

# Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

## IV. Mitteilung<sup>1</sup>

Von

Alois Zinke und Hermann Schöpfer

(Mitarbeitet von Gustav Müller, Richard Sabathy, Manfred  
Schneider und Wolfgang Spitzzy)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1923)

Durch Oxydation des Perylens mit Chromsäure entsteht ein Perylenchinon<sup>2</sup> von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{10}O_2$ , dessen Konstitution bisher unbekannt war. Vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse von Versuchen, durch die die Konstitution des Perylenchinons erwiesen erscheint.

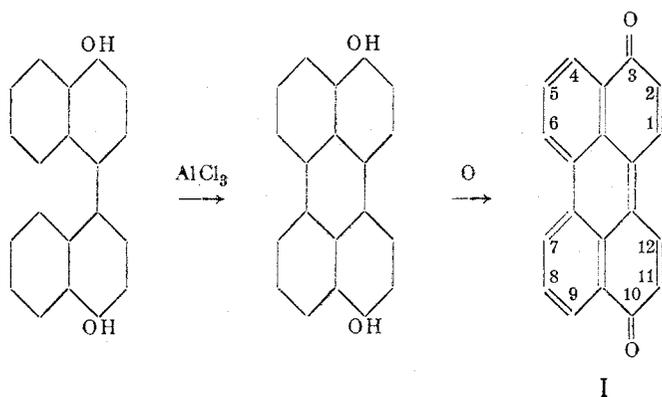
Bei der Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 4, 4'-Dioxy-1, 1'-dinaphtyl oder die Alkyläther dieser Substanz entsteht in geringer Menge ein in Lauge lösliches Produkt. Die rote Farbe der alkalischen Lösung ist gegen Sauerstoff sehr unbeständig und verschwindet beim Schütteln mit Luft, wobei sich braungelbe Flocken abscheiden. Ein Zusatz von Natriumhydrosulfit ruft die rote Lösung wieder hervor. Der durch Einblasen von Luft abgeschiedene Körper kann durch häufiges Umfällen aus Eisessig, schließlich durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol in geringer Ausbeute in feinen gelben Nadelchen erhalten werden, die alle Eigenschaften des oben erwähnten Perylenchinons aufweisen. Zur weiteren Identifizierung wurde die so erhaltene Verbindung in der Küpe benzoiliert und die auf diesem Wege gewonnene Benzoylverbindung aus siedendem Toluol umkrystallisiert. Die in feinen gelben Nadelbüscheln abgeschiedene Substanz erwies sich durch

---

<sup>1</sup> I. bis III. Mitteilung: M., 40, 403, 405 (1919); 43, 125 (1922).

<sup>2</sup> Zinke und Unterkreuter, M., 40, 407 (1919).

Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Dibenzoylperylenhydrochinon.<sup>1</sup> Der Reaktionsverlauf der Verbackung des  $\alpha$ -Dinaphtols mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ist demnach folgender:



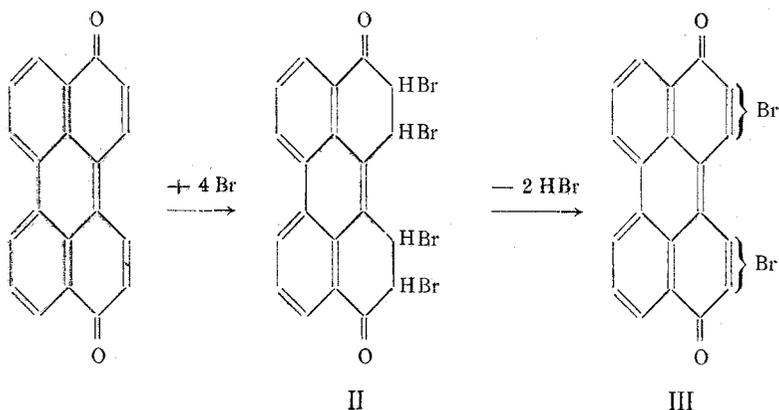
Das Perylenchinon ist anzusprechen als ein Perylen-3, 10-chinon (I). Durch seine Struktur erscheint das Perylenchinon nahe verwandt dem  $\alpha$ -Naphtochinon. Mit dieser Anschauung im Einklange stehen die Produkte, die bei der Einwirkung von Halogenen auf Perylenchinon erhalten werden. Der Verlauf dieser Reaktionen bringt eine weitere Stütze für die Richtigkeit der angegebenen Formel.

