

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXIV. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

In den bisherigen Mitteilungen wurden für eine große Zahl von Perylenderivaten Stellungsbeweise für die Substituenten erbracht¹. Da der Aufbau von Perylenverbindungen aus definierten Naphthalinabkömmlingen nur in wenigen Fällen gelingt, ist der einwandfreie Nachweis der Stellung von Substituenten bei Perylenderivaten durch eindeutig verlaufende Reaktionen von Bedeutung.

Aus der leichten Überführbarkeit von Dibenzoylperylen in Isoviolanthron haben A. Zinke² und Mitarbeiter geschlossen, daß die Benzoylgruppen in dieser Verbindung die Stellen 3,9 einnehmen müssen. Die Synthese von Isoviolanthron aus Dibenzoyldihalogenperylen führte Zinke und Mitarbeiter zur Annahme, daß die Halogene in diesen Verbindungen die Stellen 4,10 einnehmen. Die Stellen 4,10 im Perylenkern sind gleichwertig den 3,9-Stellen.

Wie ich in einer früheren Mitteilung³ gezeigt habe, lassen sich die Halogene in den Dihalogenperylenen mit Kupfercyanür gegen die Cyangruppen austauschen; das hiebei erhältliche Dinitril läßt sich leicht zur Carbonsäure verseifen. Um den Nachweis zu führen, daß bei diesen Reaktionen ein Platzwechsel der Substituenten nicht eintritt, versuchte ich mit Hilfe des Säurechlorides der von mir dargestellten Dicarbonsäure das Dibenzoylperylen aufzubauen. Das Chlorid konnte ich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf die Dicarbonsäure gewinnen. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol, dem etwas Phosphorpentachlorid oder Benzoylchlorid beigefügt ist, oder aus Benzoylchlorid allein erhält man es in sehr reinem Zustande in dunkelroten Nadeln.

Die Durchführung der Friedel-Craftsschen Reaktion mit diesem Säurechlorid und Benzol bereitete zunächst unerwartete

¹ A. Zinke und Mitarbeiter, *Monatsh. Chem.* **43**, 1922, S. 125; **44**, 1923, S. 365; bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **131**, S. 125; **132**, S. 365. *Ber. D. ch. G.* **58**, 1925, S. 323, 330, 799, 2222, 2386. *Monatsh. Chem.* **48**, 1927, S. 741; **51**, 1929, S. 205; bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **136**, 1927, S. 741; **137**, 1929, S. 1157. A. Pongratz, *Monatsh. Chem.* **50**, 1928, S. 87; bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **137**, 1928, S. 563. A. Pongratz und E. Pöchmüller, *Monatsh. Chem.* **51**, 1929, S. 228, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **137**, 1928, S. 1180.

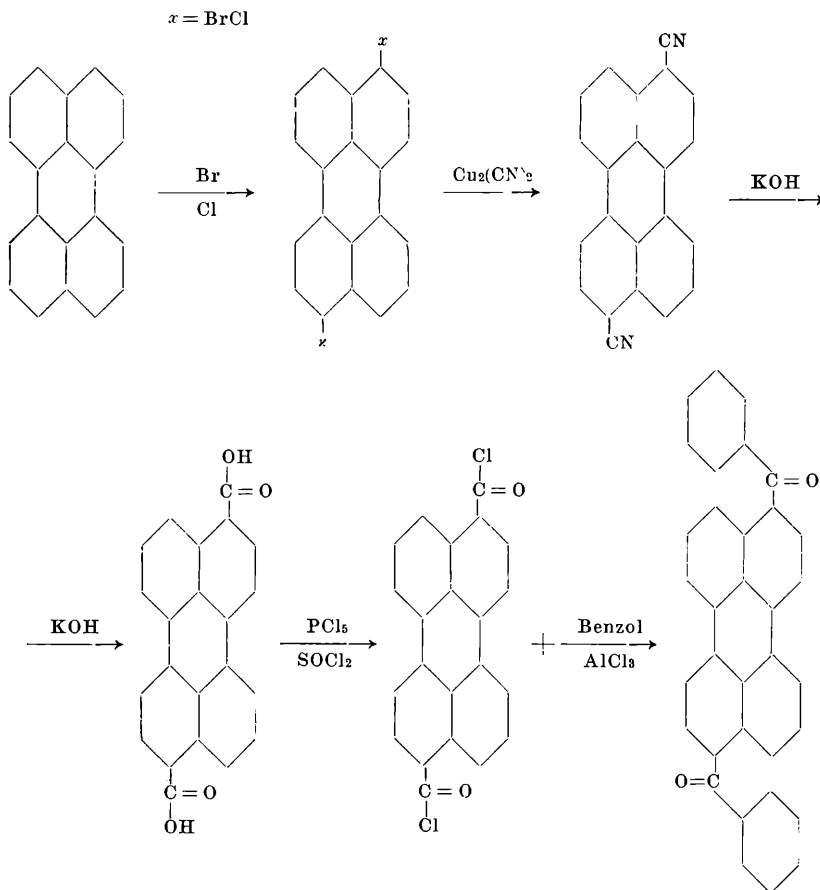
² A. Zinke und Mitarbeiter, *Ber. D. ch. G.* **58**, 1925, S. 323.

