

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXV. Mitteilung)

Von

Alois Zinke und Walter Hirsch

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf 3,4-9,10-Tetranitro (I), 3,10-Dinitroperylene (II) und 3,9-Dichlor-4,10-dinitroperylene (III) entsteht ein Perylendichinon (V) ¹, für das nachgewiesen wurde, daß die Carbonylgruppen die Stellen 3,4-9,10 innehaben. Durch die Feststellung der Struktur dieser Verbindung war die Möglichkeit gegeben, auch die Frage nach der Stellung der Chloratome in dem früher beschriebenen Tetrachlorperylene ² zu entscheiden.

Bei der Behandlung des Tetrachlorperylene mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150–160° entsteht unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd über violett und blau eine rotgefärbte Lösung. Das durch Fällung mit Wasser isolierte Reaktionsprodukt kristallisiert aus Nitrobenzol in rotbraunen Nadeln, die alle Eigenschaften des oben erwähnten Perylendichinons aufweisen. Auch die Analyse ergab auf die Formel $C_{20}H_8O_4$ stimmende Werte. Der Übergang des Tetrachlorperylene (IV) in Perylendichinon beweist, daß die Chloratome die Stellen 3,4-9,10 einnehmen. Das Perylendichinon ist demnach auf folgenden Wegen erhältlich:

Reaktionsschemata siehe nächste Seite.

Wir haben dann die Versuche auch auf andere Perylen-derivate ausgedehnt und Hexachlorperylene ³, 3,9-Diacetyl- ⁴ und 3,9-Dibenzoyl-4,10-dichlorperylene ⁵ der Einwirkung von heißer konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Hexachlorperylene löst sich in Schwefelsäure zunächst mit blauer Farbe, die beim Erhitzen auf 140–150° über violett rot wird. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt ist leicht verküppbar, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden, weshalb wir es nicht näher untersuchten.

Überraschende Ergebnisse brachten die Versuche mit 3,9-Diacetyl-4,10-dichlorperylene (VI) und 3,9-Dibenzoyl-4,10-di-

¹ A. Zinke, W. Hirsch und E. Brozek, XIX. Mitteilung (1929).

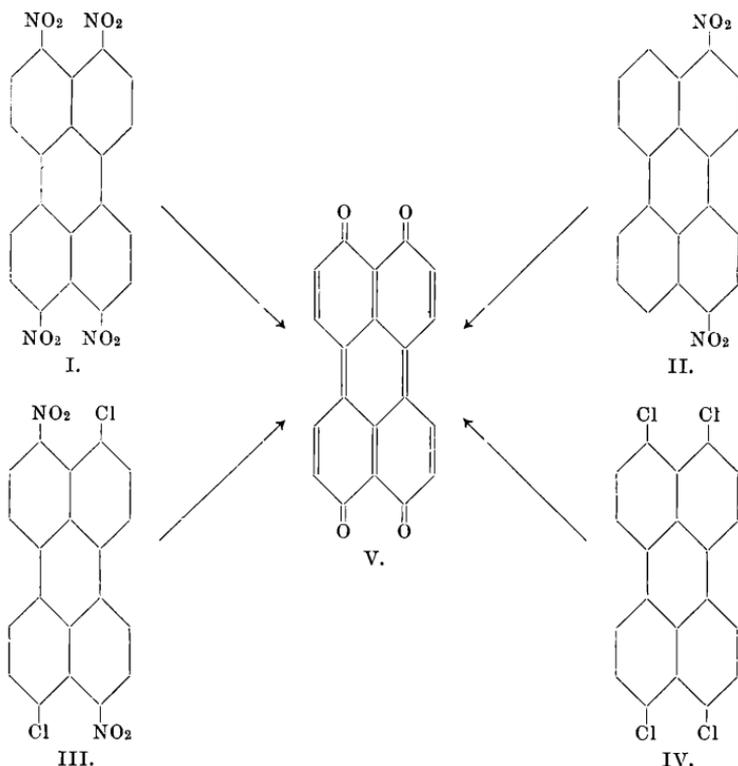
² A. Zinke, A. Pongratz und K. Funke, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 332.

