

155. A. Zinke, K. Funke und A. Pongratz: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (IX.).

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

(Eingegangen am 6. März 1925.)

Die in einer der vorhergehenden Mitteilungen¹⁾ von A. Zinke und O. Wolfbauer beschriebene Synthese des Isoviolanthrons durch Verbacken von 3,9-Dibenzoyl-perylen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid liefert, wie schon damals angegeben wurde, nur geringe Ausbeuten (5–9%). Um die Ursache des schlechten Reaktionsverlaufes zu ermitteln, haben wir das unverküpfbare Nebenprodukt näher untersucht. Vom Ausgangsmaterial unterscheidet es sich schon durch seine dunkle Farbe. Da die Substanz, die in konz. Schwefelsäure mit rein grüner Farbe löslich ist, nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde sie zur Reinigung aus nitrobenzolischer Lösung mit Eisessig gefällt und dann, um Anhaltspunkte über ihre Natur zu erhalten, analysiert.

3.665 mg Sbst.: 12.08 mg CO₂, 2.21 mg H₂O. Gef. C 89.90, H 6.75.

Die hohen C- und H-Werte deuten darauf hin, daß eine ziemlich weitgehende Reduktion stattgefunden hat. Schon R. Scholl und Chr. Seer²⁾ haben darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der in der Backschmelze durch die Wirkung des Aluminiumchlorids abgespaltenen H-Atome zu Reduktionszwecken verbraucht wird. Da die Nebenprodukte der Aluminiumchlorid-Backschmelze des Dibenzoyl-perylens nicht mehr verküpfbar sind, darf man wohl annehmen, daß auch die Carbonylgruppen zum Teil reduziert wurden. Die Reduktion muß hier sogar eine ziemlich weitgehende Veränderung bewirkt haben; denn Versuche, aus den unverküpfbaren Nebenprodukten durch Oxydation Isoviolanthron zu gewinnen, verliefen ergebnislos.

Um eine Verbesserung der Ausbeute zu erreichen, hat der eine von uns mit O. Wolfbauer versucht, durch oxydierend wirkende Zusätze die Reduktionsvorgänge zu verhindern. Eine sehr günstige Beeinflussung der Reaktion im gewünschten Sinne ließ sich durch einen Braunstein-Zusatz zur Aluminiumchlorid-Backschmelze erzielen. Andere Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd, Bariumsuperoxyd usw., erhöhten zwar z. T. auch die Ausbeute an Isoviolanthron, aber erheblich geringer als Braunstein, der sie auf 30–35% steigert. Nähere Angaben über diese Versuchsreihe sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

Der erwähnten Bildungsweise des Isoviolanthrons aus 3,9-Dibenzoyl-perylen und den Synthesen dieses Farbstoffes aus den 3,9-Dibenzoyl-4,10-

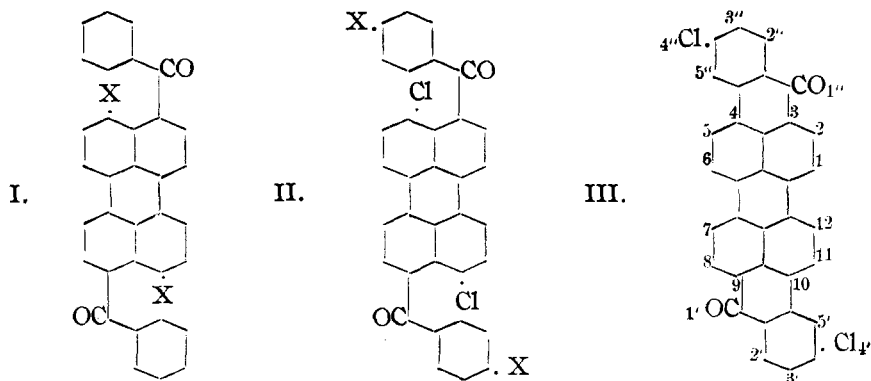
¹⁾ B. 58, 323 [1925].

²⁾ A. 394, 133, 144 [1912]; B. 55, 110 [1922].

dihalogen-perylenen³⁾ durch Verbacken mit Aluminiumchlorid haftet aber vielleicht auch der Mangel an, daß ihr Verlauf von der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids abhängig ist. Im Hinblick auf die von Scholl und Seer⁴⁾ gemachten Erfahrungen bei der Übertragung ihrer Benzanthron-Synthese auf Chlorphenyl-1-naphthyl-ketone war weiterhin zu erwarten, daß die Bildung halogen-substituierter Isoviolanthrone nach oben genannten Verfahren keinen besonders glatten Verlauf nehmen würde. Wir haben deshalb versucht, den Ringschluß auf andere Weise zu bewerkstelligen.

