

aber deutlicher Geruch nach Chlor auf. Auch mit Jodkalium-Stärke-Kleister läßt sich in der über der Flüssigkeit befindlichen Atmosphäre Chlor nachweisen. Es gelang also bei diesem Chlor-helianthron, die Beobachtungen von Eckert und Tomaschek, die bei der Belichtung ihrer chlorierten Bianthrone weder Chlor noch Chlorwasserstoff nachweisen konnten, in dieser Richtung zu ergänzen. Läßt man die Probe einige Tage im starken Sonnenlichte stehen, so verschwindet nach und nach die grüne Färbung vollständig, und die Schwefelsäure färbt sich blaurot. Durch Wasser wird jetzt das Reaktionsprodukt als braunes, amorphes Pulver ausgefällt. Zur Reinigung wird dieses zunächst mehrmals mit Xylol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol zunächst kleine, gelbbraun gefärbte Nadelchen; wiederholt man das Umkrystallisieren, so wird die Substanz schließlich rein gelb.

0.2143 g Sbst.: 0.2364 g AgCl. — $C_{20}H_8O_2Cl_4$. Ber. Cl 27.4. Gef. Cl 27.3.

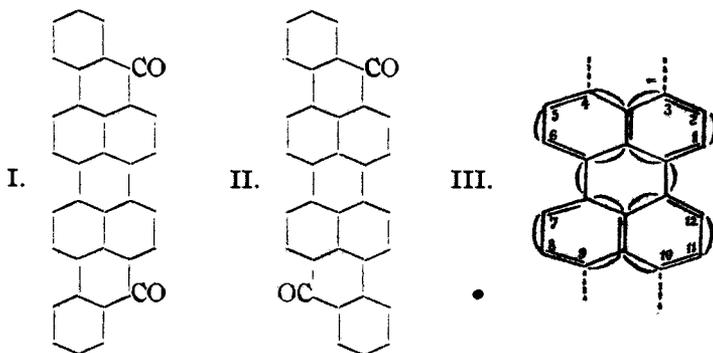
Es sind also durch die Belichtung 2 Atome Chlor abgespalten worden, unter Verwandlung des Hexachlor-helianthrons in ein Tetrachlor-mesonaphthobianthron. Letzteres erwies sich als das bereits von Eckert und Tomaschek beschriebene 4.5.4'.5'-Tetrachlor-mesonaphthobianthron, und ein Vergleich der schwefelsauren Lösung der erhaltenen Substanzen mit dem Originalpräparat ergab die völlige Identität der beiden Produkte. Aus dieser Überführung ergab sich auch die Konstitution des Hexachlor-helianthrons als 4.5.8.4'.5'.8'-Hexachlor-helianthron.

62. Alois Zinke, Franz Linner und Otto Wolfbauer: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (VII).

[Aus d. Organ.-chem. technol. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1924.)

Zu den interessantesten Küpenfarbstoffen der Indanthrenreihe gehören die aus 2 Mol. Benzanthron aufgebauten Farbstoffe der Dibenzanthrongruppe Violanthron (I) und Isoviolanthron (II). Die



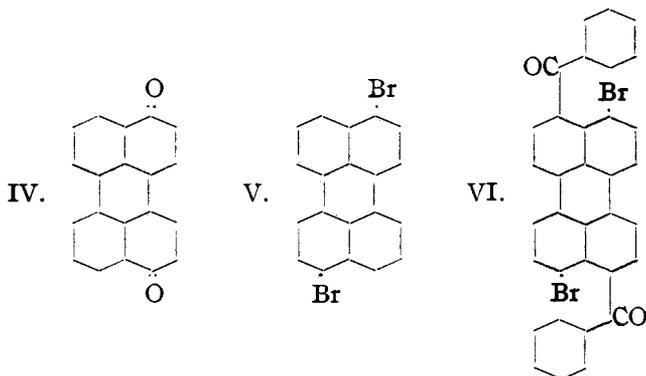
Konstitution des Violanthrons ist durch die von Scholl und Seer¹⁾ aufgefundene Synthese aus 4.4'-Dibenzoyl-1.1'-dinaphthyl erwiesen. Für das Isoviolanthron ist eine durchsichtig verlaufende Bildungsweise bisher nicht bekannt.

