

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XIII. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

Durch die Untersuchungen von Zinke¹ und seinen Mitarbeitern sind bereits eine große Zahl von Abkömmlingen des Perylens bekannt geworden. Für synthetische Versuche in der Perylenreihe dürften Perylencarbonsäuren von Interesse sein. Schon Weitzenböck und Seer² haben eine 3,10-Perylendicarbonsäure dargestellt. Der von diesen Autoren eingeschlagene Weg geht vom 4,4'-Dicyan-1,1'-Dinaphthyl aus und führt über das mit Hilfe der Aluminiumchloridbackschmelze gewonnene 3,10-Dicyanperylen zur oben erwähnten Säure.

Zur Gewinnung größerer Mengen dieser Verbindung scheint mir aber diese Art der Darstellung nicht geeignet zu sein. Da durch die Untersuchungen Zinke's³ und seiner Mitarbeiter Halogenperylene leicht zugänglich sind, versuchte ich von diesen ausgehend, durch Ersatz der Halogene zu Perylennitrilen zu gelangen. Die Behandlung von 3,9-Dichlor-, beziehungsweise Dibromperylen mit Kaliumcyanid unter verschiedenen Bedingungen führte zu keinem Ergebnis; hingegen ließen sich die Halogene mit Hilfe von Cuprocyanid verhältnismäßig leicht durch die Cyangruppen ersetzen. Die Reaktion gelingt bei Anwendung von Dibromperylen (I) schon durch Behandeln mit Cuprocyanid in kochendem Chinolin, schwieriger reagiert das 3,9-Dichlorperylen, jedoch gelingt auch hier der Ersatz der Chloratome durch Schmelzen des Dichlorperylens (II) mit Cuprocyanid.

Das auf diesem Wege erhaltene Perylen-3,9-Dinitril (III) läßt sich durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Chinolin in schönen braunroten spießigen Nadeln erhalten.

Zur Verseifung benutzte ich die von Weitzenböck und Seer⁴ für die Gewinnung der 3,10-Perylendicarbonsäure angegebene Vorschrift. Die von mir auf diese Art dargestellte Perylen-3,9-dicarbonsäure (IV) krystallisiert in roten Nadelchen; die Lösungsfarbe

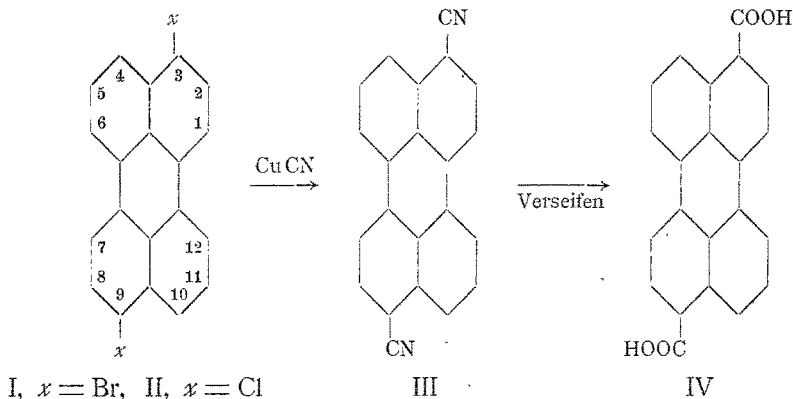
¹ Monatshefte für Chemie, 40, 403, 405 (1919); 43, 125 (1922); 44, 365, 379 (1923); 45, 231 (1924); Ber., 58, 323, 330, 799, 2222, 2386 (1925); 60, 577 (1927).

² Ber., 46, 1994 (1913).

³ Ber., 58, 323, 330 (1925); 60, 577 (1927).

⁴ Ber., 46, 1994 (1913).

in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, jene der 3,10-Säure rotviolett. Wenn auch aus der Stellung der Halogenatome im Ausgangsmaterial geschlossen werden kann, daß die Carboxylgruppen meiner Säure in den Stellen 3, 9 sitzen, so schien es mir doch wünschenswert, die Verschiedenheit der von mir dargestellten Säure und der von Weitzenböck und Seer gewonnenen zu erweisen. Der Nachweis gelang mit Hilfe des Äthylesters. Aus der Tatsache, daß der Äthylester meiner Säure einen anderen Schmelzpunkt (264 bis 265°) aufweist als der von Weitzenböck und



Seer dargestellte 3,10-Perylendicarbonsäurediäthylester (247 bis 248°), geht wohl mit einiger Sicherheit hervor, daß die beiden Säuren nicht identisch sind. Über weitere Versuche in dieser Richtung werde ich in einer nächsten Mitteilung berichten.

