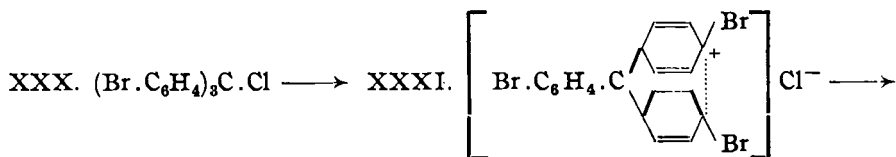


angenommene Konstitution besitzt, um sich endlich sofort in das stabile benzoide Monochlor-dibrom-triphenyl-methylbromid (XXXIII) umzulagern:



Danach entsteht aus dem echten Salz primär ein chinolides Pseudosalz, wodurch die chinolide Auffassung der Triphenyl-methyl-Salze, soweit derartige Reaktionen überhaupt für die Konstitution der farbigen Salze etwas aussagen, gestützt wird.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ergibt: Weder die elektrochemischen, noch die chemischen, sondern nur die optischen Eigenschaften sind für die Konstitution der Triaryl-methyl-Salze bzw. ihrer Kationen entscheidend. Diese sind alle chinoid bzw. chinolid konstituiert. Ihre Licht-Absorption wird durch konjugierte Systeme hervorgerufen.

252. Kurt Brass und Emanuel Tengler: Über die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dibrom-3.10-perylenchinon.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

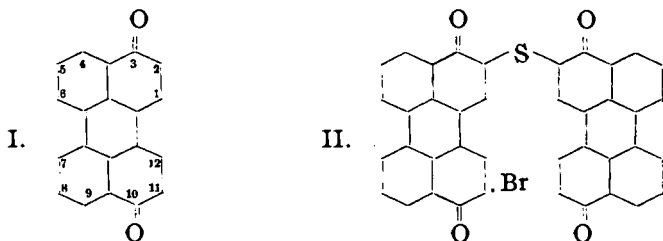
Es schien uns aussichtsvoll, die Reaktion der Einwirkung von Schwefelnatrium auf *o*-dihalogenierte Chinone¹⁾ in die Reihe des Perylens zu übertragen, die in den letzten Jahren durch die Untersuchungen von A. Zinke und seinen Mitarbeitern sehr bekannt geworden ist. Neuerdings hat man Perylen-Abkömmlinge auch in Farbstoff-Synthesen zu verwenden gesucht. Das am leichtesten zugängliche Chinon des Perylens ist das 3.10-Perylenchinon (I)²⁾, das bei der Oxydation von Perylen mit Chromsäure erhalten wird. Da in den bisher veröffentlichten Arbeiten³⁾ keine zahlenmäßigen Angaben über die an Perylen und 3.10-Perylenchinon gewonnenen Ausbeuten gemacht wurden, so teilen wir unsere eigenen Erfahrungen im Versuchsteil mit. Als Ausgangsmaterial für die beabsichtigte Einwirkung von Schwefelnatrium wählten wir das von A. Zinke und E. Unterkreuter durch Einwirkung von Brom auf 3.10-Perylenchinon in Eisessig dargestellte Dibrom-3.10-perylenchinon⁴⁾. Es wurde in größeren Mengen hergestellt und bei Anwendung von kryst. Perylenchinon in einer Ausbeute bis zu 80%, bei Anwendung von rohem Perylenchinon in einer Ausbeute bis 54% erhalten.

¹⁾ K. Brass u. L. Köhler, B. 54, 594 [1921], 55, 2543 [1922]; K. Brass u. K. Heide, B. 57, 104 [1924]; K. Brass u. G. Mosl, B. 59, 1266 [1926].

²⁾ A. Zinke u. E. Unterkreuter, Monatsh. Chem. 40, 407 [1919].

³⁾ A. Zinke u. F. Hansgirk, Monatsh. Chem. 40, 403 [1919]; A. Zinke u. R. Dengg, Monatsh. Chem. 43, 125 [1922]. ⁴⁾ Monatsh. Chem. 40, 405 [1919].

