

68. Alois Zinke, Alfred Pongratz und Konrad Funke: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (VIII).

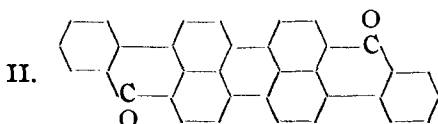
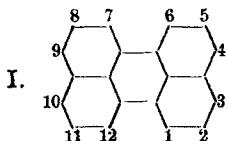
[Aus d. Organ.-chem. techn. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1924.)

Es war wohl von vornherein kaum zweifelhaft, daß die in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Synthese des Isoviolanthrons aus 3.9-Dibrom-perylen über das 4.10-Dibenzoyl-3.9-dibrom-perylen auch auf die entsprechende Chlorverbindung des Perylens übertragbar sein müsse. Schwierigkeiten machte nur die Herstellung eines Dichlor-perylens. Nach vielen Versuchen gelang es uns aber, ein dem 3.9-Dibrom-perylen entsprechendes Chlorderivat zu erhalten, wodurch die Voraussetzung für die Übertragung der Synthese gegeben war. Bei Versuchen, die der eine von uns²⁾ mit H. Aubauer und H. Schöpfer zur Herstellung von Chlorderivaten unternahm, konnten zwar eine Reihe gut krystallisierter, höher chlorierter Perylene erhalten werden, jedoch gelang die Herstellung eines Dichlor-perylens nach den damals eingeschlagenen Wegen nicht. Erst ein von A. Pongratz erdachtes und ausgearbeitetes Verfahren, das sich auch zur Herstellung höher chlorierter Verbindungen sehr gut verwenden läßt, ermöglichte die Gewinnung eines zur Synthese des Isoviolanthrons geeigneten Dichlor-perylens.

Das neue Verfahren besteht in der Einwirkung von naszierendem Chlor auf in Nitrobenzol gelöstes Perylen. Um eine genaue Dosierung der zur Reaktion gelangenden Chlormengen vornehmen zu können, wurde Salzsäure durch eine mit Eisessig verdünnte berechnete Menge Perhydrol zersetzt. Das auf diesem Wege erhaltene, schon sehr schön krystallisierte Rohprodukt lieferte durch 5–6-maliges abwechselndes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Anilin ein Dichlorderivat vom konstanten Schmp. 280–281° (unkorr.). Daß die Stellung der Chloratome in dieser Verbindung dieselbe sein muß wie im 3.9-Dibrom-perylen, beweist der Umstand, daß es nach Versuchen von H. Springer durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure unter den in der vorhergehenden Mitteilung angeführten Bedingungen das gleiche Chinon liefert wie das 3.9-Dibrom-perylen.

Die Chlorierung scheint jedoch auch nicht ganz einheitlich zu verlaufen, da das aus den Mutterlaugen isolierbare Chlorprodukt bei der Behandlung mit heißer Schwefelsäure 3.10-Perylenchinon ergibt. Völlig rein haben wir aber dieses zweite Reaktionsprodukt noch nicht erhalten können. Es kann demnach mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß auch bei der Chlorierung neben einem 3.9-Dichlor-perylen ein 3.10-Dichlor-perylen entsteht (Perylen-Bezifferung nach Formel I).



Beim Behandeln des 3.9-Dichlor-perylens mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bildet sich analog wie bei der ent-

¹⁾ Zinke, Linner und Wolfbauer, VII. Mitteilung, B. 58, 323 [1925].

²⁾ Über diese Versuchsreihe soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

sprechenden Bromverbindung jedenfalls das 4.10-Dibenzoyl-3.9-dichlorperylen, das sich durch Backen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Isoviolanthron (II) überführen läßt. Daraus kann auch hier mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Stellung der Benzoyl geschlossen werden.

Erwähnt sei, daß Versuche, auf oben geschilderten Wegen aus einem Tetrachlorperylen zu halogeniertem Isoviolanthron zu gelangen, fehlgeschlugen. Das Tetrachlorperylen haben wir sowohl durch Chlorierung von Dichlorperylen, wie auch durch Chlorierung von Perylen selbst gewinnen können. Wahrscheinlich nehmen die Chloratome im Tetrachlorperylen die α -Stellen, d. h. die Stellung 3.4.9.10 ein und sind dadurch der Reaktion hinderlich.

Über andere höher substituierte Chlorperylene wird in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

3.9-Dichlorperylen.

5 g Perylen werden in 100 g Nitrobenzol durch Erwärmen gelöst. In die auf eine Temperatur von 90° gehaltene Lösung läßt man unter beständigem Rühren aus zwei Tropftrichtern je eine der Mischungen: 10 ccm 40-proz. Salzsäure + 90 ccm Eisessig und 4.52 g Perhydrol (Merck) + 45 ccm Eisessig im Laufe von 1½ Stdn. eintropfen. Nach 24-stdg. Stehen saugt man das in feinen, gelben Nadeln ausgeschiedene Rohprodukt ab. Ausbeute 3.5 g.