Über die Bromierung von Perylenchinon in siedendem Eisessig, bei der sich ein Dibromperylenchinon bildet, wurde schon früher berichtet.<sup>2</sup> Wir haben nun festgestellt, daß man bei vorsichtiger Bromierung zunächst ein Additionsprodukt erhält, dem die Struktur eines 1, 2, 11, 12-Tetrahydrotetrabromperylenchinon (II) zukommt. Die neue Substanz spaltet sehr leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung des früher erwähnten Dibromperylenchinon (III), kann aber durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Eisessig, in dem es leichter löslich ist als das Dibromderivat, gereinigt werden.

Bedeutend beständiger ist das entsprechende Chlorderivat, das sich beim Chlorieren des Perylenchinons in Nitrobenzol bildet. Es ist eine ziemlich beständige Verbindung, die erst beim Kochen mit basischen Lösungsmitteln wie Anilin, Pyridin oder beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zwei Moleküle Chlorwasserstoff verliert und in ein Dichlorperylenchinon übergeht. Auch hier scheint das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehende Produkt ein-

<sup>1</sup> Zinke und Unterkreuter, M., 40, 408 (1919). Die Versuche zur Isolierung des Dibenzoylperylenhydrochinons aus den Verbackungsprodukten des  $\alpha$ -Dinaphtols wurden von Herrn Dr. Benedetti-Pichler mit Hilfe von mikropräparativen Methoden (M., 43, 129 [1922]) im Institute des Herrn Prof. Emich nachgeprüft. Das Ergebnis stimmte mit den von uns erhaltenen Resultaten überein. Für seine mühevollen Arbeit danke ich Herrn Benedetti-Pichler wärmstens.

heitlich zu sein, obwohl die Formel die Bildung dreier isomerer Dihalogenderivate zuläßt. Die Halogene dieser Verbindungen müssen demnach an je zwei der Stellen 1, 2, 11 oder 12 sitzen.



Anhangsweise sind noch einige weitere Derivate des Perylenchinons beschrieben. Durch kurze Nitrierung des Perylenchinons entsteht ein Mononitroderivat.<sup>1</sup> Neuere Versuche haben ergeben, daß eine längere Reaktionsdauer zur Bildung eines Dinitroperylenechinons führt. Durch Reduktion der Nitroderivate in der Kùpe entstehen die entsprechenden Aminoverbindungen, die wir weiter durch Acylderivate charakterisiert haben. Kochen mit Anilin führt die Nitroderivate in Anilide über.

## Experimenteller Teil.

### 1, 2, 11, 12-Tetrahydro-tetrabromperylenechinon (II).

Fein gepulvertes Perylenchinon wurde in einer mit Eis-Kochsalzgemisch gekùhlten Glasschale mit Brom übergossen und das Ganze in einem geschlossenen Exsikkator eine Stunde lang stehen gelassen. Dann wurde der größte Teil des Broms durch einen Luftstrom verjagt und schließlich das Reaktionsprodukt mit eisgekùhltem Alkohol verrieben und abgesaugt. Der gut mit Alkohol und Äther gewaschene Rückstand wurde zur Reinigung kurze Zeit mit Eisessig aufgekocht und die Lösung heiß filtriert. Eventuell schon gebildetes Dibromperylenechinon bleibt ungelöst. Die heiÙe Lösung scheidet häufig zunächst noch eine geringe Menge Dibromperylenechinon ab (orangerote Nadeln), die man durch Filtrieren entfernt. Bei längerem Stehen an einem kùhlen Ort fällt das Tetrahydro-tetrabromperylenechinon in feinen hellgelben Nadeln aus. Nach

<sup>1</sup> Zinke und Unterkreuter, a. a. O.

dem Absaugen wäscht man mit Äther und trocknet im Exsikkator über Paraffin. Das Produkt färbt sich bald dunkler, muß deshalb rasch zur Analyse gebracht werden.