Die Stellung der Bromatome im Dibrom-3.10-perylenchinon ist nicht sicher, sondern man weiß nur, daß sie an zwei der Stellen 1. 2. 11. 12 haften müssen⁶⁾. Nach den bisherigen Erfahrungen über die Einwirkung von Schwefelnatrium auf *o*-dihalogenierte Chinone konnte der Verlauf der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dibrom-3.10-perylenchinon Aufschluß bringen über die Stellung seiner Bromatome. Denn abgesehen von der leichten



Austauschbarkeit der Halogenatome im 2.3-Dihalogen- α -naphthochinon, die auf den lockernden Einfluß der benachbarten Carbonylgruppen zurückzuführen ist, steht fest, daß auch 1.2-ständige sowie 2.3-ständige Halogenatome des Anthrachinons durch Schwefelnatrium unter Ringbildung eliminiert werden. Glückte also die Ringbildung bei der Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dibrom-3.10-perylenchinon, so war die wahrscheinlichste Annahme die, daß die beiden Bromatome die Stellungen 1.2 (11.12) oder die Stellungen 2.11 einnehmen. In ersterem Falle hätte man — trotz der zufolge der Bildungsweise von Dibrom-perylenchinon aus 1.2.11.12-Tetrahydro-tetrabrom-perylenchinon⁶⁾ unwahrscheinlichen Stellung der Bromatome in 1.2 — an diese 1.2-Stellung glauben müssen. Es wäre dann 1.2.1'.2'-Bis-3.10-perylenchinonylen-dithiin entstanden. Im zweiten Fall jedoch würde ein vielgliederiges Ringgebilde, nämlich ein 2.11.2'.11'-Bis-3.10-perylenchinonylen-disulfid, mit einem 14-Ring entstanden sein.

Es war jedoch nicht möglich, durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Dibrom-3.10-perylenchinon unter den verschiedensten Bedingungen (auch bei der Anwendung von Silbersulfid) 2 Mol. Perylenchinon unter Ringbildung zusammenschließen. In allen den zahllosen Versuchen konnte immer nur ein Monobrom-bis-3.10-perylenchinonyl-sulfid (II) erhalten werden. Die Reaktion bleibt also, wie beim β -Naphthochinon⁷⁾, in der Sulfid-Stufe stehen, und außerdem wird ein Bromatom unter Rücksubstitution von Wasserstoff abgespalten.

Nach A. Zinke und H. Kolmayr⁸⁾ bildet sich bei der Einwirkung von Anthranilsäure auf Dibrom-3.10-perylenchinon eine halogen-freie 3.10-Perylenchinon-monoanilino-*o*-carbonsäure, wobei also ebenfalls ein Bromatom (mit Anthranilsäure) nicht reagiert hatte, sondern abgespalten worden war. Daraus wird die Möglichkeit abgeleitet, daß im Dibrom-3.10-perylenchinon die beiden Bromatome die Stellungen 2 u. 12 innehaben.

⁶⁾ Wegen der Bezifferung im Perylenkern siehe Monatsh. Chem. 44, 366 [1923].

⁷⁾ A. Zinke u. H. Schöpfer, Monatsh. Chem. 44, 365 [1923].

⁸⁾ K. Brass u. G. Mosl, loc. cit. ⁹⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 361 [1929].

Sicher ist, daß auch die Bildung des Sulfids (II) auf eine unsymmetrische Stellung der Bromatome zurückgeführt werden könnte. Aber abgesehen davon, daß doch jedenfalls die Stellungen 2 und 11 die reaktionsfähigsten und untereinander gleichwertig sind, kommt noch der eigenartige Umstand hinzu, daß nur in einer Molekülhälfte des Sulfids das Halogen abgespalten wurde. Wird also die symmetrische Stellung 2.11 der Bromatome für die wahrscheinlichere gehalten, so spricht die einseitige Bromabspaltung bei der Einwirkung von Schwefelnatrium nicht dagegen, wenn man annimmt, daß ein primär gebildetes 11.11'-Dibrom-bis-3.10-perylenchinonylsulfid von der Bromabspaltung betroffen wurde, womit auch das Ausbleiben der Ringbildung erklärt ist.

