

Wenn man Lactose mit Schwefelsäure¹⁶⁾ hydrolysiert, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat entfernt, die Flüssigkeit auf eine 20-proz. Zucker-Konzentration einengt, dann Bleihydroxyd einwirken läßt und Glucose, Mannose, Fructose und Galaktose vergärt, so erhält man zwar reines Talosedihydrizon und aus dem Hydrizon reinen Talose-Sirup, aber die Ausbeute ist wesentlich geringer, als wenn man von Galaktose ausgeht. Worauf diese Verminderung der gebildeten Menge beruht, ist ebenso unklar, wie wenn man (vergl. den oben zitierten Versuch) Mannose statt aus Glucose oder Fructose aus Rohrzucker zu gewinnen versucht, wie denn bekanntlich viele Nebenumstände der alkalischen Zucker-Umlagerung noch der Aufklärung harren. Vielleicht wird die Möglichkeit, eines der Reaktionsprodukte schnell und quantitativ aus dem Gemisch herauszuholen, erlauben, in den hier vorliegenden Fragen-Komplex tiefer einzudringen.

406. A. Zinke und K. Funke:

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (X.).

(Mitbearbeitet von J. Matscher, O. Wolfbauer und N. Lorber.)

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

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Die durch die neuen Synthesen¹⁾ bedingte leichte Beschaffbarkeit größerer Mengen Perylens ermöglichte die Lösung des interessanten Problems, Isoviolanthron aus Perylen aufzubauen.

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß dieses Ziel auf mehreren Wegen erreichbar ist. Isoviolanthron bildet sich beim Verbacken²⁾ von Dibenzoyl-perylen (I, X = H) oder Dibenzoyl-dihalogen-perylenen (I, X = Br oder Cl) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, noch viel glatter läßt sich aber die Synthese³⁾ dieses Farbstoffs durch Behandeln von Dibenzoyl-dihalogen-perylenen mit Ätzalkalien in siedendem Anilin oder Chinolin vollziehen, wobei die Ringschlüsse unter Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgen.

Für die Konstitution der genannten Dibenzoylverbindungen des Perylens ist der Verlauf dieser Synthesen von entscheidender Bedeutung.

Bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze des Dibenzoyl-perylens werden die Ausbeuten an Isoviolanthron durch nebenbei verlaufende Reduktionsprozesse, die durch den katalytisch abgespaltenen Wasserstoff bedingt sind, sehr beeinträchtigt³⁾. Dieser Befund erklärt, warum bei Verwendung von Dibenzoyl-dihalogen-perylenen (I, X = Br oder Cl) die Ausbeuten wesentlich besser sind; hier gehen eben die Ringschlüsse unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, der derartige Nebenprozesse nicht auslösen kann, vor sich. Aber auch beim Dibenzoyl-perylen lassen sich die Ausbeuten wesentlich verbessern, wenn man der Aluminiumchlorid-Backschmelze geeignete Wasserstoff-Acceptoren zusetzt. Als besonders wirksames Mittel hat sich Braunstein erwiesen. Wie wir nunmehr endgültig festgestellt haben,

¹⁶⁾ vergl. Ost, B. 23, 3006 [1890].

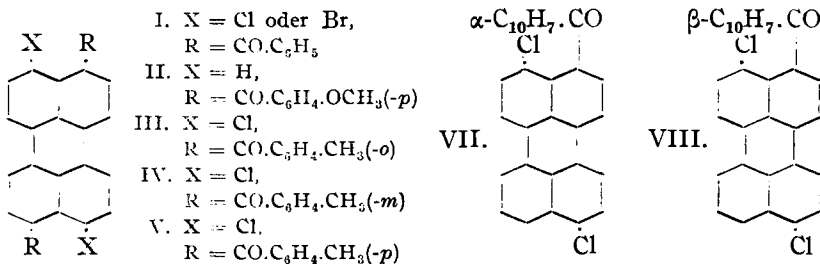
¹⁾ A. Zinke und Mitarbeiter, M. 40, 403 [1919], 43, 125 [1922]; E. P. 191363; C. 1924, I 1869.

²⁾ A. Zinke und Mitarbeiter, B. 58, 323, 330 [1925]. ³⁾ B. 58, 799 [1925].

steigert ein Zusatz von Braunstein zur Backschmelze des Dibenzoyl-perylens die Ausbeute an Isoviolanthron bis auf 45%. Da frisch gefälltes Mangandioxyd zu heftig wirkt, verwendet man am zweckmäßigsten natürlichen Braunstein in fein pulverisierter Form.