¹⁾ R. Scholl und Chr. Seer, A. 394, 126 [1912], 398, 82 [1913].

Schon Schöll und Seer²⁾ sowie P. Friedländer³⁾ haben darauf hingewiesen, daß diese beiden Verbindungen auch als Abkömmlinge des Perylens aufgefaßt werden können. Da das Perylen durch die von Zinke und seinen Mitarbeitern⁴⁾ aufgefundenen Bildungsweisen nunmehr leicht zugänglich ist, erschien die Aufgabe verlockend, diese Anschauung auch durch Synthesen, die ihren Ausgangspunkt vom Perylen nehmen, zu begründen.

Versuche in dieser Richtung haben schon Schöll und Seer⁵⁾ unternommen. In der Erwartung, Violanthron zu erhalten, haben sie das von ihnen im Vereine mit R. Weitzenböck⁶⁾ dargestellte Dibenzoyl-perylen mit Aluminiumchlorid verbacken. Das negative Ergebnis dieser Versuche führte genannte Forscher zur Annahme, daß die beiden Benzoylgruppen im Dibenzoyl-perylen nicht die für eine solche Synthese erforderlichen Stellen einnehmen.

Aus Untersuchungen von Zinke und seinen Mitarbeitern⁷⁾ geht aber hervor, daß die Oxydation des Perylens zu einem (dem α -Naphthochinon verwandten) 3.10-Perylenchinon führt, also an den α -Stellen erfolgt. Faßt man das Perylen (III) als ein aus 2 Mol. Naphthalin aufgebautes Ringsystem auf, so ergibt sich bei Betrachtung dieser Formel im Lichte der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen, daß die Stellen 3, 4, 9 und 10 besondere Reaktionsfähigkeit aufweisen müssen. In Übereinstimmung mit



sich aber, daß eine Verküpfung eintritt, wenn man statt wäßriger Natronlauge eine wäßrig-alkoholische verwendet. Es gelingt auf diesem Wege, 5—9% eines verküpbaren Anteiles aus dem Rohprodukt der Verbackung⁸⁾ zu isolieren; jedoch ist die Farbe der Küpe nicht der Küpe des Violanthrons entsprechend violett, sondern kornblumenblau mit intensiver roter Fluoreszenz. Der zunächst durch Umküpfung aus dem Rohprodukt isolierte Farbstoff konnte durch mehrmaliges Umlösen aus Nitrobenzol-Eisessig schließlich als ein mikrokrystallinisches Pulver erhalten werden, das alle Eigenschaften des Isoviolanthrons (II) aufwies. Der gereinigte Farbstoff war nunmehr ohne Zusatz von Alkohol restlos verküpbbar; seine Identität mit Isoviolanthron wurde auch durch die Analyse bestätigt. Aus diesem Befunde geht hervor, daß die beiden Benzoyl- im Dibenzoyl-perylen nicht die α -Stellen, sondern die Stellen 3,9 einnehmen.

Der Wunsch nach besserer Ausbeute und das Bestreben, auch das Violanthron zu synthetisieren, veranlaßte uns, auch Halogenderivate des Perylens als Ausgangsmaterial zu benützen. Da Halogen-perylene bisher nicht bekannt waren, haben wir zunächst die Bromierung des Perylens eingehender studiert. Wie wir feststellen konnten, entstehen durch Bromieren von trockenem Perylen bzw. durch Bromieren von (in Schwefelsäure, Nitrobenzol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff) gelöstem Perylen zwei isomere Dibrom-perylene, die durch mehrmaliges abwechselndes Umkrystallisieren aus Anilin und Nitrobenzol getrennt werden können. Das leichter lösliche, aus den Mutterlaugen isolierbare Bromderivat weist einen Schmelzpunkt von ungefähr 190° auf, während das durch direkte Krystallisation erhaltene Produkt in reinem Zustande bei 289,5—291° schmilzt. Beide Dibrom-perylene werden durch heiße konz. Schwefelsäure oxydiert.