Anhangsweise sind im experimentellen Teil einige neue Acylderivate des Perylens beschrieben, die ich gelegentlich synthetischer Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, dargestellt habe. Unter diesen Verbindungen ist das 3,9-Di-*o*-Toluylderivat bemerkenswert, da es die Erscheinung des Dimorphismus zeigt. Es existiert in zwei Formen, einer bei höherer Temperatur beständigen roten, in Nadeln krystallisierenden, und einer bei tieferer Temperatur beständigen gelben, in quadratischen Blättchen krystallisierenden Form.

Beschreibung der Versuche.

3, 9-Dinitrilperylen (III).

a) Aus 3, 9-Dibromperylen (I).

1 g 3, 9-Dibromperylen (Schmelzpunkt 290 bis 291°) wird mit 1 g Cuprocyanid innigst gemengt und die Mischung mit 15 g frisch destilliertem Chinolin 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon nach einstündigem Erhitzen scheidet sich aus der Lösung teilweise das schwer lösliche Nitril in Form brauner,

spießiger Krystalle ab. Nach dem Erkalten filtriert man rasch ab, um die Verbindung nicht durch die später auskrystallisierenden Kupfersalze zu verunreinigen. Rohausbeute 0·7 g.

Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus siedendem Nitrobenzol um. Aus der braunen, grün fluoreszierenden nitrobenzolischen Lösung erhält man die Verbindung in glänzenden braunen Spießen. In Xylol, Eisessig und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, doch zeigen die Lösungen kräftige, grüne Fluoreszenz. Die Lösungsfarbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist braun mit schwach braunroter Fluoreszenz, beim Erwärmen schlägt die Farbe nach rosa um. Bis 360° zeigt die Verbindung keinen Schmelzpunkt, sondern färbt sich lediglich dunkler.

4·309 mg Substanz gaben 13·860 mg CO₂, 1·440 mg H₂O.

4·011 mg » » 12·87 mg CO₂, 1·33 mg H₂O.

4·849 mg » » 0·400 cm³ N:b = 724 mm, t = 23°.

Ber. f. C₂₂H₁₀N₂: C 87·33, H 3·34, N 9·270/0;

gef.: C 87·72, 87·51, H 3·74, 3·71, N 8·970/0.

b) Aus 3,9-Dichlorperylen (II).

1 g 3,9-Dichlorperylen wird mit 1 g Cuprocyanid feinst vermengt und das Gemisch auf 300° erwärmt. Die Mischung verflüssigt sich und bildet zunächst eine ziemlich dünnflüssige Schmelze; nach zirka einstündigem Erhitzen wird sie breiig. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze und wird fest und spröde.

Das Produkt wird fein zerrieben und zur Entfernung des größten Teiles der Kupfersalze einige Male mit wässrigem Ammoniak behandelt. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um, wobei man die Verbindung in braunen spießigen Nadeln erhält, die in ihren Eigenschaften mit den unter a) erhaltenen übereinstimmen.

3,9-Perylendicarbonsäure (IV) aus Perylen-3,9-dinitril (III).

Eine innige Mischung von 0·3 g Perylendinitril mit 0·5 g festem Kaliumhydroxyd wird mit 5 cm³ Alkohol im Einschlußrohr während 5 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt der Bombe mit Wasser in eine Schale gespült und der Alkohol durch Erwärmen abgedampft. Man säuert mit Salzsäure an, wobei man die Säure in orangeroten Flocken erhält, erwärmt noch einige Zeit am Wasserbad, filtriert und wäscht mit Wasser. Dann spült man die noch feuchte Paste vom Filter in einen Kolben und behandelt längere Zeit unter Erwärmen mit 300 cm³ 0·3prozentiger Kalilauge und 150 cm³ Alkohol, filtriert vom Ungelösten und fällt aus der gelben, grün fluoreszierenden Lösung des Kalisalzes durch Zusatz von Salzsäure die Perylendicarbonsäure aus. Ausbeute 0·2 g.

