°. Dieser liegt wesentlich tiefer als der des Perylens, das bei 273° schmilzt. Die Lösungen des neuen Kohlenwasserstoffs in organischen Mitteln haben gelbe Farbe und zeigen im Gegensatz zu Perylenlösungen, die intensiv fluoreszieren, kaum eine Fluoreszenz. Auch im UV-Licht der Analysenquarzlampe verhalten sich die beiden Kohlenwasserstoffe verschieden. Perylen luminesziert intensiv orangegelb, der neue Kohlenwasserstoff fahl gelbgrün.

Der neue Kohlenwasserstoff ist aber dem Perylen isomer, denn die Werte der Elementaranalysen stimmen mit den für die Formel $C_{20}H_{12}$ berechneten überein.

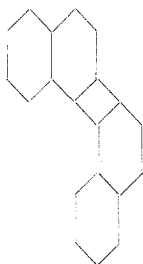


Da der aus dem vermeintlichen 1-Oxperylen erhaltliche Kohlenwasserstoff kein Perylen ist, müssen offenbar bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze des β -Dinaphthylenoxyds Umlagerungen stattfinden. Eine Oxyverbindung kann sich nur durch Aufspaltung des Furanringes bilden. Wir nehmen an, daß diese Aufspaltung (IV) unter nachträglicher Bildung eines 5-Ringes vor sich geht. Dem „1-Oxperylen“ käme dann die Formel (VI), dem „Furoperylen“ die Formel V zu. Das beiden Verbindungen zugrunde liegende Ringsystem wäre das 1,2-8,9-Dibenzfluoren (VII). Der bei der Zinkstaubdestillation des „1-Oxperylen“ erhaltene Kohlenwasserstoff müßte dieser Verbindung (VII) entsprechen. Daß das als Furoperylen bezeichnete Produkt ein dem „1-Oxperylen“

entsprechendes Ringsystem enthält, beweist ein Versuch, bei dem wir durch Verbacken von ersterem mit Aluminiumchlorid die Bildung des letzteren feststellen konnten. Offenbar entsteht es bei dieser Reaktion durch Aufspaltung des Furanringes.

Beim β -Dinaphthylenoxyd kann offenbar die Bildung des mittleren Perylenringes mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Backschmelze nicht erzwungen werden. Die Eingliederung des Furanringes an den 1,12-Stellen des Perylens ist anscheinend wegen zu großer Spannungen nicht möglich.⁹ In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht auch das Nichtgelingen der Versuche, 1,12-Furopyrylen durch Wasserabspaltung aus 1,12-Dioxyperylen zu synthetisieren.

Ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$ mit dem Schmp. 165° wurde auch von *A. Dansi* und *C. Ferri*¹⁰ durch Dehydrierung eines aus Tetralin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{20}$ erhalten. Er soll ein Cyclotetramethylenderivat VIII sein und Ähnlichkeit haben mit einer von *J. v. Braun*¹¹ und *E. Kirschbaum* durch Dimerisation des 1-Dialins und nachträgliche Dehydrierung dargestellten Verbindung.



VIII.

Wir haben derzeit keine Möglichkeit zu prüfen, ob der Kohlenwasserstoff von *Dansi* und *Ferri* mit dem von uns aus „1-Oxyperylen“ erhaltenen identisch ist.

Experimenteller Teil.

„Das Furopyrylen“ und das „1-Oxyperylen“¹² gewannen wir nach der Vorschrift von *Weitzenböck*¹ und *Seer*. Das beste Ergebnis liefern Backschmelzen, bei denen die vierfache Menge Aluminiumchlorid zur Anwendung gelangt. Die Reaktionstemp. kann aber niedriger gehalten werden als die genannten beiden Autoren angegeben haben. Wir führten die Versuche bei einer Badtemp. von 110 bis 115° aus, die Reaktionsdauer betrug 3 Stunden.

⁹ Diese Frage soll in einer der nächsten Mitteilungen näher erörtert werden.

¹⁰ Chem. Zbl. 1942 I, 2526.

¹¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 597 (1921).

¹² Da die von uns für diese Verbindungen aufgestellten Strukturformeln noch nicht gesichert sind, verwenden wir in dieser Abhandlung die bisher gebräuchlichen Namen weiter.

Acetylierung des „1-Oxyperylens“. 0,1 g feingepulvertes „1-Oxyperylen“ werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,1 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete, hellgelbe Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt und der entstandene Niederschlag abwechselnd aus verd. Aceton und verd. Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln mit dem Schmp. 169°.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in kalter verd. Natronlauge, beim Kochen tritt langsame Verseifung ein. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte grün, beim Erwärmen schlägt die Farbe in gelb um.

$C_{22}H_{14}O_2$ (310,1). Ber. C 85,13, H 4,55. Gef. C 85,77, H 4,77.