Das tiefer schmelzende Derivat liefert bei der Oxydation mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff ein bromfreies Perylenchinon, das mit dem von Zinke und seinen Mitarbeitern⁹⁾ beschriebenen 3,10-Perylenchinon (IV) identisch ist. Daraus geht hervor, daß in diesem Dibrom-perylen die Halogene ebenfalls die Stellen 3,10 einnehmen. Das tiefer schmelzende Produkt ist demnach als ein 3,10-Dibrom-perylen anzusprechen.

Das höher schmelzende Dibromderivat (Schmp. 291°) liefert bei der Behandlung mit heißer Schwefelsäure ein neues Perylenchinon, dessen nähere Untersuchung noch im Gange ist. Die Oxydation ergab hier keinen Aufschluß über die Stellung der Bromatome, wohl aber kann man sie aus den Ergebnissen nachstehend angeführter Versuche folgern.

Das höher schmelzende Dibrom-perylen läßt sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff sehr leicht in ein Dibenzoyl-dibrom-perylen überführen. Die Aluminiumchlorid-Backschmelze dieser Verbindung liefert in überraschend guter Ausbeute ein sehr reines, halogenfreies Isoviolanthron.

Dieser Befund rechtfertigt wohl die Annahme, daß im höher schmelzenden Dibromderivat (291°) ein 3,9-Dibrom-perylen (V) vorliegt, das bei der

⁸⁾ Die besten Ausbeuten an reinem Farbstoff wurden aus langfristigen Verbackungen bei einer Temperatur von 170—180° erzielt. Das negative Ergebnis der Versuche von Scholl und Seer dürfte vielleicht auf Anwendung zu niedriger Temperaturen zurückzuführen sein.

⁹⁾ M. 40, 407 [1919], 44, 366, 379 [1923].

Behandlung mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff jedenfalls in ein 4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen (VI) übergeht. Denn nur durch diese Voraussetzung wird die unter Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgende Bildung des Isoviolanthrons (II) in der Aluminiumchlorid-Backschmelze verständlich.

Über analoge, im gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossene Versuche mit dem tiefer schmelzenden Dibrom-perylen, sowie mit Chlorperylenen werden wir demnächst berichten.

Beschreibung der Versuche.

3.9-Dibenzoyl-perylen

wurde von uns nach der von Scholl, Seer und Weitzenböck¹⁰⁾ angegebenen Vorschrift gewonnen. Bei Herstellung größerer Quantitäten dieser Verbindung ist zur Erzielung einer guten Ausbeute die Anwendung von ca. 2¹/₂ Mol. Aluminiumchlorid (statt der in der angeführten Vorschrift angegebenen Menge von 2 Mol.) zur Reaktion zweckmäßig. Zur Reinigung wurde das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei die Verbindung in gelben quadratischen Tafeln vom Schmp. 293° erhalten wurde. Die Reinheit unseres Präparates wurde auch durch die Analyse bestätigt.

Isoviolanthron (II) aus 3.9-Dibenzoyl-perylen.

