

Über einige neue Derivate des Perylens

Von

Alois Zinke und Erna Unterkreuter

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1919)

Perylenderivate mit bekannter Stellung der Substituenten haben Weitzenböck und Seer¹ aus Abkömmlingen des 1,1'-Dinaphthyl aufgebaut. Bartsch² hat auf Veranlassung Weitzenböck's die Einwirkung von Salpetersäure, Brom und Oxydationsmitteln auf den Kohlenwasserstoff untersucht.

Wir haben zunächst das Perylen der Einwirkung von Reduktionsmitteln unterworfen. Wie wir fanden, wirkt Natriumamalgam in alkoholischer Lösung nicht ein, Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) reduziert erst bei einer Temperatur von 200 bis 210°. Aus dem Reaktionsprodukte konnte ein

Perylenhexahydrid $C_{20}H_{18}$

in reiner Form gewonnen werden.

1 g Perylen wurde mit 5 cm³ Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 1 g rotem Phosphor im Einschmelzrohr 10 Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde herausgespült, abfiltriert und der Rückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz zunächst je einmal aus Essigsäure und aus Alkohol durch Verdünnen

¹ B., 46, 1994 (1913).

² A. v. Bartsch, »Zur Kenntnis des Perylens«. Dissertation. Graz, 1912.

mit Wasser in der Siedehitze und Stehenlassen umkrystallisiert. Dann wurde sie in Petroläther (Fraktion 65 bis 85°) gelöst und die filtrierte Lösung, die kaum merklich bläulich fluoreszierte, in einer flachen Schale offen stehen gelassen. Beim teilweisen Eindunsten schied sich das Hydrür in schönen, fast farblosen rhomboedrischen Blättchen ab, die konstant bei 183 bis 184° (unkorr.) schmolzen.

Das Perylenhexahydrür ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. Beim längeren Aufbewahren, besonders im Lichte, färbt es sich gelblich. Sehr vorsichtig erhitzt, scheint es unzersetzt sublimierbar zu sein. Destilliert man es über einen erhitzten Asbestpfropf, so erhält man Perylen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich bei schwachem Erwärmen mit roter Farbe auf.

3·833 *mg* Substanz gaben 13·01 *mg* CO₂ und 2·40 *mg* H₂O.

3·857 *mg* Substanz gaben 13·11 *mg* CO₂ und 2·43 *mg* H₂O.

Ber. C₂₀H₁₈: C 92·97, H 7·03.

Gef. C 92·57, 92·70, H 7·01, 7·05.

Trinitroperylene C₂₀H₉(NO₂)₃..

Wie Bartsch gezeigt hat, entsteht durch gelinde Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Perylen ein Mono- und ein Dinitroperylene. Wir haben durch stärkere Einwirkung ein Tri- und ein Tetranitroperylene dargestellt.

1 *g* fein gepulvertes Perylen wurde mit 15 *cm*³ verdünnter Salpetersäure (*d* = 1·10) im Rohr während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der dunkelrot gefärbte Nitrokörper wurde abgesaugt und nach dem Trocknen bei 110° aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die in Nadeln krystallisierte Substanz löst sich gut in heißem Nitrobenzol und Anilin, weniger gut in heißem Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Nitrokörper bei schwachem Erwärmen mit violetter Farbe auf. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich die Substanz bei ungefähr 365° unter Gasentwicklung.

0·1795 g Substanz gaben 17·4 cm^3 N bei 731 mm Druck und 25°.

Ber. $C_{20}H_9N_3O_6$ N 10·86.

Gef. N 10·70.

Tetranitroperylene $C_{20}H_8(NO_2)_4$.

1 g fein gepulvertes Perylen wurde in 70 cm^3 konzentrierter Salpetersäure ($d = 1·4$) suspendiert und in einem Kölbchen mit aufgeschliffenem Kühler eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Das ziegelrote, krystallisierte Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln unlöslich, gut löslich in heißem Nitrobenzol und Anilin. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in Form von dunkelziegelroten Blättchen, die von warmer Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst werden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz oberhalb 300° dunkler, weshalb ein scharfer Schmelzpunkt nicht beobachtet werden konnte.

0·1296 g Substanz gaben 15·3 cm^3 N bei 732 mm Druck und 25°.

Ber. $C_{20}H_8N_4O_8$ N 12·97.

Gef. N 13·03.

Perylenchinon $C_{20}H_{10}O_2$.

Das schon von Bartsch¹ dargestellte Perylenchinon wurde von Hansgirt² durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes in feiner Verteilung in Tetrachlorkohlenstoff mit Chromsäurelösung gewonnen. Wie wir gefunden haben, verläuft die Oxydation sehr glatt, wenn man Perylen direkt mit wässriger Chromsäurelösung kocht.

1 g feinst gepulvertes Perylen wurde mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in 200 cm^3 Wasser 6 Stunden lang unter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht. Das abgesaugte, gut mit Wasser gewaschene und bei 110° getrocknete Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von unangegriffenem Perylen mit Benzol extrahiert. Zur weiteren Reinigung wurde das Chinon dann abwechselnd aus Nitro-

¹ A. a. O.