³ A. Zinke, A. Pongratz und K. Funke, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 332.

⁴ A. Pongratz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 590, bzw. Sitzb.-Ak. Wiss. Wien (II. b) 136, 1927, S. 590.

⁵ A. Zinke, A. Pongratz und K. Funke, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 331.

chlorperylen. Wir haben die Versuche in der Absicht unternommen, die bisher noch nicht bekannten 3,9-Diacetyl-derivate des 4,10-Perylenchinons darzustellen. Die Versuche haben folgendes ergeben:

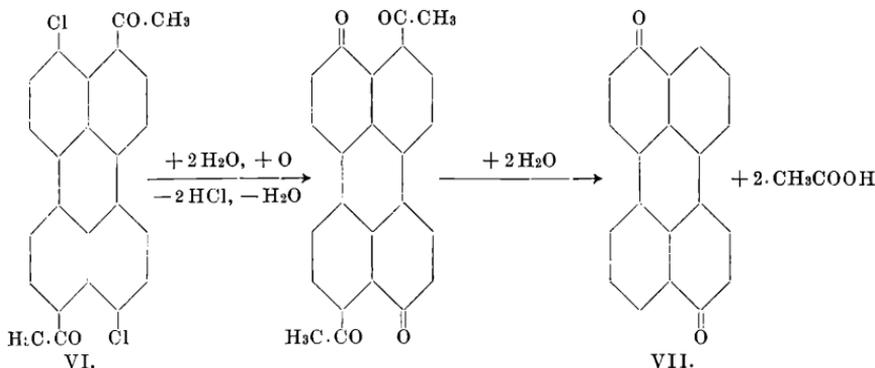


Eine Lösung von 3,9-Diacetyl-4,10-dichlorperylen in konzentrierter Schwefelsäure ändert ihre Farbe beim Erhitzen auf 120—125° von rotviolett über blau nach weinrot, in dünner Schicht blaugrau, mit intensiver dunkelroter Fluoreszenz. Ober 80° entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Das Reaktionsprodukt ist ein mikrokristallines, violettes Pulver, das sehr leicht mit hellroter Farbe und intensiv gelbgrüner Fluoreszenz verküppbar ist. In siedendem Nitrobenzol löst sich die Substanz mit violetter Farbe und man erhält nach mehrmaligem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel feine, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln. Den Analysen nach hat diese Verbindung eine Zusammensetzung von $C_{20}H_{10}O_2$, entspricht demnach einem Perylenchinon.

Die Acetylgruppen wurden offenbar abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. Um dies zu erweisen, destillierten wir einen Teil des schwefelsauren Filtrates ab. Das Destillat wurde mit n/4-Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Im Rückstand

ließ sich die Essigsäure leicht mit den bekannten Reaktionen (Geruchsprobe, Ester-, Eisenchlorid- und Kakodylprobe) nachweisen.

Da das Chinon halogenfrei ist, muß bei der Einwirkung von Schwefelsäure folgende Umsetzung stattgefunden haben, wobei allerdings über den Verlauf und die zeitliche Folge der einzelnen Stufen keine bestimmte Aussage gemacht werden kann, da wir keine Zwischenprodukte fassen konnten.