Von den unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuchen ergab der nachfolgend beschriebene das günstigste Resultat. 1 Tl. Dibenzoyl-perylen wird mit der 4-fachen Menge wasserfreiem Aluminiumchlorid innig verrieben, wobei sich schon während des Pulverisierens eine blaugrüne Doppelverbindung bildet. Das Gemenge wird in einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kölbchen in ein auf 80–100° vorgewärmtes Paraffinbad gebracht und die Temperatur des Bades im Laufe einer Stunde auf 180° gesteigert. Die erste Chlorwasserstoff-Entwicklung macht sich bei ca. 130° bemerkbar, durch die weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur wird sie ziemlich intensiv. Durch 5-stdg. Verbacken führt man die Reaktion zu Ende, zersetzt dann mit salzsäurehaltigem Wasser und kocht das Rohprodukt mehrmals mit verd. Salzsäure aus. Die Rohsubstanz ist sehr dunkel und zeigt violettbraunen Strich. Zur Entfernung organischer Verunreinigungen extrahiert man mit siedendem Aceton. Um das Produkt in eine zur Umküpung geeignete Form zu bringen, wird es aus einer Lösung in konz. Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser gefällt. Den entstandenen feinflockigen Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht bis zur Säurefreiheit und spült ihn mit Wasser in einen Kolben. Nun löst man in der Flüssigkeit soviel Natriumhydroxyd auf, daß eine ca. 3-proz. Lauge entsteht, fügt 20 % der Flüssigkeitsmenge Alkohol hinzu und erwärmt. Bei ca. 60° gibt man die 8-fache Menge Natriumhydrosulfit (bezogen auf das Gewicht des angewendeten Rohproduktes), in etwas Lauge gelöst, hinzu. Es bildet sich eine kornblumenblaue Küpe. Nach kurzem Erwärmen filtriert man durch Faltenfilter und scheidet den Farbstoff durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes ab.

Der mit Wasser und Alkohol gewaschene, dann getrocknete Niederschlag wird zur Reinigung in der 40-fachen Menge siedenden Nitrobenzols gelöst, die heiß filtrierte Lösung bei etwa 110° mit der gleichen Menge siedendem Eisessig versetzt und dann erkalten gelassen. Der Farbstoff scheidet sich als dunkler körniger Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Wiederholen des

¹⁰⁾ B. 43, 2208 [1910].

Vorganges wird die Ausscheidung krystallin. Das auf diesem Wege erhaltene Produkt ist nunmehr restlos ohne Alkoholzusatz verküppbar. Ein Vergleich der Eigenschaften unseres Produktes mit einem Isoviolanthron der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ergab volle Übereinstimmung. Eine Ausnahme besteht lediglich in der Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure. Während der von uns erhaltene Farbstoff sich mit rein blauer Farbe in konz. Schwefelsäure löst, zeigt das Handelsprodukt der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eine schmutzig-blaugüne Färbung. Der Unterschied dürfte jedoch nach unseren Erfahrungen nur auf dem verschiedenen Reinheitsgrad der Produkte beruhen. Der nicht weiter gereinigte, nur umgekippte Farbstoff aus der Verbackung des Dibenzoyl-perylens löst sich in konz. Schwefelsäure ebenfalls mit grünblauer Farbe auf.

Die Lösungsfarbe unseres Farbstoffes in Nitrobenzol ist rotviolett mit intensiv gelbroter Fluoreszenz, die Küpe ist kornblumenblau und fluoresciert rot. Die durch Wasserzusatz erhältliche feinflockige Fällung aus der Lösung in Schwefelsäure hat blauviolette Farbe. Die Ausfärbungen auf Baumwolle sind rein violett.

5.033 mg Sbst.: 16.52 mg CO₂, 1.70 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₂. Ber. C 89.45, H 3.53. Gef. C 89.54, H 3.78.

Bromierung des Perylens.

a) In Schwefelsäure: In eine Lösung von 120 g Brom in 1 l konz. reiner Schwefelsäure wird unter beständigem Rühren 50 g fein gepulvertes Perylen in kleinen Anteilen zugesetzt. Da konz. Schwefelsäure schon in der Kälte oxydierend wirkt, muß man, um eine Oxydation zu vermeiden, das Eintragen des Perylens auf einen längeren Zeitpunkt verteilen. Die Bromierung macht sich durch eine intensive Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar. Nachdem der letzte Anteil zugefügt ist, setzt man das Rühren noch einige Zeit fort und läßt dann die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Durch Verdünnen mit Wasser wird das Reaktionsprodukt ausgefällt. Man läßt die tief rotviolette Lösung in dünnem Strahl in die 5—6-fache Menge kalten Wassers einlaufen, wobei sich das Reaktionsprodukt in schmutzig grünen Flocken abscheidet. Nach dem Absitzen trennt man zunächst durch Dekantieren, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Wasser aus. Zur Entfernung einer geringen Menge gebildeten Perylenchinons küpft man das Rohprodukt in 1-proz. Natronlauge mit etwas Natriumhydrosulfit aus, filtriert abermals, wäscht zunächst mit heißer verd. natriumhydrosulfit-haltiger Natronlauge und dann mit Wasser.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist ein grünlich gelbbraunes Pulver. Zur Trennung der beiden Isomeren krystallisiert man zunächst aus Anilin, dann 8—10-mal abwechselnd aus Nitrobenzol, Anilin, Xylol und Nitrobenzol-Anilin (1:1) um. Man erhält auf diesem Wege das höher schmelzende Dibrom-perylen in langen, dunkelorange-gelb gefärbten Nadeln. Ausbeute an reinem Produkt ca. 16 g.