14·16 mg gaben 21·37 mg CO<sub>2</sub> und 2·15 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: C 39·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 1·67<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef. C 39·91<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 1·65<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Durch vorsichtige kurze Bromierung einer siedenden Lösung von einem Teil Perylenchinon in 300 Teilen Eisessig bildet sich ebenfalls zunächst das Additionsprodukt, das beim Abkühlen der eventuell mit wenig Wasser verdünnten Lösung in Krystallen ausfällt. Durch längeres Kochen scheidet sich schon in der Siedehitze das orangerote Dibromderivat ab.

### 1, 2, 11, 12-Tetrahydrotetrachlorperylenchinon.

In eine Suspension von 1 g fein gepulvertem Perylenchinon in 30 cm<sup>3</sup> getrocknetem Nitrobenzol wurde unter Erhitzen am Wasserbade ein Chlorstrom eingeleitet. Das Perylenchinon geht allmählich in Lösung. Nach zweistündigem Einleiten wurde mit tiefsiedendem Ligroin versetzt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Das abgesaugte und mit Alkohol gewaschene Produkt wird am zweckmäßigsten aus einem Gemisch von fünf Teilen Eisessig und einem Teil Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält hellgelbe Nadeln, die beim Erhitzen auf zirka 265° Chlorwasserstoff abspalten und in das orangefarbene Dichlorperylenchinon übergehen.

12·80 mg gaben 26·50 mg CO<sub>2</sub> und 3·55 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: C 56·82<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 2·38<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef. C 56·48<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 3·10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Dichlorperylenchinon

wird am zweckmäßigsten durch Umkrystallisieren der Tetrachlorverbindung aus Anilin oder durch Erhitzen mit Pyridin gewonnen. Die Substanz bildet orangegelbe Nadeln, die in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich sind. In den tiefer siedenden Mitteln ist das Produkt fast unlöslich, ziemlich leicht löst es sich in siedendem Anilin und Nitrobenzol. Die Küpe ist kirschrot, Baumwolle wird rein gelb gefärbt.

15·70 mg Substanz gaben 39·1 mg CO<sub>2</sub> und 3·24 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 68·37<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 2·30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;

gef. C 68·31<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 2·31<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Mono- und Dinitroperylenchinon.

Ein Teil Perylenchinon wird mit 300 Teilen Eisessig und 100 Teilen konzentrierter Salpetersäure ( $d = 1·40$ ) zum Sieden

erhitzt. Es tritt zunächst Lösung ein, nach zirka fünf Minuten langem Kochen scheidet sich der hellrot gefärbte Mononitrokörper in feinen Nadelchen ab.

Bei weiterem Kochen färbt sich das abgeschiedene Produkt dunkler und nach etwa einstündigem Sieden ist die Bildung des Dinitrokörpers beendet.

Mono- und Dinitroperylenechinon sind in den tiefer siedenden Mitteln unlöslich, aus Nitrobenzol krystallisieren sie in Nadeln.

Die Mononitroverbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure violettrot, küpt violett und färbt Baumwolle violettstichiggrau. Dinitroperylenechinon gibt in konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösungsfarbe, küpt blauviolett und färbt Baumwolle stumpf violett an.

Analysen:

Mononitrokörper. 4·487 mg gaben 0·175 cm<sup>3</sup> N;  $b = 733$  mm,  $t = 23^\circ$ .

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>: N 4·280/0; gef. N 4·260/0.

Dinitroverbindung. 5·115 mg gaben 0·345 cm<sup>3</sup> N;  $b = 734$  mm,  $t = 25^\circ$ .

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: N 7·530/0; gef. N 7·360/0.

