

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 64. kurze Mitt.:

Über die Zinkchlorid-Backschmelze
des 1,12-Dihydroxy-perylens

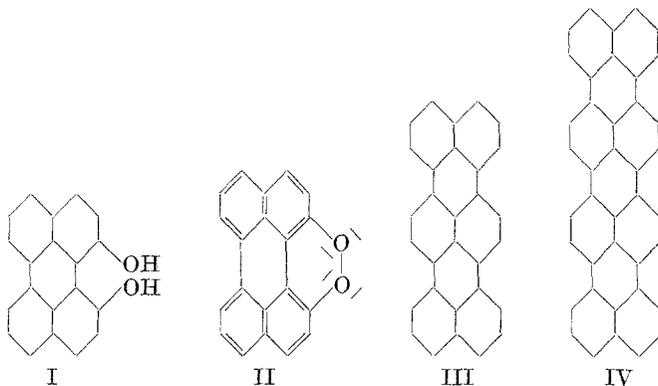
Von

A. Zinke, E. Zeschko und R. Ott

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingegangen am 2. April 1960)

Beim Erhitzen von 1,12-Dihydroxyperylen (I) mit wasserfreiem ZnCl_2 bildet sich nicht, wie zu erwarten wäre, ein Furoperylen, sondern neben Perylen eine Verbindung, der wegen ihrer Zusammensetzung sowie ihres Verhaltens und ihrer Entstehungsweise die Struktur II (Perylen-1,12-cycloperoxyd)¹ zugeschrieben wurde. Diese Bildungsreaktion wurde als Disproportionierung aufgefaßt. Später wiesen R. Ott und A. Zinke² darauf hin, daß die Entstehung des Furoperylens aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist.



¹ A. Zinke, K. J. v. Schieszl und F. Hanus, Mh. Chem. **67**, 196 (1936).

² Mh. Chem. **84**, 1132 (1953); Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 156 (1954).

Ein Ringsystem der Struktur II ist durch den angegliederten sauerstoffhaltigen Sechsring interessant. Nach dem mit *Stuart-Briegleb*-Kalotten hergestellten Modell kann es ebenso wie Perylen selbst nicht vollkommen eben gebaut sein; der Heteroring ist geringfügig verdrillt. Die Verbindung ist auffallend beständig, der sauerstoffhaltige Ring wird schwer aufgespalten¹. Diese Stabilität wird vielleicht durch Berücksichtigung der möglichen Elektronenverteilungen verständlich. Die beiden miteinander verknüpften Sauerstoffatome gehören einem Sechsring an, dem schon durch die beiden —C=C— -Bindungen 4π -Elektronen zukommen. Unter Mitwirkung von einem oder von je einem Elektronenpaar der Sauerstoffatome könnte sich bei dem Heteroring ein Mesomerieeffekt unter Beteiligung von 6 bzw. 8π -Elektronen ergeben und somit ein aromatischer Bindungszustand eintreten³.

Diese Überlegungen veranlassen uns, das Cycloperoxyd II eingehender zu untersuchen. Eine experimentelle Überprüfung der seinerzeitigen Angaben und Analysen erwies deren Richtigkeit. Wir ergänzten sie durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*; die erhaltenen Werte stimmen gut mit dem für die Formel II berechneten überein.

Da das papierchromatographische Verfahren gestattet, den Ablauf einer Bildungsreaktion genauer zu verfolgen und die Entstehung von Nebenprodukten nachzuweisen, benützten wir es zur Untersuchung des Rohproduktes der obengenannten Synthese. Das erhaltene Papierchromatogramm ließ erkennen, daß neben Perylen und Cycloperoxyd drei weitere Verbindungen entstanden sind. Durch fraktionierte Sublimation gelang es, außer den schon seinerzeit gefaßten, Perylen und Cycloperoxyd (II), zwei weitere Verbindungen in kristallisierter Form zu isolieren. Bei Temperaturen über 420° sublimiert auch eine grünschillernde Substanz mit blauem Strich, die sich mit dem Quaterrylen Nr. 2 (IV) von *E. Clar*⁴ identisch erwies. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit scheint diese Verbindung im Papierchromatogramm nicht auf. Eines der oben angeführten, kristallisierten erhaltenen Produkte erwies sich durch das Ergebnis der Elementaranalyse als Kohlenwasserstoff (KW-A). Die zweite Verbindung (KW-B) konnten wir bisher nicht völlig frei von Sauerstoff erhalten, es dürfte sich jedoch auch bei dieser Substanz um einen Kohlenwasserstoff handeln. Die Ausbeuten an beiden Substanzen sind äußerst gering.