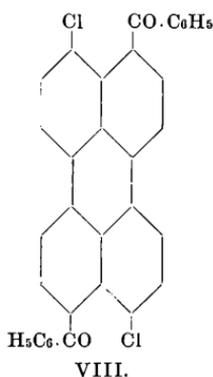
Der auf diesem Wege isolierte Körper müßte demnach identisch sein mit dem von Zinke, Springer und Schmid⁶ aus 3,9-Dihalogenperylenen mit heißer konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen 3,9-Perylenchinon. Die genannten Autoren konnten diese Verbindung aber nicht in reinem Zustande fassen und wiesen auf Grund der damaligen Analysen auf die Möglichkeit hin, daß das Chinon als Molekülverbindung $(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliege. Ein Vergleich der Präparate ergab, daß das früher beschriebene 3,9-Perylenchinon jedenfalls durch eine konstante Beimengung von Perylendichinon verunreinigt ist, was die Analysenwerte erheblich herabdrückt und so den Wassergehalt vortäuscht. Durch diese Beimengung sind auch kleine Unterschiede in den Eigenschaften festzustellen. Vor allem sind die Lösungsfarben des neuen Präparates wesentlich reiner. Die Gegenwart des Perylendichinons in den früheren Präparaten erklärt sich durch die oxydierenden Eigenschaften der Schwefelsäure, die das bei der Behandlung der Dihalogenperylene unter Abspaltung der Halogenatome entstehende Chinon weiter oxydierte. Daß dies zutrifft, beweisen die von uns ausgeführten Versuche mit dem nun dargestellten reinen 3,9-Perylenchinon (VII). Wie wir festgestellt haben, wird diese Verbindung durch weitere Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei 180° zum Teil oxydiert.

Durch diese Untersuchung ist demnach zum ersten Male das reine 3,9-Perylenchinon (VII) dargestellt. Zur Charakterisierung der neuen Verbindung haben wir auch das Benzoat und das

⁶ A. Zinke, R. Springer und A. Schmid, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2389.

p-Brombenzoat des 3,9-Perylenhydrochinons bereitet. Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften kaum von den früher aus unreinem 3,9-Perylenchinon gewonnenen Präparaten⁷.

Die auffallende Erscheinung der Abspaltung der Acylgruppen im Diacetyldichlorperylen durch konzentrierte Schwefelsäure ist wohl auf die besondere Reaktionsfähigkeit der peri-Substituenten im Perylen zurückzuführen. Offenbar findet durch die Häufung negativer Substituenten an den peri-Stellen eine Lockerung der Bindungen statt. Daß gerade die Behandlung des 3,9-Diacetyl-4,10-dichlorperylen mit konzentrierter Schwefelsäure zum reinen 3,9-Perylenchinon führt, ist erklärlich durch die verhältnismäßig niedrige Temperatur, die zur Ausführung der Reaktion nötig ist.



Das 3,9-Dibenzoyl-4,10-dichlorperylen (VIII) verhält sich ähnlich. Auch hier werden bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure nicht nur die Halogenatome abgespalten, sondern auch die Benzoylreste, denn wir konnten aus der Reaktionsflüssigkeit Benzoesäure isolieren. Das Reaktionsprodukt ist aber kein reines 3,9-Perylenchinon; es gleicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung der früher als Wassermolekülverbindung beschriebenen Substanz⁸. Jedenfalls findet auch hier eine teilweise Weiteroxydation zum Perylendichinon (V) statt, welche Beimengung man auch durch häufiges Umkristallisieren nicht entfernen kann. Das aus der Küpe dargestellte *p*-Brombenzoat des Hydrochinons gibt jedoch, nach fünfmaligem Umkristallisieren, auf die Formel $C_{20}H_{10}O_2 \cdot (CO \cdot C_6H_4 \cdot Br)_2$ stimmende Werte.

In der Meinung, daß die Entstehung des reinen 3,9-Perylenchinons aus 3,9-Diacetyl-4,10-dichlorperylen (VI) auf eine Schutzwirkung der abgespaltenen Essigsäure zurückzuführen ist, führten wir auch Versuche mit 3,9-Dichlorperylen und mit Schwefelsäure, der etwas Essigsäure zugesetzt worden war, aus. Der Versuch ergab tatsächlich ein Produkt, das nach mehrmaligem Um-

⁷ A. Zinke, R. Springer u. A. Schmid, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2390, 2391.

⁸ A. Zinke, R. Springer und A. Schmid, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2387.

kristallisieren weit höhere Kohlenstoffwerte ergibt, als die von Zinke, Springer und Schmid⁹ beschriebene Verbindung, demnach nur zum geringeren Teil Perylendichinon enthalten dürfte.