### Monoaminoperylenechinon.

Man suspendiert das fein gepulverte Mononitroperylenechinon in 5prozentiger Natronlauge, fügt Natriumhydrosulfit hinzu, erhitzt zum Kochen und gibt Küpensalz nach, bis das gesamte Nitroderivat in Lösung gegangen ist. Durch Einleiten eines kräftigen Luftstromes scheidet man das Amin ab. Die dunkle Färbung und grünliche Fluoreszenz der alkalischen Mutterlauge ist auf die Bildung von Oxyverbindungen zurückzuführen. Das rohe Amin bildet ein dunkles Pulver, das aus siedendem Anilin in metallischglänzenden Nadeln krystallisiert.

0·1131 g gaben 5·39 cm<sup>3</sup> N;  $b = 735$  mm,  $t = 24^\circ$ .

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>: N 4·720/0; gef. N 5·27.

### Dianilidoperylenechinon.

0·7 g reines Dinitroperylenechinon wurden mit 10 g frisch destilliertem Anilin eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Es bildet sich eine tiefgrüne Lösung, aus der sich beim Erkalten das Anilid in dunklen Nadelchen abscheidet. Die neue Verbindung ist in den tiefer siedenden Mitteln unlöslich, in siedendem Anilin und Nitrobenzol löslich, schwer löslich mit grüner Farbe in siedendem Eisessig. Aus Anilin krystallisiert sie in prachtvollen metallisch glänzenden Nadeln. Die Lösungsfarbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün.

5·45 mg gaben 0·285 cm<sup>3</sup> N;  $b = 735$  mm,  $t = 20^\circ$ .

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·(NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: N 6·040/0; gef. N 5·900/0.

### Diaminoperylenchinon.

Die Darstellung des Diaminoperylenchinons erfolgt analog der Reduktion des Mononitroperylenchinons. Die Diaminoverbindung krystallisiert aus Anilin in prachtvollen metallischglänzenden Nadeln von violetterm Strich. In Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit roter Farbe auf, tropfenweiser Wasserzusatz bewirkt zunächst eine gelbbraune Trübung und über Grün erfolgt die Abscheidung des freien, violett gefärbten Amins. In konzentrierter Salzsäure ist das Amin mit gelber Farbe löslich.

4·115 mg gaben 11·665 mg CO<sub>2</sub> und 1·38 mg H<sub>2</sub>O.  
 4·090 mg » 11·590 mg CO<sub>2</sub> » 1·445 mg H<sub>2</sub>O.  
 4·475 mg » 0·382 cm<sup>3</sup> N; *b* = 734 mm, *t* = 19°.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 76·90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 3·88<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, N 8·98<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;  
 gef. C 76·78<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 77·50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 3·73<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; 3·96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, N 9·63<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### Diazetyldiaminoperylenchinon.

2·5 g fein gepulvertes Diaminoperylenchinon wird mit einem Gemisch von 100 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol und 30 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid im Ölbad unter Rückfluß eine halbe Stunde lang auf 170° erhitzt. Schon während des Erhitzens scheidet sich die Azetylverbindung in prachtvollen bronzeglänzenden Blättchen ab. Nach dem Absaugen wäscht man mit Nitrobenzol und Alkohol. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. In den tiefer siedenden Mitteln ist sie unlöslich, löslich in siedendem Nitrobenzol und Anilin.

4·370 mg gaben 11·755 mg CO<sub>2</sub> und 1·645 mg H<sub>2</sub>O.  
 5·739 mg » 0·395 cm<sup>3</sup> N; *b* = 734 mm, *t* = 23°.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: C 72·72<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 4·07<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, N 7·07<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;  
 gef. C 73·35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 4·21<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, N 7·66<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### Dibenzoyldiaminoperylenchinon.

2·5 g gepulvertes Diaminoperylenchinon wird mit 50 cm Nitrobenzol und 10 cm Benzoylchlorid eine Stunde auf 180 bis 190° erhitzt. Aus der braungelben Lösung scheidet sich beim Abkühlen die Benzoylverbindung in braunroten Nadelchen aus. Die Lösungsfarbe dieser Substanz in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot. In den tiefer siedenden Mitteln ist die Substanz schwer löslich, in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Eisessig löst sie sich mit roter Farbe auf. Aus Nitrobenzol krystallisiert sie in Nadeln.