

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

VI. Mitteilung

Von

Alois Zinke und Franz Hanselmayer

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz und dem organisch-chemisch-technologischen Institut der Technischen Hochschule Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1924)

In einer früheren Mitteilung haben A. Zinke und R. Dengg¹ eine Synthese des Perylens über das 1,12-Dioxyperylen beschrieben. Das Zwischenprodukt dieser Synthese konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Es wurde als ein grünliches Pulver beschrieben, das sich in Alkalien mit intensiv grüner Fluoreszenz löst, jedoch haben wir damals schon die Vermutung ausgesprochen, daß das reine 1,12-Dioxyperylen gelb gefärbt sein müßte. Die weitere Untersuchung gestaltete sich sehr schwierig, da das Dioxyperylen allen Krystallisationsversuchen einen hartnäckigen Widerstand entgegen setzte. Es ist uns nun aber gelungen, dasselbe über das 1,12-Perylenchinon krystallisiert (in Form gelber Blättchen) zu erhalten.

Wie wir schon seinerzeit mitgeteilt haben, läßt sich durch Einblasen von Luft in die alkalische Lösung des Dioxyperylens ein braun gefärbter Körper abscheiden. Wir haben dieses Oxydationsprodukt nun näher untersucht. Es läßt sich in kleinen Mengen aus verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Chloroform, Aceton) zwar krystallisiert erhalten, jedoch ist eine völlige Reinigung auch auf diesem Wege nicht zu erreichen. Hingegen gelingt es sehr leicht, die Verbindung in schönen rotbraunen spießigen Nadeln zu gewinnen, wenn man das durch Luft aus der alkalischen Lösung des Dioxyperylens abgeschiedene Produkt in Benzol suspendiert und einige Zeit mit Bleisuperoxyd unter Rückfluß kocht. Beim Erkalten der eingeengten filtrierten benzolischen Lösung krystallisiert das Oxydationsprodukt aus. Aus der Analyse und dem chemischen Verhalten ergibt sich, daß die so gewonnene Verbindung, das dem 1,12-Dioxyperylen (II) entsprechende Perylen-1,12-Chinon (III) ist.

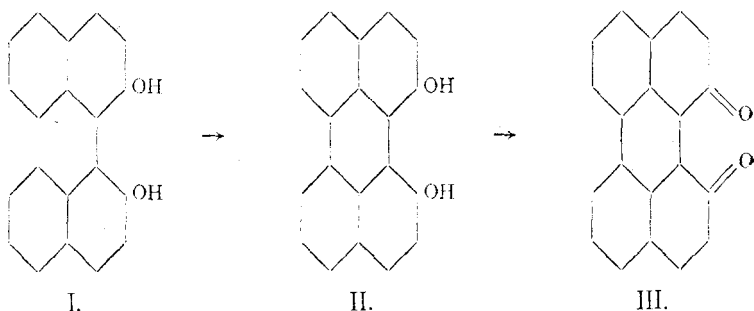
Das Chinon wird durch alkalische Natriumhydrosulfidlösung wieder zu Dioxyperylen reduziert, die Küpe ist aber nunmehr hellgelb mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz. In alkoholischer Lösung verhält es sich gegen Hämatoxylin und Guajacharz indifferent. In Eisessig² scheidet es aus Jodwasserstoffsäure nach

¹ M., 43, 125 (1922).

² Zinke und Pongratz, M., 44, 379 (1923).

wenigen Minuten freies Jod ab, die Lösung nimmt gelbgrünliche Fluoreszenz an. Beim Zufügen von Phenylhydrazin zur roten alkoholischen Lösung tritt sofort Farbumschlag auf, die Lösung wird gelb und fluoresziert. Auch durch Zinnchlorür wird es in essigsaurer Lösung sofort reduziert.

Beim Behandeln der Küpe des neuen Chinons mit Benzoylchlorid erhält man das schon von Zinke und Dengg¹ beschriebene



Dibenzoyldioxyperylene. Die früher aber nicht krystallisierbare Verbindung läßt sich nunmehr aus Eisessig leicht in bräunlichgelben Kryställchen vom Schmelzpunkt 227° (unkorr.) gewinnen.² Zur Darstellung des reinen Dioxyperylens reduziert man das krystallisierte Chinon mit Zinkstaub in Eisessig; durch vorsichtiges Verdünnen der heißen filtrierten Lösung mit Wasser erhält man rein gelbe Blättchen. Das krystallisierte Dioxyperylene ist ziemlich haltbar, bei längerem Aufbewahren an der Luft färbt es sich jedoch grünlich. Konzentrierte Lösungen des reinen Dioxyperylens in Natronlauge scheiden das Natriumsalz desselben in seidenglänzenden Kryställchen aus.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

1, 12-Perylenchinon.