Beschreibung der Versuche.

Perylen.

Wir haben mit einer kleinen Änderung nach A. Zinke und F. Hansgirtg (l. c.) gearbeitet, weil diese Art der Darstellung in kurzer Zeit sehr hohe Ausbeuten ergab. Gingen wir z. B. von 50 g reinem β -Binaphthol⁹⁾ vom Schmp. 219° aus und destillierten mit 50 g Phosphorpentachlorid und 50 g phosphoriger Säure, so erzielten wir Ausbeuten bis 42 g Perylen, d. s. 86% d. Th. Wandten wir auf 1 Tl. β -Binaphthol $\frac{2}{3}$ Tle. Phosphorpentachlorid und $\frac{2}{3}$ Tle. phosphorige Säure an, so blieben die Ausbeuten dieselben, vermieden wurde jedoch das lästige Auftreten von Phosphorwasserstoff bei der Destillation. Das Perylen wurde in diesem Falle auch nicht schmierig und übelriechend erhalten, wie dann, wenn nach der ersteren Vorschrift gearbeitet wurde, sondern hart, fest und fast geruchlos. Aus Benzol prachtvolle, goldgelbe, schillernde Schüppchen vom Schmp. 264–265°. Gingen wir von einem Roh- β -Binaphthol aus, so erzielten wir Roh-Ausbeuten an Perylen bis 72%. Da sich diese Arbeitsweise als sehr vorteilhaft und billig erwies, haben wir das Perylen im folgenden nur so dargestellt.

3.10-Perylenchinon¹⁰⁾.

Wir haben nach den Angaben der Literatur, aber in größerem Maßstabe gearbeitet: 1000 g Chromsäure in 20 l Wasser gelöst und 100 g feinst gepulvertes Perylen unter Rühren eingetragen, 8–10 Stdn. gekocht und dann abfiltriert. Wir erhielten 83 g Perylenchinon (83%), wenn wir von reinem und bis 76 g, wenn wir von Roh-Perylen ausgegangen waren. Das Perylenchinon wird mit heißem Benzol digeriert und aus Nitro-benzol und Pyridin abwechselnd umkrystallisiert. Es zersetzt sich bei 350°.

Dibrom-3.10-perylenchinon¹⁰⁾: Nach den Angaben der Literatur und bei Anwendung von kryst. Perylenchinon erzielten wir eine Ausbeute von 0.8 g, d. s. 80% d. Th. Bei Anwendung von 10 g rohem Perylenchinon erhielten wir 6–7 g rohes Dibrom-perylenchinon, d. s. 65% Ausbeute d. Th. Das Dibrom-perylenchinon wird aus Nitro-benzol umkrystallisiert; es zersetzt sich bei über 400°.

⁹⁾ Die einfachste Darstellungsweise von β -Binaphthol ist die von R. Pummerer, E. Prell und A. Rieche, B. 59, 2166 [1926], welche die Methode von P. Julius, Chem. Indust. 10, 97 [1887], abgeändert haben. Das nötige β -Naphthol wurde uns in dankenswerter Weise vom Verein für chemische u. metallurgische Produktion in Aussig a. E. zur Verfügung gestellt. ¹⁰⁾ A. Zinke u. E. Unterkreuter, loc. cit.

Dibenzoylverbindung des Dibrom-perylen-3.10-hydrochinons: Entsteht durch Benzoylierung der rotvioletten Hydrosulfit-Küpe des Dibrom-perylenchinons. Das Produkt ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, in Nitro-benzol schon in der Kälte. Die Lösungen fluorescieren prachtvoll grün. Aus Eisessig oder Xylol gelbe Kryställchen vom Schmp. 238°. Schwefelsäure löst mit der rotvioletten Farbe des Dibrom-perylenchinons.