Die günstige Wirkung des Braunsteins als Wasserstoff-Acceptor bei der Aluminiumchlorid-Verbackung dürfte sich auch in anderen Fällen mit Erfolg ausnützen lassen. Allerdings bedingt er manchmal Nebenprozesse. Einerseits kann ein Braunstein-Zusatz zu unerwünschten Oxydationen führen, andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, daß durch die Zerlegung des bei der Backschmelze auftretenden Chlorwasserstoffs gleichzeitig das Endprodukt der Reaktion chloriert wird. Als Beispiel für den zweiten Fall sei Folgendes angeführt:

Bei der Einwirkung von Anisoylchlorid auf Perylen nach Friedel-Crafts entsteht ein Dianisoyl-perylen, dem man wohl in Analogie zur Konstitution des Dibenzoyl-perylens die Formel eines 3,9-Di-*p*-methoxybenzoyl-perylens (II) zuerteilen kann.



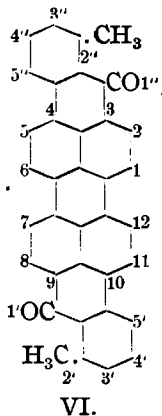
Bei der Verbackung dieser Verbindung mit Aluminiumchlorid bilden sich zwei Produkte, ein laugen-unlösliches, das jedenfalls einem Dimethoxyisoviolanthron entspricht, und ein in Lauge schwer-lösliches, in dem offenbar die Methoxyle durch den bei der Verbackung auftretenden Chlorwasserstoff verseift wurden und das somit ein Dioxyisoviolanthron sein dürfte. Setzt man aber der Backschmelze Braunstein zu, so erhöht sich nicht nur die Ausbeute an dem laugen-unlöslichen Produkt — vermutlich dadurch, daß der die Verseifung bewirkende Chlorwasserstoff zerlegt wird —, sondern dieses Reaktionsprodukt enthält nunmehr auch Halogen und ist den Ergebnissen der Analyse nach wahrscheinlich ein Monochlor-dimethoxyisoviolanthron. Es hat demnach gleichzeitig eine Chlorierung stattgefunden.

Besonders verlockend zum Aufbau substituierter Isoviolanthrone ist die Bildungsweise aus den Dibenzoyl-dihalogen-perylenen durch Ringschluß mit Ätzalkalien in siedendem Anilin oder Chinolin. Über die Synthese⁴⁾ eines Dichlorisoviolanthrons wurde schon berichtet. Wir haben nun auch unter Verwendung der drei isomeren Toluylsäuren Dimethylisoviolanthrone gewonnen, dann aber auch α - und β -Naphthoesäure zum Aufbau höher kondensierter Systeme benützt.

3,9-Ditoluyl-4,10-dichlor-perylene (III, IV, V) ließen sich leicht nach der Friedel-Craftsschen Reaktion aus 4,10-Dichlor-perylen und den entsprechenden Toluylsäurechloriden gewinnen.

⁴⁾ A. Zinke, K. Funke und A. Pongratz, B. 58, 800 [1925].

Diese Zwischenprodukte gehen beim Behandeln mit gepulvertem Ätzkali in siedendem Chinolin bei sehr glattem Reaktionsverlauf — die Bildung der Farbstoffe vollzieht sich in wenigen Minuten — in die entsprechenden Dimethyl-isoviolanthrone über. Die drei Farbstoffe entstehen in sehr reiner Form und krystallisieren leicht aus siedendem Chinolin. Während die Kondensation beim 3.9-Di-*o*-toluyl-4.10-dichlor-perylen (III) und beim 3.9-Di-*p*-toluyl-4.10-dichlor-perylen (V) eindeutig verläuft und zur Bildung von 2'.2''-Dimethyl-3(CO). 4.9(CO). 10-dibenzoylen-perylen (VI) bzw. zum 4'.4''-Derivat führen muß, ist beim 3.9-Di-*m*-toluyl-4.10-dichlor-perylen (IV) die Bildung zweier Isomerer (eines 3'.3''- bzw. 5'.5''-Dimethylderivates) möglich.