Wir versuchten festzustellen, ob diese Nebenprodukte sich primär aus I oder aus den zunächst entstehenden Verbindungen Perylen und II bilden. Versuche mit Perylen zeigen, daß es durch Erhitzen mit

³ Über Versuche zur Darstellung aromatischer Siebenringsysteme mit einem Heteroatom und 8π -Elektronen berichteten vor kurzem *R. Huisgen*, *E. Laschtwka* und *F. Bayerlein*, Chem. Ber. **93**, 392 (1960).

⁴ *E. Clar*, *W. Kelly* und *R. M. Laird*, Mh. Chem. **87**, 391 (1956).

wasserfreiem $ZnCl_2$ in ähnlicher Weise verändert wird wie in der $AlCl_3$ -Backschmelze⁴. Die papierchromatographische Untersuchung des Rohproduktes, das beim Erhitzen von Perylen mit $ZnCl_2$ entsteht, ließ die Bildung von KW-A und KW-B erkennen, durch Sublimation konnte auch wieder Quaterrylen Nr. 2 (IV) isoliert werden. Analoge Versuche mit dem Cycloperoxyd II ergaben das unveränderte Ausgangsmaterial.

Das Cycloperoxyd bildet sich offenbar durch eine Dehydrierung. Diese erfolgt auch, wie wir festgestellt haben, beim Verbacken des 1,12-Dihydroxy-perylens mit $AlCl_3$, wobei auch hier Nebenprodukte, u. a. Perylen, entstehen.

Diese Befunde waren für uns der Anlaß, das nach der Vorschrift von *E. Clar* und Mitarb.⁴ erhaltene Reaktionsprodukt der $AlCl_3$ - $NaCl$ -Backschmelze von Perylen papierchromatographisch zu untersuchen. Nach den genannten Autoren⁴ bilden sich hierbei zwei verhältnismäßig leicht trennbare Kohlenwasserstoffe. Von diesen soll der schwerer flüchtige und schwerer lösliche im Gegensatz zu früheren Auffassungen *E. Clars*⁵, die *A. Zinke*, *L. Pack* und *R. Ott*⁶ berichtigten, das Quaterrylen IV (daher Nr. 2) sein. Einen Konstitutionsnachweis auf chemischem Wege erbringt er auch diesmal nicht, wohl aber stützt er sich wieder auf Absorptions-Spektren⁴ und das Ergebnis röntgenographischer Kristallstruktur-Untersuchungen⁷. Daß dies oft zu Fehlschlüssen führen kann, zeigen die Arbeiten *Clars* über Terrylen III und Quaterrylen. Wir konnten neben diesem Quaterrylen Nr. 2 einige weitere Verbindungen nachweisen, die sich deutlich durch ihre R_F -Werte unterscheiden. Durch Sublimation gelang es, neben Quaterrylen eine in H_2SO_4 stahlblau lösliche, in gelben lanzettförmigen Blättchen und eine in H_2SO_4 tiefblau lösliche, in dunkelbraunen Nadeln sublimierende Substanz zu isolieren. Die Ergebnisse einer näheren Untersuchung dieser Substanzen sollen den Gegenstand einer folgenden Mitteilung bilden.

A. Zinke, *H. Nußmüller* und *R. Ott*⁸ haben seinerzeit *Clars* Versuche experimentell überprüft und gefunden, daß bei der Umsetzung von 1-Bromnaphthalin und Perylen mit $AlCl_3$ drei Kohlenwasserstoffe entstehen; der als KW 3 bezeichnete wurde später von *E. Clar* und Mitarb.⁴ und besonders von *E. Buchta*, *H. Vates* und *H. Knopp*⁹ durch Synthesen als Terrylen III identifiziert. *E. Clar*¹⁰ faßte diese Verbindung ursprünglich als Dibromterrylen auf. Obwohl er diese Substanz nur in so geringer Menge erhalten hatte, daß eine vollständige Analyse nicht durchführbar war, vermutete er, daß die „beiden Bromatome“ die 3,11-Stellung einnehmen; sie sollen im Absorptionsspektrum eine beträchtliche Verschiebung der p-Bande nach Rot bewirken.

