

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

V. Mitteilung

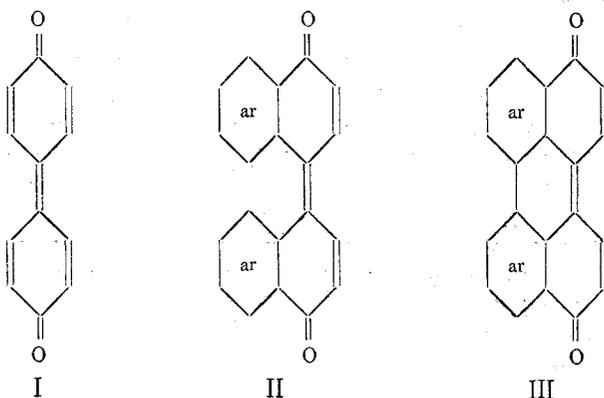
Von

Alois Zinke und Alfred Pongratz

Aus dem organisch-chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule
Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1923)

Durch die schöne Untersuchung von Scholl und Tänzer über Amphi-Isopyranthron¹ wurden wir angeregt, auch das Perylenchinon hinsichtlich seiner chinoiden Eigenschaften zu studieren. In der vorhergehenden Mitteilung² hat der eine von uns im Vereine mit Schöpfer, den Nachweis erbracht, daß das Perylenchinon seiner Struktur nach einem Perylen-3, 10-Chinon (III)



entspricht. Es wurde auf die nahe Verwandtschaft mit α -Naphthochinon hingewiesen. Dieser Anschauung ist noch hinzuzufügen, daß das Perylenchinon ein typisches Zweikernchinon ist und sich genetisch auch vom Diphenonchinon (I) ableiten läßt. Als verbindendes Glied käme das 1,1'-Dinaphto-4,4'-Chinon (II) in Betracht.

¹ A., 433, 163 (1923).

² M., 1923.

Das Diphenochinon wurde von Willstätter und Kalb¹ isoliert und hinsichtlich seiner chinoiden Eigenschaften auch näher untersucht. Es erwies sich als unbeständiger wie das p-Benzochinon und nähert sich dem o-Benzochinon. Es war von vorneherein zu erwarten, daß das Perylenchinon, in dem zwei Aethylenbindungen aromatischen Kernen angehören, eine ziemlich beständige Verbindung vorstellen muß.

Unsere Versuche haben ergeben, daß es seinen chinoiden Eigenschaften nach ungefähr zwischen dem α -Naphtochinon und Anthrachinon zu stehen kommt. Mit den von Willstätter² angegebenen Chinonreagenzien liefert es keine typischen Reaktionen. Es scheidet in nitrobenzolischer Lösung beim Schütteln mit wässriger Jodwasserstoffsäure kein Jod ab, reagiert in alkoholischer Lösung nicht mit Guajacharz und Hämatoxylin. Durch Phenylhydrazin und Hydroxylamin wird es bei höherer Temperatur zwar anscheinend reduziert, jedoch konnte ein Hydrazon, beziehungsweise ein Oxim nicht isoliert werden. Durch wässrige schwefelige Säure wird es nicht angegriffen, wohl aber tritt Reduktion mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung ein.

Ein anderes Verhalten zeigt sich gegenüber Jodwasserstoffsäure in essigsaurer Lösung. Diese letztgenannten Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß wir Perylenchinon in Eisessig lösten und Kaliumjodid eintrugen. Hierbei konnten wir folgendes feststellen: Beim Eintragen von Kaliumjodid in eine kalte Lösung von Perylenchinon in Eisessig kann man schon nach einigen Minuten freies Jod nachweisen. Die Lösung beginnt stark grün zu fluoreszieren, nach längerem Stehen scheiden sich violett-braune Nadelchen ab, die sich als Perylenchinhydrone erwiesen.

Analoge Versuche mit p-Benzochinon, α -Naphtochinon und Anthrachinon zeigten, daß p-Benzochinon fast augenblicklich Jod abscheidet, α -Naphtochinon nach einigen Sekunden, während bei Anthrachinon erst nach 30 bis 45 Minuten freies Jod nachgewiesen werden konnte. Zum letzten Ergebnis ist zu bemerken, daß nach dieser Zeit auch ein blinder Versuch die Anwesenheit von freiem Jod ergab. Die Versuche wurden mit reinstem Eisessig von Kahlbaum durchgeführt.

Für die Bildung des Chinhydrone in größeren Mengen ist es zweckmäßig, in der Hitze zu arbeiten. Nähere Daten sind im experimentellen Teil zu finden.

Nimmt man den Versuch in wasserfreiem Eisessig in der Siedehitze unter Hinzufügen von rotem Phosphor vor, so erhält man eine hellgrün fluoreszierende Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe Blättchen von manchmal goldbraunem Stiche abscheiden. Diese Verbindung ist in Lauge schon in der Kälte mit

¹ B., 38, 1232 (1905).