Da die Bildung des Dichinons aus 3,9-Dichlorperylen wohl auf die durch die zu hohe Reaktionstemperatur zu kräftige Einwirkung der Schwefelsäure zurückzuführen ist, wiederholten wir die früheren Versuche⁹ bei etwas tieferen Temperaturen. Wie wir feststellen konnten, läßt sich die Weiteroxydation fast ganz ausschalten, wenn man das Dichlorperylen bei 120° der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterwirft. Unter Einhaltung dieser Temperatur ist es uns jetzt auch gelungen aus 3,9-Dichlorperylen ein fast reines 3,9-Perylenchinon zu erhalten.

Schließlich möchten wir noch erwähnen, daß A. Dadiou auch durch spektroskopische Untersuchung feststellen konnte, daß die früher von Zinke, Springer und Schmid⁹ erhaltenen Präparate, zum größten Teil aus 3,9-Perylenchinon bestehen. Die früher beschriebene Molekülverbindung⁸ $(C_{20}H_{10}O_2)_2 \cdot H_2O$ ist aus der Literatur zu streichen.

Versuchsteil.

3,4—9,10-Perylendichinon (V) aus 3,4—9,10-Tetrachlorperylen (IV).

(Bearbeitet von Hans Kolmayr.)

0.4 g 3,4—9,10-Tetrachlorperylen¹⁰ wurden in der 100fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Durchleiten von Kohlendioxyd im Ölbad auf 150° erwärmt. Sobald in der Vorlage kein Chlorwasserstoff mehr nachweisbar war (25 Stunden), wurde die Reaktion beendet. Die ursprünglich rotviolette Lösungsfarbe war am Ende des Versuches granatrof.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgeflockt, gewaschen und getrocknet. In siedendem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe schwer löslich; daraus mehrmals unkristallisiert, erhält man lange, granatrote, federförmige Nadeln. Das Produkt küpt mit orangeroter bis roter Farbe und braungrüner Fluoreszenz.

4.370 mg Substanz gaben 12.220 mg CO₂, 1.160 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈O₄: C 76.90, H 2.58%.

Gef.: C 76.27, H 2.97%.

⁹ A. Zinke, R. Springer u. A. Schmid, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2389, 2390.

¹⁰ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 332.

3,9 Perylenchinon (VII) aus 3,9 Dichlor-4,10-diacetylperylene (VI).

1·5 g 3,9-Dichlor-4,10-diacetylperylene¹¹ wurden in 150 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und im Ölbad durch 4 Stunden auf 120—125° erwärmt. Hierbei geht die ursprünglich rotviolette Lösungsfarbe über blauviolett und tiefblau in ein dunkles Weinrot über; in der Durchsicht erscheinen dünne Schichten blaugrau. Bei 80—90° beginnt eine deutliche Chlorwasserstoffabspaltung. Nach 4 Stunden wurde die intensiv dunkelrot fluoreszierende Lösung mit der 15fachen Wassermenge ausgefällt, wobei sich das rohe 3,9-Perylenchinon in violetten Flocken von mikrokristalliner Struktur abscheidet.

Aus dem schwefelsauren Filtrat wurde die abgespaltene Essigsäure abdestilliert, das Destillat mit n/4-Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand gab die bekannten Essigsäurereaktionen (Geruchsprobe, Ester-, Eisenchlorid- und Kakodylprobe).

Das Rohprodukt erhält man durch oftmaliges Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol, in dem es sich mit rotvioletter Farbe ziemlich leicht löst, in feinen Nadeln, die oftmals zu Büscheln oder zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Der neue Körper küpt leicht mit roter Farbe und intensiver dunkelgrüner Fluoreszenz und zieht auf Baumwolle leicht und ausgiebig mit hellroter Farbe auf. Nach dem Vergrünen resultieren lila bis violette Töne.

4·055 mg Substanz gaben 12·650 mg CO₂, 1·305 mg H₂O.

4·010 mg " " " 12·505 mg CO₂, 1·290 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₀O₄: C 85·08, H 3·57%.

Gef.: C 85·08, H 3·60%.

C 85·05, H 3·60%.