⁵ *E. Clar*, Chem. Ber. **81**, 52 (1948).

⁶ Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

⁷ *E. Clar* und *J. C. Speakman*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 2492.

⁸ Mh. Chem. **86**, 853 (1955).

⁹ *E. Buchta*, *H. Vates* und *H. Knopp*, Chem. Ber. **91**, 228 (1958).

¹⁰ Siehe Fußnote 5, S. 53, 54 und 62.

A. Zinke, H. Nußmüller und *R. Ott*⁸ konnten einen Bromgehalt dieses nach den Angaben von *E. Clar*⁵ gewonnenen Produktes weder qualitativ noch quantitativ finden.

*E. Clar*⁴ bemängelt, daß *A. Zinke, H. Nußmüller* und *R. Ott*⁸ auf Grund ihrer Befunde und einer „oberflächlichen“ Betrachtung mit dem Hand-spektroskop seine „wohlbegründeten experimentellen Angaben“ in Zweifel ziehen. Wie „wohl begründet“ seine Angaben waren, geht aus seiner späteren Mitteilung⁴ hervor. Sein „3,11(?) - Dibromterrylen“ erweist sich jetzt als eine Verbindung, die, wie er nunmehr durch Analyse feststellt, nur 2,91% Br (für Dibromterrylen berechnet sich 29,92%) enthält. Ohne weitere Begründung errechnet er daraus einen Gehalt von 17% Mono- oder 10% Dibromterrylen. Das von ihm vom „Dibromterrylen“ getrennte Produkt ist jetzt entgegen seinen früheren Angaben kein Terrylen (III), sondern ein Kohlenwasserstoff unbekannter Konstitution.

Den Kohlenwasserstoff KW 3 von *A. Zinke, H. Nußmüller* und *R. Ott*⁸, der als Terrylen III erkannt wurde^{4,9}, nennt *E. Clar* das „Zinkesche Quaterrylen“. Hierzu sei festgestellt, daß, wie *E. Buchta*⁹ auch richtig bemerkt, *A. Zinke* und Mitarb.⁸ sich hinsichtlich der Struktur dieses Kohlenwasserstoffes nicht endgültig festgelegt hatten.

Experimenteller Teil

Methodik der Papierchromatographie:

Es wurde aufsteigend chromatographiert in Glasrohren von 4 cm lichter Weite und 35 cm Höhe, Steighöhe etwa 25 cm. Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043 b, acetyliert, Breite der Streifen 3,5 cm. Laufmittel: Methanol-Chlorbenzol-Wasser (8:3:1). Die einzelnen Verbindungen werden bei Bestrahlung unter der Hanauer-Analysen-Quarzlampe durch ihre charakteristische Fluoreszenz auf dem Papier (Fl. P.) lokalisiert.

Backschmelze von 1,12-Dihydroxyperylene (I) mit wasserfreiem $ZnCl_2$

Das Verbacken und Zersetzen der Rohschmelze erfolgte wie früher¹ angegeben. Es wurde durchweg frisch reduziertes I verwendet, da sich zeigte, daß die Ausbeute an allen Reaktionsprodukten bei Verwendung von schon älterem und grüngelbem I (Chinhydron?) geringer ist. Der benzol. Auszug des Rohproduktes zeigte am Papierchromatogramm fünf Substanzen:

1. Perylen (Fl. P. blau, $R_F = 0,43$).
2. II (Fl. P. grün, $R_F = 0,52$).
3. Eine Substanz mit Fl. P. rot, $R_F = 0,27$.
4. KW-A (Fl. P. gelbgrün, $R_F = 0,13$).
5. KW-B (Fl. P. gelborange, $R_F = 0$).

Bei der fraktionierten Sublimation im CO_2 -Strom bei 12 mm wurden bei einer Temp. von etwa 250—260° Perylen, von 260—320° II, von 350—420° ein dunkelrotbraunes Sublimat und bei Temperaturen über 420° tiefgrün-schillernde quadratische Blättchen erhalten. Letztere stimmen in ihren Eigenschaften mit jener Verbindung überein, die nach der Vorschrift von *Clar* und Mitarb.⁴ erhalten und von diesen jetzt als Quaterrylen IV bezeichnet wurde.

Das Cycloperoxyd II wurde, wie früher beschrieben¹, gereinigt, Ausb. und Eigenschaften sind wie dort angegeben. Der Schmp. wurde nunmehr mit 381° (unkorr., geschlossenes Röhrchen) festgestellt, das Molekulargewicht nach *Rast* in Pinendibromid als Lösungsmittel bestimmt.