³ A. Zinke und Mitarbeiter, *Ber. D. ch. G.* **58**, 1925, S. 330.

⁴ A. Pongratz, *Monatsh. Chem.* **48**, 1927, S. 585, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **136**, 1927, S. 585.

Schwierigkeiten. Das Säurechlorid erwies sich als sehr reaktionsfähig, und man gelangt nur dann zu leicht reinigbaren Produkten, wenn man die Kondensation mit Benzol nur wenige Minuten verlaufen läßt. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich nach dem Umkristallisieren als identisch mit dem früher erwähnten Dibenzoylperylen⁵.

Durch diese Untersuchung sind folgende durch die Formeln wiedergegebene Übergänge in der Perylenreihe verwirklicht und der Nachweis erbracht, daß die Halogene in den Dihalogenperylenen und die Benzoyle im Dibenzoylperylen die gleichen Stellen einnehmen.



Das neue Säurechlorid gestattete auch die Darstellung neuer Aroylverbindungen des Perylens. Um seine Brauchbarkeit in der

⁵ Scholl, Seer und Weitzenböck, Ber. D. ch. G. 43, 1010, S. 2208.
A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323.

Friedel-Craftsschen Reaktion zu erweisen, habe ich die Kondensation mit Toluol und Naphthalin ausgeführt.

Das mit Toluol entstehende Produkt ist jedenfalls nicht identisch mit dem von mir dargestellten Di-*o*-toluylperylene⁶. Für die Stellung der Methylgruppen in der neuen Ditoluylverbindung zum Carbonyl kommt deshalb nur die *m*- oder *p*-Stellung in Betracht.

Auch mit Naphthalin kondensiert das Säurechlorid sehr leicht, das hiebei erhältliche Dinaphthoylperylene wird durch Kondensation in konz. Schwefelsäure mit Braunstein voraussichtlich zu einem Dibenzisoviolanthron kondensiert.

Experimenteller Teil.

Chlorid der Perylen-3,9-dicarbonsäure.

a) Mit Phosphorpentachlorid.

1 g fein gepulverte Perylendicarbonsäure wird in 60 g mit Chlorkalzium getrockneten Nitrobenzol suspendiert und die Flüssigkeit mit 2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Man beginnt mit der Erwärmung und steigert die Temperatur bis 150°. Die Umsetzung beginnt bei 80°, wird aber erst bei 150° intensiver. Nach zirka 30 Minuten ist an dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung das Ende des Prozesses zu erkennen. Man trennt heiß von geringen ungelösten Beimengungen; das Filtrat wird für den Fall, daß eine vorzeitige Abscheidung des Säurechlorides oder von freier Säure infolge Zersetzung des Säurechlorides eingetreten ist, mit etwas Phosphorpentachlorid versetzt und neuerlich auf 150° erwärmt, bis wieder eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Erkalten saugt man das in kleinen roten Nadeln abgeschiedene Säurechlorid ab und wäscht mit Benzol. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus der 60fachen Menge Nitrobenzol, dem man zweckmäßig einige Zehntelgramme Phosphorpentachlorid zugesetzt hat, um. Man achte darauf, daß auch während des Umkristallisierens die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 150° steigt. Die auf diese Weise mehrfach gereinigte Verbindung kristallisiert in schönen dunkelroten Nadeln, die sich in Benzol, Toluol und Xylol mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz lösen; die nitrobenzolische Lösung ist orange gefärbt und besitzt olivgrüne Fluoreszenz. In verdünnten Alkalien löst sich das Chlorid beim Erwärmen leicht auf.