In färberischer Hinsicht sind diese drei isomeren Dimethyl-isoviolanthrone insofern interessant, als das 2'.2''-Derivat die bläulichsten Ausfärbungen liefert, während das 4'.4''-Derivat kaum merklich bläulichiger färbt als Isovioanthron, und das aus der *m*-Toluylsäure-Verbindung gewonnene Produkt sich in seinen Ausfärbungen von jenen des letztgenannten Farbstoffes überhaupt nicht mehr unterscheidet. Möglicherweise spielen die im 2'.2''-Dimethylderivat (VI) den Carbonylen benachbarten Methylgruppen insofern eine Rolle, als sie Anlaß zur Bildung innerer Komplexringe geben könnten und hierdurch vielleicht von einem gewissen Einfluß auf die Farbe sind.

Von den beiden Naphthoesäuren ließen sich nur Mononaphthoyl-4.10-dichlor-perylene (VII, VIII) gewinnen. Beim Behandeln dieser Verbindungen mit gepulvertem Ätzkali in siedendem Chinolin entstehen dunkel gefärbte Produkte, die aber fast kein Küpfermögen mehr aufweisen und deshalb nicht näher untersucht wurden.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß wir uns vergebens bemühten, Anisoylchlorid oder 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäurechlorid mit Dichlor-perylen nach Friedel-Crafts zur Reaktion zu bringen.

Beschreibung der Versuche.

Aluminiumchlorid-Backschmelze des 3.9-Dibenzoyl-perylens unter Zusatz von Braunstein.

1.5 g Dibenzoyl-perylen wurden mit einer fein gepulverten Mischung von 6.5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 0.75 g Braunstein innig verrieben und das Gemenge in ein auf 110° vorerwärmtes Ölbad gebracht. Man steigert die Temperatur allmählich auf 165—170°. Nach 2½—3-stdg. Erwärmen läßt man erkalten, zersetzt unter Kühlung mit Wasser mit verd. Salzsäure und kocht dann mehrmals zur Entfernung der anorganischen Bestandteile mit verd. Salzsäure aus. Der gebildete Farbstoff wird durch Verküpfung und nachherige Abscheidung durch Einblasen eines Luftstromes isoliert. Das auf diese Weise gewonnene Produkt zeigt in allen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit Isovioanthron. Der Farbstoff ist sehr rein und in seiner Färbekraft etwa 3-mal so ausgiebig wie das Handelsprodukt der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Di-*p*-anisoyl-perylen (II).

2 g fein gepulvertes Perylen, 2.7 g Anisoylchlorid und 4 g Aluminiumchlorid werden in 40 ccm Schwefelkohlenstoff 12 Std. stehen gelassen und dann 6 Std. auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt ergibt ein braungelbes Pulver, das aus Nitrobenzol in goldgelben Blättchen oder lanzettförmigen Nadeln krystallisiert. Schmp. 319.5°. Die Verbindung ist sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rein koblenblau.

0.1195 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 3.298 mg Sbst.: 10.36 mg CO₂, 1.48 mg H₂O.

C₃₆H₂₄O₄. Ber. C 83.08, H 4.63. Gef. C 83.26, 82.69, H 5.47, 4.79.

Verbackung von Di-*p*-anisoyl-perylen mit Aluminiumchlorid unter Braunstein-Zusatz.

Ein Gemenge von 1 g Di-*p*-anisoyl-perylen, 4 g Aluminiumchlorid und 1 g Braunstein wird bei 170° 4 Std. verbacken. Zur Isolierung des Farbstoffes behandelt man das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt mit einer ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge und Natriumhydro-sulfit am Wasserbade und bläst den Farbstoff aus der Küpe durch Einleiten von Luft bei Wasserbad-Temperatur aus. Das auf diesem Wege gewonnene Rohprodukt kocht man zunächst zur Entfernung anorganischer Bestandteile mit verdünnter Salzsäure aus und extrahiert dann mit siedendem Chinolin. Das aus der Chinolin-Lösung erhaltene Produkt ist ein dunkles Pulver, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich.

3.908 mg Sbst.: 0.006 mg Asche, 11.26 mg CO₂, 1.39 mg H₂O.

C₃₆H₁₈O₄Cl. Ber. C 78.46, H 3.48. Gef. C 78.59, H 3.98.

3.9-Di-*o*-toluyl-4.10-dichlor-perylen (III).