Durch die Stellung der Halogene in den 3.9-Dibenzoyl-4.10-dihalogen-perylenen (I, X = Cl oder Br) ist die Möglichkeit gegeben, die Ringschlüsse durch alkalische Mittel unter Abspaltung von Halogenwasserstoff herbeizuführen. Die Voraussetzungen für diese Art von Synthesen waren insofern nicht besonders günstig, als sich die Halogene in den Dihalogen-perylenen gegen schmelzendes Alkali ziemlich beständig erwiesen.

Unsere Versuche haben aber ergeben, daß die Ringschlüsse durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den 3.9-Dibenzoyl-4.10-dihalogen-perylenen beim Erhitzen mit Ätzalkalien oder alkoholischen Ätzalkalien bei 200–300° sehr leicht vonstatten gehen, wobei sich in verhältnismäßig guter Ausbeute Isoviolanthron bildet. Besonders glatt verlaufen die Reaktionen bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel. Aus 3.9-Dibenzoyl-4.10-dibrom-perylen (I, X = Br) bildet sich Isoviolanthron schon nach kurzem Kochen mit Anilin und gepulvertem Kaliumhydroxyd, während 3.9-Dibenzoyl-4.10-dichlor-perylen (I, X = Cl) die Anwendung höherer Temperaturen erfordert, die man durch siedendes Chinolin erreicht. Anscheinend wird durch die benachbarten Benzoylgruppen die Beweglichkeit der Halogene erhöht.



Die neue Synthese läßt sich auch zum Aufbau substituierter Isoviolanthrone verwenden. Von den in dieser Richtung ausgearbeiteten Beispielen seien vorläufig folgende angeführt: Durch Behandeln von 4.10-Dichlor-perylen mit *p*-Chlor-benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff entsteht 3.9-Di-*p*-chlorbenzoyl-4.10-dichlor-perylen (II, X = Cl), das durch Kochen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd in Chinolin in Dichlor-isoviolanthron übergeht. Das auf diesem Wege

³⁾ A. Zinke, F. Linner und O. Wolfbauer, B. 58, 323 [1925]; A. Zinke, A. Pongratz und K. Funke, B. 58, 330 [1925].

⁴⁾ B. 55, 109 [1922].

gewonnene Dichlor-isoviolanthron (III), das man im Sinne der Nomenklaturvorschläge von Scholl⁵⁾ als Benzoylen-4.4'-dichlor-3(CO)-4.9(CO)-10-dibenzoylen-perylen bezeichnen kann, ist wahrscheinlich nicht identisch mit dem durch direkte Chlorierung des Isoviolanthrons erhältlichen Dichlor-isoviolanthron (Indanthrenviolett 2R extra). Schon die mit diesen beiden Stoffen erzielbaren Ausfärbungen sind sehr verschieden; Indanthrenviolett 2R extra färbt ein rotstichiges Violett, während das synthetisch gewonnene Dichlor-isoviolanthron ein violettstichiges Blau liefert.

Das durch Verwendung von *p*-Brom-benzoylchlorid aus dem 4.10-Dichlor-perylen erhältliche 3.9-Di-*p*-brombenzoyl-4.10-dichlor-perylen (II, X = Br) liefert beim Behandeln mit Ätzalkalien in siedendem Chinolin merkwürdigerweise einen fast halogenfreien Farbstoff, der anscheinend mit Isoviolanthron identisch ist. Offenbar wird auch das Brom in den Benzoylgruppen angegriffen und durch Wasserstoff ersetzt.

Das Di-*p*-brombenzoyl-4.10-dichlor-perylen verhält sich anscheinend ähnlich dem *Bz*-4-Methyl-*Bz*-3-chlor-1.2-benzanthrachinon, das, wie Scholl, Seer und Zinke⁶⁾ festgestellt haben, durch Verschmelzen mit alkoholischem Kali unter Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in Methyl-benzanthrachinon bzw. zunächst in sein Hydrochinon verwandelt wird.

Zum geringen Teil scheint auch das Di-*p*-chlorbenzoyl-4.10-dichlor-perylen in diesem Sinne zu reagieren; denn die Analysen des daraus erhaltenen rohen Dichlor-isoviolanthrons lieferten zu hohe C- und H-Werte. Infolge der offenbar größeren Haftfestigkeit der Chloratome in den Benzoylresten verläuft aber die Reaktion der Hauptsache nach unter Bildung von Dichlor-isoviolanthron.

Über weitere Versuche in dieser Richtung werden wir berichten.

Beschreibung der Versuche.