Zur Gewinnung des 3.10-Dibrom-perylens werden die Nitrobenzol- und Anilin-Mutterlauge mit Wasserdampf abgeblasen. Den braun gefärbten Rückstand reinigt man durch abwechselndes mehrmaliges Umkrystallisieren aus Anilin, Toluol und Nitrobenzol-Eisessig (1:1). Ausbeute ca. 15 g.

b) Direkte Bromierung von trockenem Perylen: 1 g fein gepulvertes Perylen wird in kleinen Anteilen in eine mit Brom beschickte Reibschale eingetragen. Zur Vollendung der Reaktion stellt man das Ganze unter eine Glasglocke und knetet hie und da das Reaktionsgemisch mit einem Pistill durch. Nach 48 Stdn. bringt man die Reibschale ins Freie und läßt den

Überschuß an Brom verdampfen. Der Rückstand bildet eine schwarze, spröde Masse, die zur restlosen Entfernung des Bromüberschusses zunächst mit Alkohol gewaschen wird. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach den unter a gemachten Angaben.

3.9-Dibrom-perylen (V)

krystallisiert aus Nitrobenzol in dunkelorange-gelben Nadeln, die bei 285° sintern und bei $289.5\text{--}291^{\circ}$ schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte ziemlich schwer mit rotvioletter Farbe. Beim Erwärmen auf etwa 140° wird die Lösung unter Brom- und Bromwasserstoff-Entwicklung zunächst blau, dann violettrot. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine aus dunkelvioletten Nadeln bestehende Fällung. Diese Substanz stellt ein neues Perylenchinon vor, über welches wir in einer späteren Mitteilung berichten werden.

Das 3.9-Dibrom-perylen ist in den tiefer siedenden Mitteln ziemlich schwer löslich. Auch in siedendem Eisessig, Benzol und Toluol ist seine Löslichkeit nicht groß. Leicht löst es sich aber in der Kochhitze in Xylol, Anilin und Nitrobenzol.

0.1251 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0281 g H_2O . — 9.58 mg Sbst.: 8.80 mg AgBr.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. C 58.56, H 2.46, Br 38.98. Gef. C 58.92, H 2.51, Br 39.07.

3.10-Dibrom-perylen.

Das aus den Nitrobenzol- und Anilin-Mutterlaugen (s. oben) isolierte 3.10-Dibrom-perylen krystallisiert aus Anilin in gelben Blättchen. Auch durch oftmaliges Umkrystallisieren kann die Verbindung nicht völlig frei von ihren Isomeren erhalten werden. Deshalb wird der Schmelzpunkt immer unscharf gefunden, er liegt bei etwa 190° . Die Verbindung ist in der Kälte in Benzol, Xylol und Eisessig schwer löslich, etwas besser löslich in kaltem Nitrobenzol. Leicht löst sie sich in der Siedehitze in Xylol, Toluol, Anilin und Nitrobenzol.

4.082 mg Sbst.: 8.82 mg CO_2 , 0.92 mg H_2O . — 0.2289 g Sbst.: 0.2118 g AgBr.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. C 58.56, H 2.46, Br 38.98. Gef. C 58.95, H 2.52, Br 39.38.