Diese Verbindung wurde nach der Friedel-Crafttsschen Reaktion unter den beim Dianisoyl-perylen angegebenen Bedingungen dargestellt. Reaktionsansatz: 4 g Dichlor-perylen vom Schmp. 280–281°, 5 g wasserfreies Aluminiumchlorid, 4.5 g *o*-Toluylsäurechlorid und 40 ccm Schwefelkohlenstoff. Das braune Rohprodukt kann durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt werden. Zur Trennung von etwa noch vorhandenem unverändertem Dichlor-perylen behandelt man mit siedendem Xylol, worin letzteres leicht löslich ist und saugt rasch ab. Durch weiteres Umkrystallisieren erhält man schließlich das Di-*o*-toluyl-dichlor-perylen in gelben quadratischen Blättchen, die bei 351° schmelzen. Ausbeute 1.5 g. Die neue Verbindung ist in tiefer siedenden Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich, leicht löslich in Anilin und Nitrobenzol. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte rot, beim Erwärmen schlägt die Farbe der Lösung in Blau um.

4.242 mg Sbst.: 11.57 mg CO₂, 1.54 mg H₂O.

C₃₆H₂₂O₂Cl₂. Ber. C 77.55, H 3.94. Gef. C 76.96, H 4.06.

3.9-Di-*m*-toluyl-4.10-dichlor-perylen (IV).

Herstellungsweise wie vorstehend angegeben. Reaktionsansatz: 4 g 4.10-Dichlor-perylen, 6 g Aluminiumchlorid, 4.5 g *m*-Toluylsäurechlorid und 45 ccm Schwefelkohlenstoff. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Braunrote Blättchen vom Schmp. 334°.

Ausbeute 2.8 g. Die neue Verbindung löst sich leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe (die Lösung ist in dünnen Schichten blau), beim Erwärmen verändert sich die Farbe der Lösung in Blau.

4.020 mg Sbst.: 11.14 mg CO₂, 1.45 mg H₂O, 0.016 mg Asche.

C₃₆H₂₂O₂Cl₂. Ber. C 77.55, H 3.94. Gef. C 75.88, H 4.04.

3.9-Di-*p*-toluyl-4.10-dichlor-perylen (V).

Darstellungsweise wie vorstehend angegeben. Mengenverhältnisse: 4 g 4.10-Dichlor-perylen, 6 g wasserfreies Aluminiumchlorid, 4.5 g *p*-Toluylsäurechlorid und 45 ccm Schwefelkohlenstoff. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung aus Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält hellgelbe dünne Nadelchen vom Schmp. 345°. Ausbeute 2.5 g. Fast unlöslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in siedendem Toluol und Xylol, leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in kalter konz. Schwefelsäure ist rot, Erwärmen verändert die Farbe der Lösung in Violettblau.

4.452 mg Sbst.: 12.44 mg CO₂, 1.79 mg H₂O.

C₃₆H₂₂O₂Cl₂. Ber. C 77.55, H 3.94. Gef. C 76.47, H 4.39.

Dimethyl-isoviolanthron (VI)

aus dem Di-*o*-toluyl-dichlor-perylen (III).

1 g des Zwischenproduktes wird mit 5 g gepulvertem Ätzkali und 30 g Chinolin zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung intensiv violett, nach 15 Min. ist die Reaktion beendet. Zur vollständigen Abscheidung des Farbstoffes läßt man 24 Stdn. stehen, saugt dann ab und wäscht mit Chinolin nach. Zur Entfernung von Verunreinigungen kocht man den Rückstand kurze Zeit mit Eisessig, filtriert abermals und wäscht mit Wasser und Alkohol. Zur Isolierung der reinen Verbindung behandelt man den Rohfarbstoff mit 2-proz. Natronlauge und Hydrosulfit bei Siedetemperatur und scheidet aus der noch heißen Küpe den Farbstoff durch Einleiten von Luft aus. Das so gewonnene Produkt wird mit siedendem Chinolin extrahiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dimethyl-isoviolanthron in dunklen Nadelchen aus. Ziemlich schwer löslich mit violetter Farbe in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Chinolin. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure saftgrün.

4.455 mg Sbst.: 14.52 mg CO₂, 1.67 mg H₂O.

C₃₆H₂₀O₂. Ber. C 89.22, H 4.17. Gef. C 88.89, H 4.19.

Dimethyl-isoviolanthron

aus dem Di-*m*-toluyl-dichlor-perylen (IV).

Die Kondensation zum Farbstoff erfolgt auch hier unter den bei der *o*-Verbindung angegebenen Bedingungen und Mengenverhältnissen. Zweckmäßig ist es jedoch, etwas länger zu kochen. Zur vollständigen Umsetzung ist eine Zeit von 20–25 Min. erforderlich. Die Reinigung des Farbstoffes erfolgt ebenfalls nach der früher angegebenen Art. Aus siedendem Chinolin erhält man lange, dunkle Nadelchen. Ausbeute aus 2.2 g Zwischenprodukt: 0.8 g. Der Farbstoff löst sich in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Chinolin ziemlich schwer mit tief violettblauer Farbe. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure saftgrün.