Isoviolanthron aus 3.9-Dibenzoyl-4.10-dihalogen-perylenen (I).

a) 1 g Dibenzoyl-dibrom-perylen⁷⁾ wurde mit 5 g gepulvertem Ätzkali in 50 ccm Anilin zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich braungrün unter Abscheidung eines violetten Niederschlages. Nach 1-stdg. Erwärmen läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Wasser. Die Reindarstellung des Farbstoffes erfolgt auf die übliche, früher beschriebene Weise⁷⁾. Der Farbstoff ist identisch mit Isoviolanthron.

b) 1 g Dibenzoyl-dichlor-perylen⁸⁾ wurde mit der 4-fachen Menge gepulvertem Ätzkali und 30 ccm Chinolin 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird genutscht und der Farbstoff (wie unter a angegeben) aufgearbeitet.

Dichlor-isoviolanthron aus Isoviolanthron.

0.5 g feinst gepulvertes Isoviolanthron (erhalten nach Beispiel a oder b) wurden in 10 g Nitrobenzol suspendiert und in die auf 90° erwärmte Aufschlammung je eine der Mischungen: 5 ccm Eisessig + 2 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm Perhydrol (Merck) + 4 ccm Eisessig im Laufe von 2 Stdn. zu tropfen gelassen. Nach dem Erkalten saugt man den Farbstoff ab und wäscht mit Eisessig und Alkohol. Der Farbstoff ist identisch mit dem bekannten Dichlor-isoviolanthron (Indanthrenviolett 2R extra).

⁵⁾ B. 44, 1662 [1911].

⁶⁾ M. 41, 583 [1920].

⁷⁾ B. 58, 329 [1925].

⁸⁾ B. 58, 331 [1925].

5.770 mg Sbst.: 16.33 mg CO₂, 1.63 mg H₂O.

C₃₄H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 77.71, H 2.69. Gef. C 77.19, H 3.16.

3.9-Di-*p*-chlorbenzoyl-4.10-dichlor-perylen (II, X = Cl).

3 g 4.10-Dichlor-perylen, 3.5 g *p*-Chlor-benzoylchlorid und 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in 45 ccm Schwefelkohlenstoff 24 Stdn. stehen gelassen und dann 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 350°. Die neue Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, ist wenig löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Xylol, Nitrobenzol und Anilin.

7.173 mg Sbst.: 18.14 mg CO₂, 1.90 mg H₂O.

C₃₄H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 68.23, H 2.70. Gef. C 68.96, H 2.96.

Dichlor-isoviolanthron (III).

1 g Di-*p*-chlorbenzoyl-dichlor-perylen wird mit 6 g gepulvertem Ätzkali in 20 ccm Chinolin 40 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich violett-blau. Den mit Alkohol und Wasser gewaschenen Farbstoff extrahiert man mit siedendem Chinolin. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in feinen dunklen Nadelchen aus. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein grüner Farbe; die Küpe ist blau und fluoresciert schwach braunrot. Die Ausfärbungen auf Baumwolle sind violettstichig blau.

3.015 mg Sbst.: 8.63 mg CO₂, 0.95 mg H₂O.

C₃₄H₁₄O₂Cl₂. Ber. C 77.71, H 2.69. Gef. C 78.06, H 3.52.

3.9-Di-*p*-brombenzoyl-4.10-dichlor-perylen (II, X = Br).

3 g 4.10-Dichlor-perylen wurden mit 5 g *p*-Brom-benzoylchlorid und 3 g Aluminiumchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff über Nacht stehen gelassen und dann die Reaktion durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Aufarbeitung erfolgt auf die übliche Weise; zur Reinigung kocht man das Rohprodukt zunächst mit wenig Benzol aus und krystallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Eisessig um. Intensiv gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. etwa 370°. Die Verbindung löst sich in kalter Schwefelsäure mit stahlblauer Farbe, ist wenig löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Xylol und Anilin.

4.091 mg Sbst.: 8.97 mg CO₂, 1.01 mg H₂O.

C₃₄H₁₄O₂Cl₂Br₂. Ber. C 59.40, H 2.35. Gef. C 59.80, H 2.76.

Kalischmelze des Di-*p*-brombenzoyl-4.10-dichlor-perylens.

1 g Di-*p*-brombenzoyl-dichlor-perylen wird mit 5 g gepulvertem Ätzkali in 45 g Chinolin 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich prachtvoll violett. Aufarbeitung wie früher.

Der Farbstoff wurde zunächst zur Reinigung umgeküpt und dann zur Analyse gebracht.

3.732 mg Sbst.: 11.75 mg CO₂, 1.33 mg H₂O. — Gef. C 85.87, H 3.99.

C₃₄H₁₄O₂Br₂. Ber. C 66.46, H 2.30. — C₃₄H₁₈O₂. Ber. C 89.45, H 3.53.

Der Farbstoff krystallisiert aus siedendem Chinolin in dunklen Nadelchen, die in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wird anscheinend der bromhaltige Teil des Farbstoffes angereichert; denn die Analyse ergibt dann tiefere C- und H-Werte. Die Küpe ist blau mit ziemlich lebhafter roter Fluorescenz, Baumwolle wird violettstichig blau gefärbt.