Zwecks Reindarstellung wird die sorgfältig von Alkali befreite und getrocknete rohe Säure aus der 1000fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen orangefarbenen Nadeln ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die reine Säure mit roter Farbe und orangeroter Fluoreszenz, in verdünnten, wässerigen Alkalilösungen mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz. In organischen Lösungsmitteln ist sie in der Kälte kaum löslich, schwer in siedendem Nitrobenzol, Anilin (gelb ohne Fluoreszenz) und heißem Chinolin (gelbbraun und dunkelgrüne Fluoreszenz); auch in siedendem Xylol ist sie kaum merklich löslich. Die Säure sintert beim Erhitzen auf zirka 360° im Schmelzpunktröhrchen unter Dunkelfärbung.

3·430 mg Substanz gaben 9·72 mg CO₂ und 1·23 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₂O₄: C 77·62, H 3·560/0;

gef.: C 77·35, H 4·010/0.

Perylen-3, 9-Dicarbonsäurediäthylester.

0·4 g fein gepulvertes, auf die übliche Weise dargestelltes Silbersalz werden mit 4 cm³ Äthyljodid im Bombenrohr in der Wasserbadkanone 5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten enthält die Reaktionsflüssigkeit Krystalle. Man spült mit Alkohol heraus, dampft am Wasserbad zur Trockene ein und extrahiert mit 30 g Xylol. Der Ester geht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz in Lösung, aus der sich beim Erkalten goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 264 bis 265° abscheiden. Ausbeute 0·25 g. Für die Analyse wird die Substanz noch einmal aus der 300fachen Menge Xylol umkrystallisiert. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe und ebensolcher Fluoreszenz; in dünner Schichte ist die Lösungsfarbe rosa. In Xylol, Toluol und Alkohol ist der Ester in der Wärme mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz ziemlich schwer löslich, leicht löst er sich in siedendem Nitrobenzol und Anilin. Gegen wässrige Alkalilösungen ist der Ester beständig. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch Nitrobenzol und Anilin.

2·998 mg Substanz gaben 8·70 mg CO₂ und 1·32 mg H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₀O₄: C 78·75, H 5·090/0;

gef.: C 79·14, H 4·930/0.

3, 9-Di-*p*-Chlordibenzoylperlylen.

4 g fein gepulvertes Perylen werden mit 7 g fein gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid vermengt und die Mischung in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen. Man kühlt die Suspension zweckmäßig auf 5° ab und gibt unter Umschütteln 5 g *p*-Chlorbenzoylchlorid hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün,

später blau. Nach 24stündigem Stehen erwärmt man durch 4 Stunden am siedenden Wasserbade. Das nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes erhaltene orangegefärbte Reaktionsprodukt wird zunächst mit 100 cm^3 Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Ausbeute 7.2 g . Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Anilin wird die Verbindung rein erhalten. Orangefärbige Blättchen vom Schmelzpunkt 284 bis 285° . Das Präparat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, in Alkohol und Eisessig in der Siedehitze etwas mit gelber Farbe, leichter in siedendem Toluol und Xylol mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz, sehr leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol.

4.909 mg Substanz gaben 13.73 mg CO_2 und 1.41 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 77.12 , H 3.43% ;

gef.: C 76.27 , H 3.21% .

3, 9-Di-*o*-toluylperylene.

Eine Mischung von 2 g fein gepulvertem Perylen und 3.5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff suspendiert und der Suspension 2.5 g *o*-Toluylsäurechlorid zugesetzt. Man überläßt das Ganze 24 Stunden sich selbst und erwärmt dann 3 Stunden am Wasserbad unter Rückfluß. Die Aluminiumchloriddoppelverbindung hat blaue Farbe, während die überstehende klare Flüssigkeit braunviolett gefärbt ist und etwas braunrote Fluoreszenz zeigt. Unmittelbar nach dem Aufkochen wird die Flüssigkeit tief ultramarinblau. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt besitzt rötlichbraune Farbe und wird zunächst zwecks Reinigung mit der zirka 15fachen Menge Alkohol ausgekocht. Durch mehrmaliges abwechselndes Umkrystallisieren aus Anilin und Nitrobenzol wird die Verbindung rein erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 280 bis 282° . Je nach der Konzentration der Lösung und der Art der Abkühlung erhält man die Verbindung entweder in Form von orangeroten Nadeln oder gelben quadratischen Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Produkt mit blauer Farbe löslich, in Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme, sehr leicht in heißem Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen mit Ausnahme derjenigen in konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin gelbgrüne Fluoreszenz.