Zur Reinigung krystallisiert man abwechselnd 5–6-mal aus Nitrobenzol und Anilin um. Rotbraungelbe Nadeln vom Schmp. 280–281° (unkorr., schwaches Sintern bei 270°). Die Verbindung ist wenig löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht löslich in siedendem Xylol, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die Lösungen haben meist gelbe Farbe und intensiv grüne Fluorescenz. Mäßig erwärmte konz. Schwefelsäure löst ultramarinblau, beim Erwärmen auf etwa 150° wird die Lösung violettrot unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

3.003 mg Sbst.: 2.69 mg AgCl. — $C_{20}H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 22.09. Gef. Cl 22.16.

Beim Abblasen der Nitrobenzol-Mutterlauge bleibt eine braune Substanz zurück, die aus Eisessig in schmalen Blättchen krystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei etwa 180°; ein konstanter Schmelzpunkt konnte jedoch nicht erreicht werden. Heiße konz. Schwefelsäure oxydiert zu 3.10-Perylenchinon.

4.10-Dibenzoyl-3.9-dichlorperylen.

1 g 3.9-Dichlorperylen, 1 g Benzoylchlorid, 1.5 g Aluminiumchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff werden über Nacht stehen gelassen und dann durch 4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende geführt. Durch Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs erhält man ein braunes Pulver, das zunächst durch mehrmaliges Auskochen mit verd. Salzsäure von Aluminiumverbindungen befreit wird.

Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Anilin erhält man braungelbe Nadeln, die beim Erhitzen bis auf 360° keinen Schmelzpunkt aufweisen. Ausbeute 0.6 g. Die Verbindung ist in den tiefer siedenden Mitteln wenig löslich, leicht löslich in siedendem Xylol, Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

4.121 mg Sbst.: 11.64 mg CO_2 , 1.40 mg H_2O .

$C_{24}H_{18}O_2Cl_2$. Ber. C 77.12, H 3.43. Gef. C 77.03, H 3.98.

Isoviolanthron aus 4.10-Dibenzoyl-3.9-dichlor-perylen.

Ein inniges Gemenge von 1 g Dibenzoyl-dichlor-perylen und 5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird bei 170° 3 Stdn. verbacken. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt behandelt man zur Isolierung des gebildeten Farbstoffes mit einer ausreichenden Menge 2-proz. Natronlauge und Natriumhydrosulfit am Wasserbade. Der aus der filtrierten Küpe ausgeblasene Farbstoff stimmt in fast allen Eigenschaften mit Isoviolanthron überein.

4.140 mg Sbst.: 13.38 mg CO₂, 1.51 mg H₂O.

C₃₄H₁₆O₂. Ber. C 89.45, H 3.53. Gef. C 88.15, H 4.08.

3.4.9.10-Tetrachlor-perylen.

In eine auf die oben angegebene Weise bereitete Lösung von 5 g Perylen in 300 g Nitrobenzol läßt man unter beständigem Rühren je eine der Mischungen: 180 ccm Eisessig + 20 ccm 40-proz. Salzsäure und 9.4 g Perhydrol (Merck) + 80 ccm Eisessig im Laufe von 3 Stdn. zutropfen. Das über Nacht abgeschiedene Rohprodukt wird zur Reinigung abwechselnd aus Anilin und Nitrobenzol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 350° (unkorr.) umkrystallisiert. Feine, orangefarbene Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin, Xylol und Pyridin. Warme konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

3.557 mg Sbst.: 7.90 mg CO₂, 0.71 mg H₂O.

C₂₀H₈Cl₄. Ber. C 61.55, H 2.07. Gef. C 62.02, H 2.23.

Hexachlor-perylen.

Darstellungsmethode wie vorstehend angegeben. Verwendete Mengenverhältnisse: 2 g Perylen in 150 g Nitrobenzol; Chlorierungsgemische: 12 ccm 40-proz. Salzsäure + 88 ccm Eisessig, 5.4 g Perhydrol + 15 ccm Eisessig. Das Rohprodukt wird durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, Anilin und Xylol gereinigt. Schmp. 356–357° (unkorr.). In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung dem Tetrachlor-perylen, nur fluorescieren die Lösungen gelbgrün. Mäßig erwärmte konz. Schwefelsäure löst sehr schwer mit himmelblauer Farbe.

5.964 mg Sbst.: 11.60 mg CO₂, 0.89 mg H₂O.

C₂₀H₆Cl₆. Ber. C 52.31, H 1.32. Gef. C 53.03, H 1.67.

Für die Durchführung der Mikroanalysen sind wir Hrn. cand. chem. Franz Vetter zu Dank verpflichtet.