Benzoylierung des 3,9-Perylenchinons (VII) in der Küpe.

0·3 g 3,9-Perylenchinon wurden in 250 cm³ 8%iger Natronlauge suspendiert und mit 5 g Küpensalz auf dem Wasserbad verküpt. Nach dem Filtrieren wurde der intensiv gefärbten Küpe in kleinen Anteilen unter ständigem Schütteln 20 cm³ Benzoylchlorid zugesetzt. Das Benzoat des 3,9-Perylenhydrochinons fällt sofort fast quantitativ in gelbbraunen Flocken aus. Das rohe Benzoat ist ein ockergelbes Pulver, das aus siedendem Nitrobenzol, in dem es sich mit rotbrauner Farbe leicht löst, mehrmals umkristallisiert wird, wobei man es in goldgelben Nadeln oder breiteren Spießen erhält.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist karminrot mit dunkelroter Fluoreszenz. Schon nach kurzem Er-

¹¹ A. Pongratz, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 590, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 590.

wärmen tritt die Verseifung zum 3,9-Perylenchinon ein. Die reine Verbindung schmilzt bei 312—314° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit den seinerzeit dargestellten Präparaten¹² lag bei 312° (unkorr.).

4·125 mg Substanz gaben 12·540 mg CO₂, H₂O¹³.

4·302 mg „ „ 13·090 mg CO₂, 1·540 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₀O₄: C 82·90, H 4·10 %.

Gef.: C 82·91 %, H¹³.

C 82·99, H 4·00 %.

p-Brombenzoylierung des 3,9-Perylenchinons (VII) in der Küpe.

0·3 g 3,9-Perylenchinon wurden in 180 cm³ 8%iger Natronlauge mit 3 g Natriumhydrosulfit verküpt. Nach dem Filtrieren wurde zur Küpe in kleinen Anteilen und unter fortgesetztem Schütteln eine Lösung von 3 g *p*-Brombenzoylchlorid in 20 cm³ Äther hinzugefügt. Das *p*-Brombenzoat des 3,9-Perylenhydrochinons fällt in gelbbraunen mikrokristallinen Flocken aus. Nach sorgfältigem, mehrmaligem Waschen mit sehr verdünnter, natriumhydrosulfithaltiger Natronlauge wurde aus siedendem Nitrobenzol oftmals umkristallisiert. Man erhält so den reinen Körper in prachtvollen, langen, goldgelben Nadeln. Schmelzpunkt bei 359° bis 360° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit den früher beschriebenen Präparaten¹⁴ lag bei 358° (unkorr.).

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist violett, schon bei kurzem Erwärmen wird das *p*-Brombenzoat zum 3,9-Chinon verseift, das beim Ausflocken mit Wasser in den typischen violetten Nadeln erhalten wird.

4·335 mg Substanz gaben 10·050 mg CO₂, 1·060 mg H₂O.

7·118 mg „ „ 4·070 mg AgBr.

Ber. für C₃₄H₁₈O₄Br₂: C 62·77, H 2·79, Br 24·59 %.

Gef.: C 63·23, H 2·73, Br 24·34 %.

Oxydation des 3,9-Perylenchinons (VII) mit konzentrierter Schwefelsäure.

0·2 g 3,9-Perylenchinon wurden in 35 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und im Ölbade während 8 Stunden auf 180° erwärmt. Die ursprünglich weinrote Lösungsfarbe ändert sich gegen granatrot. Mit der 10fachen Wassermenge wurden braunviolette Flocken ausgefällt, die, mehrmals aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert, neben den Kristallnadeln des 3,9-Perylenchinons reichlich solche des 3,4—9,10-Perylendichinons ergaben.

¹² A. Zinke, R. Springer und A. Schmid, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2390.

¹³ H-Bestimmung verunglückt!

¹⁴ A. Zinke, R. Springer und A. Schmid, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2391.