$C_{20}H_{10}O_2$ (282,2). Ber. C 85,10, H 3,57.

Gef. C 85,28, H 3,66. MG. 271 (Mittel aus 3 Bestimmungen).

Die papierchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes einer nach *Emich* durchgeführten Mikrozinkstaubdestillation von II bestätigte, daß II vollkommen umgesetzt wurde und daß das erhaltene Destillat praktisch ausschließlich aus Perylen besteht.

Das obengenannte Sublimat wurde in der 1000fachen Menge Nitrobenzol gelöst; zuerst scheiden sich dunkelrote Nadelbüschel ab, die nach kurzer Zeit abgetrennt wurden (KW-B). Nach längerem Stehen kristallisierte eine zweite Verbindung in feinen, helleren Nadeln (KW-A). Beide wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt.

KW-A: Bronzeschillernde Nadeln mit orangefarbenem Strich, Schmp. 381° , in Benzolkohlenwasserstoffen in der Kälte wenig, in der Hitze gelb mit leuchtendgrüner Fluoreszenz, in heißem $C_6H_5 \cdot NO_2$ orangegelb gut löslich. In konz. H_2SO_4 in der Kälte kaum, beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe löslich, beim Eingießen in Wasser olivbraune Fällung.

Gef. C 95,14, H 4,32.

KW-B: Dunkelrote Nadelbüschel, Schmp. 431° (unkorr., geschlossenes Röhrchen), die sich in Benzolkohlenwasserstoffen in der Kälte kaum, in der Siedehitze wenig mit gelblichrosa Farbe und fahlgrüner Fluoreszenz lösen. In konz. H_2SO_4 in der Kälte mit moosgrüner, beim Erwärmen mit graugrüner Farbe löslich. Wasser fällt braunrote Flocken.

Gef. C 94,00, H 3,85.

$AlCl_3$ -Backschmelze des 1,12-Dihydroxyperylens I

0,14 g I wurden mit der 4fachen Menge $AlCl_3$ 10 Min. bei 150° verbacken. Der benzol. Auszug des Reaktionsproduktes zeigte am Papierchromatogramm vorwiegend II, neben etwas unverändertem I (Fl. P. gelbgrün, $R_F = 0,59$), Perylen und eine weitere Verbindung mit Fl. P. blau, $R_F = 0,31$.

$ZnCl_2$ -Backschmelze des Perylens

Die innige Mischung von 1 g gepulvertem Perylen und 10 g wasserfreiem $ZnCl_2$ wurde 4 Stdn. auf 250 – 260° erhitzt, wobei etwa 0,5 g unverändertes Perylen absublimierten. Rückstand wurde wie unter a) papierchromatographisch untersucht und aufgearbeitet. Das Papierchromatogramm ergab: Perylen, KW-A, KW-B und die Substanz mit Fl. P. rot, $R_F = 0,27$; bei Sublimation über 420° wieder die von *E. Clar*⁴ als Quaterrylen bezeichnete Verbindung.

$AlCl_3$ -NaCl-Backschmelze von Perylen nach *E. Clar*⁴

Ansatz und Reaktionsbedingungen wie in zitiertter Arbeit. Beim Chromatographieren des Rohproduktes erfolgte wegen der Vielzahl der Reaktionsprodukte keine gute Auftrennung. Die fraktionierte Sublimation im CO_2 -Strom bei 12 mm lieferte bis 260° nicht umgesetztes Perylen. Bei langsamer Steigerung der Temp. bis 360° setzten sich gelbe, lanzettförmige Blättchen (konz. H_2SO_4 löst stahlblau, Fl. P. grün, $R_F = 0,27$) ab. Weitere Temperaturerhöhung ergab ein dunkelbraunes, bei 400° ein violettbraunes Sublimat. Die beiden letztgenannten erwiesen sich papierchromatographisch als Gemische von mindestens 3 Substanzen (1. Fl. P. gelbgrün, $R_F = 0,14$; 2. Fl. P. grün, $R_F = 0,06$; 3. Fl. P. orangegelb, $R_F = 0$). Bei Temperaturen über 420° sublimierte die von *E. Clar* angegebene Verbindung in tiefgrünschillernden, vier-eckigen Blättchen (Quaterrylen Nr. 2, IV).