4.673 mg Sbst.: 15.32 mg CO₂, 1.81 mg H₂O.

C₃₆H₂₀O₂. Ber. C 89.22, H 4.17. Gef. C 89.22, H 4.32.

Dimethyl-isoviolanthron
aus dem Di-*p*-toluyl-dichlor-perylen (V).

Darstellung und Aufarbeitung wie vorstehend angegeben. Der Farbstoff krystallisiert aus siedendem Chinolin in dunklen glänzenden Nadelchen. Ausbeute an Rohfarbstoff aus 2 g Zwischenprodukt 1.2 g, an krystallisiertem Farbstoff: 0.7 g. Löslich mit violettblauer Farbe in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure saftgrün. Die Küpe ist intensiv blau und fluoresciert rot; Baumwolle wird blautichig violett gefärbt. Ganz ähnlich verhalten sich die beiden früher beschriebenen Farbstoffe, nur sind die Ausfärbungen auf Baumwolle mit dem aus der *o*-Toluylverbindung gewonnenen Produkt wesentlich blautichiger.

4.03 mg Sbst.: 13.20 mg CO₂, 1.63 mg H₂O.

C₃₀H₂₀O₂. Ber. C 89.22, H 4.17. Gef. C 89.33, H 4.51.

3- α -Naphthoyl-4.10-dichlor-perylen (VII).

3 g 4.10-Dichlor-perylen werden mit 3.6 g α -Naphthoylchlorid und 3 g Aluminiumchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff stehen gelassen und dann 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten zersetzt man mit Eiswasser, kocht mit verd. Salzsäure aus und entfernt die nicht umgesetzte Naphthoesäure durch Behandeln mit Alkohol. Zur Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol-Eisessig um. Wetzsteinförmige, goldgelbe Krystalle vom Schmp. 275⁰. Die Verbindung löst sich in siedendem Xylol, Anilin, Nitrobenzol und Chinolin. Kalte konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen zunächst in rein Blau und dann in Violett übergeht.

3.892 mg Sbst.: 11.02 mg CO₂, 1.31 mg H₂O. — 3.731 mg Sbst.: 2.55 mg AgCl. — 5.251 mg Sbst.: 2.99 mg AgCl.

C₃₁H₁₆OCl₂. Ber. C 78.31, H 3.40, Cl 14.92. Gef. C 77.23, H 3.77, Cl 14.92, 14.54.

Beim Behandeln des α -Naphthoyl-dichlor-perylens mit gepulvertem Ätzkali in siedendem Chinolin entsteht offenbar unter Ringschluß ein dunkelgefärbtes Produkt. 0.8 g des Zwischenproduktes wurden mit 3 g gepulvertem Ätzkali in 20 ccm Chinolin zum Sieden erhitzt. Nach 5 Min. färbt sich die Lösung tief dunkelviolet. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein dunkles, in fast allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliches Produkt, das sich in konz. Schwefelsäure ziemlich schwer mit grünblauer Farbe löst. Das Produkt enthält noch Halogen und wird nur sehr schwach mit dunkelblauer Farbe verküpt. Die Ausfärbungen auf Baumwolle sind violettstichig blau.

3- β -Naphthoyl-4.10-dichlor-perylen (VIII).

Darstellung wie vorstehend angegeben. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol-Eisessig erhält man chromgelbe, langgestreckte, sechseckige Blättchen. Schmp. 293⁰. Schwer löslich in siedendem Xylol, leicht löslich in der Kochhitze in Nitrobenzol, Anilin, Chinolin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

5.920 mg Sbst.: 16.85 mg CO₂, 1.82 mg H₂O. — 5.334 mg Sbst.: 3.17 mg AgCl. — 3.798 mg Sbst.: 2.37 mg AgCl.

C₃₁H₁₆OCl₂. Ber. C 78.31, H 3.40, Cl 14.92. Gef. C 77.63, H 3.44, Cl 14.70, 15.44.

Bei der Kondensation mit Ätzkali in siedendem Chinolin erhält man ein in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt, das sich in mäßig erwärmer konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst. Die Substanz ist nicht verküpbar.