² Privatmitteilung.

benzol und Pyridin umkrystallisiert. Die in schönen gelben Nadeln erhaltene Substanz weist keinen scharfen Schmelzpunkt auf, sondern färbt sich beim Erhitzen auf über 350° dunkler und zersetzt sich allmählich.

Das Perylenchinon löst sich in der Siedehitze in Eisessig, Xylol, Nitrobenzol, Anilin, Pyridin und Chinolin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit blutroter Farbe und intensiver Fluoreszenz auf. Die Küpe ist kirschrot, die Anfärbung auf Baumwolle karminrot; beim Verhängen an der Luft erhält man ein lichtiges Gelb.

0·1034 g Substanz gaben 0·3223 g CO_2 und 0·0317 g H_2O .

Ber. $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ C 85·08, H 3·57.

Gef. C 85·01, H 3·43.

Dibenzoylperylenehydrochinon $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\cdot(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$

wurde nach dem Verfahren von Scholl und Mansfeld¹ aus der Küpe des Perylenchinons gewonnen. Die Verbindung löst sich gut in heißem Benzol und Toluol und krystallisiert aus diesen Lösungen beim Erkalten in gelben Nadelbüscheln aus. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 295 bis 296° (unkorr.). Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlichgelb.

4·315 mg Substanz gaben 13·10 mg CO_2 und 1·59 mg H_2O .

Ber. $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_4$ C 82·90, H 4·09.

Gef. C 82·80, H 4·12.

Dibromperylenechinon. $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$.

1 g Perylenchinon wurde in 250 cm^3 Eisessig gelöst, zur kochenden Lösung ein kleiner Überschuß an Brom zugefügt und die Mischung eine Stunde lang im Sieden erhalten. Schon nach kurzem Erhitzen begann unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung die Abscheidung des Bromderivates in roten Nadeln. Nach Beendigung der Reaktion wurde heiß filtriert und das erhaltene Produkt zur Reinigung aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Verbindung löst sich

¹ B., 43, 1744 (1910).

in heißem Nitrobenzol, Anilin, Chinolin und Pyridin und kristallisiert aus diesen Lösungen beim Erkalten je nach der Konzentration in Nadeln oder Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtvoller violettroter Farbe auf. Die Küpe ist violettrot, die Anfärbung ebenso, beim Verhängen an der Luft erhält man ein schönes Orangegeß. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich die Substanz allmählich dunkler und zersetzt sich bei ungefäh 412°

0·1026 g Substanz gaben 0·0880 g AgBr.

Ber. $C_{20}H_8O_2Br_2$ Br 36·34.

Gef. Br 36·50.

Mononitroperylenechinon $C_{20}H_9O_2 \cdot NO_2$.

Eine Lösung von 1 g Perylenchinon in 300 cm^3 Eisessig wurde mit 100 cm^3 konzentrierter Salpetersäure ($d = 1\cdot40$) eine halbe Stunde lang gekocht. Nach kurzem Kochen schied sich der Nitrokörper in roten Nadeln aus. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der in braunroten Nadeln kristallisierte Nitrokörper, der ebenfalls keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist, ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln unlöslich. Die Küpe ist blauviolett, Baumwolle wird violett gefärbt. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot.

5·174 mg Substanz gaben 0·183 cm^3 N bei 738 mm Druck und 19°.

Ber. $C_{20}H_9NO_4$ N 4·28.

Gef. N 4·02.

Kocht man das Mononitroperylenechinon längere Zeit mit Anilin, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, aus der sich beim Erkalten eine neue Verbindung in dunkelgrünen Nadelchen abscheidet. Die Substanz, deren Zusammensetzung wir noch nicht festgestellt haben, gibt eine blauviolette Küpe und färbt Baumwolle blaugrün.

Bromierung des Mononitroperylenechinons.

0·2 g feingepulvertes Mononitroperylenechinon in 25 cm^3 Eisessig wurden mit der für den Eintritt von 2 Atomen berechneten Menge Brom zum Sieden erhitzt. Der Nitrokörper färbt sich lichter und verwandelt sich

in rote Nadeln. Nach zweistündigem Kochen wurde heiß filtriert und der Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Verbindung ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln unlöslich. Die Küpe ist violett, Baumwolle wird braun gefärbt. Wie die Analyse zeigt, ist nur ein Bromatom eingetreten. Die Verbindung ist jedoch durch eine Spur eines höher bromierten Produktes verunreinigt, die selbst durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht entfernt werden konnte. Da bei der Bromierung des Perylenchinons ein Dibromderivat entsteht, in das Moronitroperylenchinon unter denselben Bedingungen aber nur ein Bromatom eintritt, kann man annehmen, daß die Nitrogruppe eine der Stellen besetzt hält, die die Bromatome im Dibromperylenchinon einnehmen.

4·272 mg Substanz gaben 9·115 mg CO₂ und 0·73 mg H₂O.

Ber. C₂₀H₈·Br·O₂·NO₂ C 59·10, H 1·99.

Gef. C 58·20, H 1·91.

Herrn Dr. Hans Lieb danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen bestens.