In einer früheren Arbeit⁷ ist gezeigt worden, daß Phosphorpentachlorid auf in Nitrobenzol gelöstes Perylen chlorierend einwirkt. Um den Nachweis zu erbringen, daß der Halogengehalt in dem nach obigen Verfahren dargestellten Säurechlorid nur vom Ersatz der Hydroxyle der Carboxylgruppen herrührt, wurde die mehrfach gereinigte Verbindung durch Kochen mit wässrigem Ammoniak zerlegt und aus der Lösung mit verdünnter Salzsäure die Perylen-

⁶ A. Pongratz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 585, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 585.

⁷ A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 577.

dicarbonsäure gefällt. Die auf einem Filter gesammelten Flocken wurden bis zur Salzsäurefreiheit gewaschen; die Beilsteinprobe ergibt nun ein negatives Resultat.

7·120 mg Substanz gaben 5·210 mg AgCl.

Ber. für $C_{22}H_{10}O_2Cl_2$: Cl 18·81 %.

Gef.: Cl 18·10 %.

b) Mit Thionylchlorid.

1 g fein gepulverte Perylen-3,9-dicarbonsäure wird mit 10 cm³ Thionylchlorid 30 Minuten am siedenden Wasserbad unter Verdunsten erwärmt. Nach dieser Zeit ist der größte Teil des überschüssigen Thionylchlorides abdestilliert. Zwecks weiterer Reinigung wird der Rückstand aus einer Mischung von 50 g Nitrobenzol und 10 g Benzoylchlorid oder aus 100 g Benzoylchlorid umkristallisiert. Man filtriert heiß und erhält nach dem Erkalten das Säurechlorid in Form dunkelroter Nadeln. Es ist wesensgleich mit dem unter a) beschriebenen Säurechlorid.

3,9-Dibenzoylperylene aus 3,9-Perylendicarbonsäurechlorid und Benzol.

0·2 g des mehrfach gereinigten Säurechlorides wird mit 5 cm³ reinstem Benzol übergossen und zur Flüssigkeit 0·5 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Man erwärmt das Reaktionsgefäß auf zirka 80° (durch Eintauchen in heißes Wasser) und sorgt für eine gute Mischung der reagierenden Stoffe. Nach 3—4 Minuten währendem Erhitzen ist die Reaktion beendet; das überschüssige Benzol wird abgegossen und der Rückstand mit Eiswasser zersetzt. Man sammelt auf dem Filter, wäscht zunächst mit heißer, sehr verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und zum Schlusse mit wässrigem Ammoniak (2% ig). Ausbeute 0·2 g. Für die weitere Reinigung löst man zunächst in 40 g Xylol, filtriert vom Ungelösten und engt das Filtrat auf ein Fünftel der ursprünglichen Menge ein. Die auf diese Weise erhaltenen gelbbraun gefärbten Kristallisate werden neuerlich aus 4 cm³ Anilin und schließlich aus einem Gemisch von Anilin und Xylol umkristallisiert. Der gefundene Schmelzpunkt von 291—292° sowie der Mischschmelzpunkt mit dem seinerzeit hergestellten Dibenzoylperylene⁸ ergibt die Identität beider Verbindungen. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blau, bei Zusatz von Braunstein schlägt die Farbe in Grün um; durch Zusatz von Wasser erhält man blauviolette Flocken, eine Reaktion, die ich schon seinerzeit beschrieben habe⁹.

2·809 mg Substanz gaben 1·060 mg H₂O und 9·440 mg CO₂

4·798 mg „ „ 1·810 mg H₂O „ 15·650 mg CO₂.

Ber. für $C_{34}H_{20}O_2$: C 88·67, H 4·38 %.

Gef.: C 89·08, 88·96, H 4·10, 4·22 %.

⁸ Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2208; 58, 1925, S. 323.

⁹ A. Pongratz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 641, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 641.

Ber. für $C_{42}H_{24}O_2$: C 89·97, H 4·32 %
Gef.: C 89·44, 89·70, H 4·14, 4·09 %.

Behandelt man Dinaphthoylperylene in schwefelsaurer Lösung mit Braunstein¹⁰, so färbt sich die ursprünglich blaue Lösung grün; durch Zusatz von Wasser wird die Lösung gefällt. Die erhaltenen violettblauen Flocken dürften ein Dibenzisoviolanthron vorstellen. Das Produkt kann in zirka 5%iger Natronlauge und Natriumhydrosulfit bei Gegenwart von etwas Alkohol verküpt werden, doch ist die Tendenz zu verküpen gering. Die Küpe ist blau und die Ausfärbung auf Baumwolle ist blaustichiger als die Färbungen mit Isoviolanthron.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Alois Z i n k e sage ich für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, an dieser Stelle besten Dank.

¹⁰ Siehe 9.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Pongratz Alfred

Artikel/Article: [Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 175-180](#)