² R. Willstätter und J. Parnas, B., 40, 1406 (1907).

schön roter Farbe löslich, die alkalische Lösung, die der Küpe des Perylenchinons entspricht, ist sehr luftempfindlich. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung entspricht dem Perylenhydrochinon, was auch durch die Eigenschaften des Dibenzoylderivates, die mit jenen des von Zinke und Unterkreuter¹ aus der Küpe des Perylenchinons erhaltenen Dibenzoylperylenehydrochinons übereinstimmen, begründet ist. Das Perylenhydrochinon kann auch durch Reduktion des Perylenchinons in Eisessig mit Zinkstaub erhalten werden.

Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Perylenchinon in Eisessig und Perylenhydrochinon in Aethylalkohol, entsteht augenblicklich das oben geschilderte Chinhydron. Es scheidet sich auch in diesem Falle in den charakteristischen langen violettbraunen Nadeln ab. Das Chinhydron löst sich in siedendem Nitrobenzol, krystallisiert beim Abkühlen aber nur zum Teil unverändert aus. Neben den spießförmigen dunklen Nadelchen des Chinhydrons, finden sich in der abgekühlten nitrobenzolisches Lösung auch die hellgelben haarförmigen Nadeln des Perylenchinons.

Experimentelles.

Perylenchinhydron.

1. Aus Perylenchinon. 0·5 g Perylenchinon werden am Rückflußkühler mit 200 cm^3 Eisessig aufgeköcht, die Lösung heiß filtriert (von eventuell Ungelöstem) und das klare Filtrat in der Hitze mit 2 g festem Kaliumjodid unter Schütteln versetzt. Die Lösung färbt sich dunkler, beginnt grünlich zu fluoreszieren und schon nach wenigen Sekunden ist die Ausscheidung des Chinhydrons beendet. Die neue Verbindung ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln unlöslich, gut löslich in siedenden Nitrobenzol. Da die Verbindung aber hierbei, wie schon erwähnt, zum Teil in ihre Komponenten zerfällt, die sich weiterhin zu Perylenchinon oxydieren, eignet sich auch Nitrobenzol nicht zum Umkrystallisieren. Ebenfalls unlöslich ist das Chinhydron in Lauge. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es zunächst mit braunroter Farbe aufgenommen, die aber beim Erwärmen in hellrot umschlägt, welche Farbe der Lösungsfarbe des Perylenchinons entspricht.

4·348 mg Substanz gaben 13·550 mg CO_2 und 1·710 mg H_2O .

Ber für $C_{40}H_{20}O_4$: C 84·78%, H 3·92%;

gef. C 84·99%, H 4·40%.

2. Aus den Komponenten. 0·0196 g (1 Mol) Perylenhydrochinon (Darstellung siehe unten) wurden in 75 cm^3 siedenden Alkohol gelöst. Zur alkoholischen Lösung wurde dann eine Lösung von 0·0194 g (1 Mol) Perylenchinon in Eisessig hinzugefügt. Fast augenblicklich scheidet sich das Chinhydron in einheitlichen spießigen violettbraunen Nadeln ab. Die Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung stimmen mit denen, der auf dem früheren Wege erhaltenen überein.

¹ M., 40, 408, (1919).

Perylenhydrochinon.

1. Aus Perylenchinon in Eisessig mit Kaliumjodid und rotem Phosphor. 0.5 g Perylenchinon wurden in 400 cm^3 wasserfreiem Eisessig gelöst und unter Hinzufügen von 5 g Kaliumjodid und 2 g rotem Phosphor, eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen der heißen filtrierten Lösung scheidet sich das Perylenhydrochinon in Blättchen ab, die oft zu Büscheln verwachsen sind. Perylenhydrochinon ist in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol leicht löslich. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelbgrün. In Äther ist die Verbindung unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit roter Farbe aufgelöst. Wegen der Empfindlichkeit gegen Sauerstoff (die alkoholische Lösung scheidet beim Stehen an der Luft nach kurzer Zeit Chinhydron ab) ist ein Umkrystallisieren schwer durchführbar.

4.559 mg Substanz gaben 14.130 mg CO_2 und 2.040 mg H_2O .

Ber. für $C_{20}H_{12}O_2$: C 84.48 %, H 4.26 %;

gef. C 84.53 %, H 5.00 %.

2. In Eisessig mit Zn-Staub. 0.5 g Perylenchinon werden mit 5 g Zn-Staub und 100 cm^3 Eisessig bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie früher.

Dibenzoylperylenehydrochinon.

Perylenhydrochinon wird mit überschüssigem Benzoylchlorid überschichtet, dann mit 10%iger wässriger Natronlauge bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches geschüttelt. Das ausgefallene Benzoylderivat krystallisiert aus Toluol in feinen Nadelchen, die bei 295 bis 296° schmelzen. Auch der Mischschmelzpunkt mit dem von Zinke und Unterkreuter¹ hergestellten Dibenzoylhydrochinon liegt bei derselben Temperatur.

¹ a. a. O.