Nach sorgfältigem Waschen wurde der erhaltene ockergelbe Körper ans siedendem Nitrobenzol, in dem er mit goldbrauner Farbe leicht löslich ist, mehrmals umkristallisiert. Man erhält ihn auf diese Weise in feinen goldgelben Nadelchen, welche Goldglanz aufweisen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte rosa, beim kurzen Erwärmen mit kirschroter Farbe und ebensolcher Fluoreszenz.

Die Analyse ergab Werte, die mit den für das *p*-Brombenzoat des 3,9-Perylenhydrochinons berechneten, gut übereinstimmen.

4·010 mg	Substanz	gaben	9·190 mg	CO ₂ ,	0·920 mg	H ₂ O.
4·005 mg			9·190 mg	CO ₂ ,	0·911 mg	H ₂ O.
4·986 mg			2·925 mg	AgBr.		
6·202 mg		„	3·645 mg	AgBr.		

Ber. für C₂₀H₁₀O₂ (CO·C₆H₄·Br)₂ C 62·77, H 2·79, Br 24·59 %.

Gef.: C 62·51, H 2·57, Br 24·85 %.

C 62·58, H 2·54, Br 25·01 %.

Einwirkung von Schwefelsäure-Essigsäure auf 3,9-Dichlorperylen.

1 g 3,9-Dichlorperylen¹⁶ wurde in 90 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 10 cm³ Eisessig hinzugefügt und im Ölbad 7 Stunden lang auf 140—150° erwärmt. Die ursprünglich blauviolette Lösungsfarbe ist bei Beendigung des Versuches in Dunkelrot umgeschlagen und zeigt eine deutliche rote Fluoreszenz. Bei 90—100° begann eine merkliche Abspaltung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Mit der 20fachen Wassermenge verdünnt, fallen braunviolette Flocken aus, welche in siedendem Nitrobenzol sehr leicht mit roter Farbe in Lösung gehen. Daraus mehrmals umkristallisiert, erhält man feine fiedrige und büschelige Nadeln von violett-schwarzer Farbe.

4·140 mg	Substanz	gaben	12·740 mg	CO ₂ ,	1·330 mg	H ₂ O.
4·382 mg			13·450 mg	CO ₂ ,	1·260 mg	H ₂ O.
4·285 mg			13·170 mg	CO ₂ ,	1·300 mg	H ₂ O.
4·178 mg			12·870 mg	CO ₂ ,	1·280 mg	H ₂ O.

Ber. für C₂₀H₈O₄: C 76·90, H 2·60 %.

Ber. für C₂₀H₁₀O₂: C 85·08, H 3·57 %.

Gef.: C 83·93, H 3·59 %.

C 83·71, H 3·22 %.

C 83·82, H 3·39 %.

C 84·01, H 3·43 %.

3,9-Perylenchinon aus 3,9-Dichlorperylen.

0·35 g reines 3,9-Dichlorperylen wurden in 35 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und im Ölbad durch 10 Stunden

¹⁶ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S 331.

hindurch auf 120° erwärmt. Nach ungefähr einer halben Stunde beginnt eine merkliche Chlorwasserstoffabspaltung. Die ursprüngliche Lösungsfarbe geht in Tiefrot über und zeigt eine rote Fluoreszenz. In der Durchsicht erscheinen dünne Schichten grau-blau gefärbt.

Durch Ausflocken mit der 10fachen Wassermenge erhält man in guter Ausbeute feine violette Kristallnadeln. In siedendem Nitrobenzol sind sie leicht mit violettroter Farbe löslich und wurden daraus mehrmals umkristallisiert. Schon nach dem ersten Umkristallisieren ist die Halogenprobe nach **B e i l s t e i n** negativ.

Der Körper küpft leicht und vollständig mit orangeroter Farbe und intensiver gelbgrüner Fluoreszenz.

4·110 mg Substanz gaben 12·720 mg CO_2 , 1·120 mg H_2O .

4·130 mg " " 12·770 mg CO_2 , 1·160 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C 85·08, H 3·57 %.

Gef.: C 84·41, H 3·05 %.

C 84·33, H 3·14 %.

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): Zinke Alois, Hirsch Walter

Artikel/Article: [Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 181-190](#)