0.200 g Sbst.: 0.1350 g Dibrom-perylenchinon, 0.0754 g Benzoesäure.
 $C_{20}H_8O_2Br_2(C_6H_5.CO)_2$. Ber. Dibrom-perylenchinon 67.69, Benzoesäure 37.53.
 Gef. „ „ 67.50, „ 37.71.

Monobrom-bis-3.10-perylenchinonyl-sulfid (II).

1 Mol. (1 g) Dibrom-perylenchinon wird mit 1 Mol. (0.6 g) kryst. Natriumsulfid, das zwischen Filtrierpapier gut getrocknet wurde, in der Reibschale unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol innig verrieben. Nach dem Trocknen (bei 50–60°) bringt man in ein Reagenrohr und das Ganze in den Autoklaven, wie er schon von K. Brass u. K. Heide (loc. cit.) beschrieben wurde. Der Autoklave wird im Bombenofen langsam auf 210° geheizt, bei dieser Temperatur 2 Stdn. belassen, hierauf noch bis auf 240–250° erhitzt. Bei dieser Temperatur bleibt man höchstens 1 Stde. und läßt dann abkühlen. Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt des Reagenrohres eine Zeitlang mit heißem Wasser und filtriert. In dem grün fluoreszierenden Filtrat läßt sich Brom als Bromsilber nachweisen. Es wird nun solange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und kein Brom mehr nachzuweisen ist. Ausbeute an Rohprodukt 85%. Es wird gut mit Ammoniak gewaschen, um die grün fluoreszierende Verunreinigung vollständig wegzubringen. Am besten reinigt man die Verbindung durch Lösen in Pyridin und Umfällen mit Salzsäure.

0.1623 g Sbst.: 0.0451 g AgBr, 0.0561 g BaSO₄.
 $C_{40}H_{17}O_4BrS$. Ber. Br 11.88, S 4.90. Gef. Br 11.76, S 4.77.

Die dunkelrotviolette Substanz ist in allen niedrig siedenden Lösungsmitteln nahezu unlöslich. In Nitro-benzol ist sie mit rotvioletter, in Anilin mit weinroter Farbe löslich, krystallisiert aber weder aus Nitro-benzol, noch aus Anilin, noch aus Pyridin. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung unverändert mit violettroter Farbe, ähnlich wie Dibrom-perylenchinon. Mit Natriumhydrosulfit oder Schwefelnatrium erhält man eine rotviolette Küpe. Aus der Schwefelnatrium-Küpe wird Baumwollgarn braungelb gefärbt.

Tetrabenzoylverbindung des Monobrom-bis-3.10-perylenhydrochinonyl-sulfids: Benzoylierung der Hydrosulfit-Küpe des Monobrom-bis-3.10-chinonyl-sulfids gibt die Verbindung, die in Benzol, Toluol und Xylol mit gelboranger Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist. In Eisessig löst sie sich in der Wärme mit gelber, in Nitro-benzol und Anilin mit weinroter Farbe schon in der Kälte. Konz. Schwefelsäure löst mit blautichiger, karmoisinroter Farbe unter Verseifung. Aus Eisessig gelbe, kantige Kryställchen, die bei 240° unter Dunkelfärbung zu sintern beginnen und bis 300° nicht geschmolzen sind.

0.300 g Sbst.: 0.1847 g Monobrom-bis-3.10-perylenchinonyl-sulfid, 0.1339 g Benzoesäure.

$C_{68}H_{37}O_8BrS$ (Tetrabenzoyl-Verbindung). Ber. Monobrom-bis-3.10-perylenchinon-sulfid 61.57, Benzoesäure 44.64. — Gef. Monobrom-bis-3.10-perylenchinon-sulfid 61.64, Benzoesäure 44.67.

0.1513 g Sbst.: 0.026 g AgBr. — $C_{68}H_{37}O_8BrS$. Ber. Br 7.52. Gef. Br 7.31.