3.10-Perylenchinon (IV) aus 3.10-Dibrom-perylen.

5 g fein gepulvertes 3.10-Dibrom-perylen werden in 100 ccm kalter Schwefelsäure eingetragen und das Ganze allmählich auf 130 bis 140° erwärmt. Bei 30 bis 50° löst sich das Bromprodukt mit blauvioletter Farbe, bei weiterer Steigerung der Temperatur beginnt eine starke Brom- und Bromwasserstoff-Entwicklung, die Farbe der Lösung schlägt zunächst nach blau, dann nach kirschrot mit roter Fluorescenz um. Nach 30 Min. langem Erwärmen läßt man erkalten und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Der schwach grünstichig braungelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung zunächst umgeküpt. Man teigt ihn zu diesem Zwecke mit etwas Alkohol an, suspendiert ihn in 1-proz. Natronlauge und verküpt am Wasserbade mit Natriumhydrosulfit. Nach etwa 5–10 Min. langem Erwärmen filtriert man den unverküpbaren Rückstand ab und fällt aus der roten Küpe durch Einblasen von Luft aus. Das reine Chinon erhält man durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Die dabei erhaltenen gelben Nadeln stimmen in allen Eigenschaften mit dem 3.10-Perylenchinon überein. Das aus der Küpe gewonnene Dibenzoyl-perylenhydrochinon erwies sich durch

Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt ebenfalls als identisch mit der von Zinke und Unterkreuter¹¹⁾ aus der Küpe des 3.10-Perylenchinons gewonnenen Verbindung.

4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen (VI).

1 g 3.9-Dibrom-perylen wird mit 24 ccm Schwefelkohlenstoff, 0.8 g Benzoylchlorid und 1 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid über Nacht stehen gelassen und dann 3 Stdn. gekocht. Die Reaktionsmasse färbt sich tiefblau. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs erhält man ein orangerotes Pulver, das aus Xylol in Nadeln kristallisiert. Die neue Verbindung färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen oberhalb 340° dunkler und schmilzt bei etwa 355° unt. Zers.

3.982 mg Sbst.: 9.66 mg CO₂, 1.03 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₂Br₂. Ber. C 66.02, H 2.91. Gef. C 66.18, H 2.90.

Das 4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen löst sich in kalter Schwefelsäure mit blauer Farbe auf, beim Erwärmen der Lösung schlägt die Farbe nach grün um. Die Verbindung wird ähnlich wie das 3.9-Dibrom-perylen unter Abspaltung von Bromwasserstoff oxydiert.

Man kann das 4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen auch aus dem Dibromperylen-Gemisch direkt gewinnen, wenn man letzteres in der angegebenen Weise mit Benzoylchlorid und Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus der Lösung des Rohproduktes in Xylol kristallisiert nur das Dibenzoylderivat des 3.9-Dibrom-perylens aus. Ausbeute aus 20 g Dibromperylen-Gemisch ca. 6 g.

Isoviolanthron (II) aus 4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen.

1 g 4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen wird mit 5 g Aluminiumchlorid innig verrieben und das Gemenge bei 170° 3 Stdn. verbacken. Das dunkelblauviolett gefärbte Reaktionsprodukt zersetzt man mit Wasser und kocht mehrmals mit verd. Salzsäure aus. Zur Isolierung des Isoviolanthrons wird das Rohprodukt verküpt und aus der filtrierten Küpe der Farbstoff ausgeblasen. Die erhaltene Verbindung zeigt in ihren Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit Isoviolanthron, nur die Farbe der Küpe ist eine mehr violette. Zur Analyse wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausbeute ca. 0.25 g.

5.314 mg Sbst.: 17.22 mg CO₂, 1.69 mg H₂O. — 4.879 mg Sbst.: 15.82 mg CO₂, 1.54 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₂. Ber. C 89.45, H 3.53. Gef. C 88.39, 88.45, H 3.56, 3.53.

¹¹⁾ M. 40, 408 [1919].