Zur Gewinnung des 1, 12-Perylenchinon geht man vom 1, 12-Dioxyperylene aus, das man entweder nach dem Verfahren von Zinke und Dengg³ oder aber auf einfacherem Wege durch direktes Verbacken⁴ von β -Dinaphthol (I) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid

¹ A. a. O.

² Der Schmelzpunkt der nicht krystallisierten Verbindung wurde mit 224° angegeben. M., 40, 128 (1922).

³ A. a. O.

⁴ C. 1924 (I) 1869, E. P. 191.363.

gewinnen kann. Das rohe Dioxyperylene wird zunächst in 2prozentiger Natronlauge unter Zusatz von Aluminiumpulver am Wasserbade gelöst, die Lösung filtriert und im Filtrat durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes das Perylenchinon abgeschieden. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Oxydationsprodukt wird in fein pulverisiertem Zustande in der 40-fachen Menge Benzol suspendiert und dann unter Zusatz der 4-fachen Menge Bleisuperoxyd 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei starkem Einengen der filtrierten benzolischen Lösung scheidet sich das Perylen-1, 12-Chinon in schönen rotbraunen Nadeln ab. Durch mehrmaliges Auskochen des Rückstandes mit Benzol und Einengen der benzolischen Auszüge kann man noch weitere Mengen krystallisiertes Chinon erhalten.

Das auf diesem Wege gewonnene 1, 12-Perylenchinon zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 287° (unkorr.). Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, von Natronlauge wird es nicht angegriffen. In der Hitze ist es in Eisessig, Pyridin, Nitrobenzol, Anilin und Chlorbenzol leicht löslich, schwer löst es sich auch beim Kochen in Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol. Die Küpe ist hellgelb mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz, Baumwolle wird leuchtend zitronengelb angefärbt. Die Ausfärbung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht oxydiert, erst durch Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsperoxyd, schlägt die Farbe in ein liches Braunrot um.

4 · 132 mg gaben 12 · 89 mg CO_2 und 1 · 47 mg H_2O .

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

gef.: C 85 · 08%, H 3 · 98%.

1, 12-Dibenzoyldioxyperylene.

Zur Herstellung dieser Verbindung wird die stark alkalische Küpe des Perylenchinons mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das abgeschiedene Dibenzolat bildet ein gelbbraunes Pulver, das aus Eisessig in braunstichig gelben Blättchen krystallisiert und in reinem Zustande bei 227° (unkorr.) schmilzt. Die reine Verbindung ist in Aceton, Essigester und Benzol ziemlich schwer löslich, löslich hingegen in Chloroform, Nitrobenzol und siedendem Eisessig. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie verseift.

1, 12-Dioxyperylene.

Zur Darstellung des reinen Dioxyperylens trägt man in eine kochende Lösung von 1 Teil krystallisiertem 1, 12-Chinon in 100 Teilen Eisessig 10 Teile Zinkstaub ein. Nach zirka 5 bis 10 Minuten langem Kochen wird die hellgelb gefärbte, stark grün fluoreszierende Lösung filtriert und das heiße Filtrat mit wenig siedendem Wasser

bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich häufig zunächst noch amorphe Flocken abscheiden. Beim Abkühlen der nochmals filtrierten Lösung krystallisiert das Dioxyperylen in gelben Blättchen aus. Die reine Verbindung ist in Alkohol, Aceton mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz, in Benzol mit grüner Farbe ziemlich leicht löslich. Etwas schwerer löst sie sich, und zwar ebenfalls mit grüner Farbe in Äther und Schwefelkohlenstoff.

3·844 *mg* gaben 11·93 *mg* CO₂ und 1·49 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₂O₂: C 84·48⁰/₁₀, H 4·26⁰/₁₀;

gef.: C 84·58⁰/₁₀, H 4·38⁰/₁₀.

Kalte konz. Schwefelsäure löst reines 1, 12-Dioxyperylen mit blauer Farbe auf. Bei Schütteln mit Luft oder längerem Stehen wird die kalte Lösung über violett und rot braun. Der Zusatz eines Oxydationsmittels (z. B. einiger Körnchen Ammonpersulfat) bewirkt den Farbumschlag in wenigen Minuten. Offenbar bildet sich 1, 12-Chinon, das sich (wie oben mitgeteilt) in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe löst.