Monobenzoyl-Monoacetoxy-Verbindung. Ein Gemenge von 0,1 g Acetylverbindung mit 0,25 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 0,1 ccm Benzoylchlorid zunächst 24 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen und dann 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion zersetzt man durch Zufügen von Wasser, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und kocht den hellgelben Rückstand mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser aus.

Durch Umstristallisieren aus verd. Aceton erhält man feine gelbe Nadeln mit dem Schmp. 198°. Die neue Verbindung ist leicht löslich (schon in der Kälte) in Aceton, Alkohol und Äther, wenig löslich in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Kalte konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

$C_{29}H_{18}O_3$ (412,1). Ber. C 84,03, H 4,38. Gef. C 84,02, H 4,62.

Verseifung der Monobenzoyl-Monoacetoxy-Verbindung. Zur Verseifung kocht man 0,05 g der Verbindung mit 5 g 5%iger methylalkohol. Kalilauge $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß. Aus der ziegelroten Lösung fällt durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ein orangegelber Niederschlag aus, den man zur Reinigung aus verd. Aceton umkristallisiert. Orangegelbe Nadeln mit dem Schmp. 265 bis 266°. Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Essigsäure schon in der Kälte leicht löslich, aus konzentrierteren Lösungen in wäßriger Natronlauge fällt beim Stehen das Natriumsalz in Plättchen aus. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violettroter Farbe.

$C_{27}H_{16}O_2$ (372,1). Ber. C 87,07, H 4,34. Gef. C 87,71, H 4,69.

„Dibenzoyl-monoxyperylen.“ Eine Mischung von 0,1 g des Verseifungsproduktes mit 0,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in 2 ccm Benzoylchlorid eingetragen und das Reaktionsgemisch 2 Tage unter Feuchtigkeitsabschluß bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann zersetzt man mit verd. Salzsäure, kocht mehrmals mit Wasser aus und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus verd. Aceton um. Gelbe Nadeln, Schmp. 228 bis 229°. Die Verbindung ist in Aceton und Äther schon in

der Kälte leicht löslich, wenig löslich in Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe.

$C_{34}H_{20}O_3$ (356,2). Ber. C 85,70, H 4,23. Gef. C 86,04, H 4,51.

Die gleiche Dibenzoylverbindung entsteht, wenn man ein Reaktionsgemisch aus 0,1 g Monoacetoxypyrylen, 0,4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 1 cem Benzoylchlorid zunächst 2 Stunden bei Zimmertemp. stehen läßt und dann 2 Stunden auf 130 bis 140° erwärmt. Aufarbeitung und Reinigung wie oben angegeben. Die Identität mit der oben dargestellten Verbindung konnte durch den Schmp. und den Mischschmp. festgestellt werden.

$C_{34}H_{20}O_3$. Ber. C 85,70, H 4,23. Gef. C 85,10, H 4,69.

Durch Verseifung der Dibenzoylverbindung mit methylalkohol. Kalilauge erhält man das oben beschriebene Monobenzoylderivat in orangegelben Nadeln. Schmp. und Mischschmp. 265 bis 266°.

Zinkstaubdestillation des „1-Oxypyrylen“. Ein Gemenge von 0,1 g „1-Oxypyrylen“ und 4 g Zinkstaub wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und die entweichenden Dämpfe über eine 5 cm lange, auf schwache Rotglut erhitzte Zinkbimssteinschicht geleitet. Das Destillat wurde in Alkohol aufgenommen und die filtrierte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit heißem Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Reduktionsprodukt in rhombischen, manchmal zu Büscheln verwachsenen Plättchen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt der Kohlenwasserstoff konstant bei 165 bis 167°. Er ist in kalter Schwefelsäure schwer, in heißer mit olivgrüner Farbe löslich.

$C_{20}H_{12}$ (252,1). Ber. C 95,24, H 4,76. Gef. C 95,18, 95,03, H 4,46, 4,61.

„1-Oxypyrylen“ aus „Furoperylen“. Für diesen Versuch wurde ein Furoperylen verwendet, das durch gründliches Auskochen mit verd. wäßriger Natronlauge gereinigt worden war.

Das Furoperylen wurde mit der vierfachen Menge wasserfreiem Aluminiumchlorid gut vermischt und das Gemenge unter Feuchtigkeitsabschluß im Ölbad 2 Stunden auf 135 bis 145° erhitzt. Das auf die übliche Art aufgearbeitete Reaktionsprodukt geht beim Auskochen mit verd. wäßriger Natronlauge zum Teil mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz in Lösung. Der aus der erkalteten Lösung durch Zusatz von Salzsäure gefällte gelbe Niederschlag wurde mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Feine gelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit „1-Oxypyrylen“: 197°.