6.496 mg Substanz gaben 21.01 mg CO_2 und 2.81 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C 88.49 , H 4.96% ;

gef.: C 88.21 , H 4.84% .

3, 9-Diacetylperylene.

1 g Perylen wird mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid feinst gepulvert, die Mischung in 30 cm^3 Schwefelkohlenstoff

eingetragen und der Reaktionsflüssigkeit 1·30 g Acetylchlorid hinzugefügt. Der Prozeß beginnt bereits bei Zimmertemperatur unter Entweichen von Chlorwasserstoffgas. Die Flüssigkeit ist anfänglich olivbraun gefärbt und zeigt blaugrüne Fluoreszenz, nach 18stündigem Stehen wird sie rotviolett. Zwecks Beendigung der Reaktion erwärmt man 2 Stunden lang auf dem Wasserbad. Das auf die übliche Art erhaltene Rohprodukt wird in der Weise gereinigt, daß man es zunächst mit Nitrobenzol anteigt, um leicht lösliche Nebenbestandteile zu entfernen und dann abwechselnd aus Nitrobenzol und Xylol umkrystallisiert. Die in gelben, blättchenförmigen Krystallen erhaltene Verbindung schmilzt bei 300 bis 301°, löst sich wenig in heißem Xylol und Toluol (mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz), in siedendem Nitrobenzol leicht (mit brauner Farbe und brauner Fluoreszenz). Konzentrierte Schwefelsäure löst violett mit intensiv roter Fluoreszenz, in dünner Schichte ist die Farbe blauviolett.

4·941 mg Substanz gaben 15·21 mg CO₂ und 2·34 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆O₂: C 85·68, H 4·80%;

gef.: C 85·47, H 5·29%.

4, 10-Diacetyl-3, 9-dichlorperylen.

1 g 3, 9-Dichlorperylen wird mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid feinst gemengt und in 30 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen. Zu dieser Aufschlämmung gibt man anteilweise und unter ständigem Umschwenken 0·5 bis 0·6 g Acetylchlorid zu. Die ursprünglich gelbe und grün fluoreszierende Flüssigkeit färbt sich rot mit roter Fluoreszenz. Nun überläßt man das Ganze 20 Stunden sich selbst und beendet dann die Operation durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad. Das durch Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes erhaltliche gelbbraune Rohprodukt kann aus Nitrobenzol oder Xylol in quadratischen gelben bis gelbbraunen Blättchen erhalten werden. In Benzol, Eisessig, Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, die Lösungen sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol und Chinolin mit brauner Farbe. Die Lösung in Chinolin fluoresziert grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit violettroter Farbe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich die Substanz oberhalb 320°.

4·435 mg Substanz gaben 11·54 mg CO₂ und 1·54 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₄O₂Cl₂: C 71·11, H 3·48%;

gef.: C 70·97, H 3·89%.

4, 10-Dipropionyl-3, 9-dichlorperylen.

1 g 3, 9-Dichlorperylen und 2 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden innig verrieben und mit 30 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt,

dann fügt man portionenweise unter Umschütteln 0·6 bis 0·7 g Propionylchlorid zu. Die Flüssigkeit färbt sich rot unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach sechsständigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaktion beendet. Das auf die übliche Weise erhaltene Rohprodukt kann aus Xylol oder Nitrobenzol krystallisiert erhalten werden. Gelbe bis gelbbraune Blättchen. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett. Im übrigen zeigt die Verbindung in ihren Eigenschaften ein dem Diacetyldichlorperylen analoges Verhalten.

3·837 mg Substanz gaben 2·60 mg AgCl.

Ber. für $C_{26}H_{18}O_2Cl_2$: Cl 16·370/0;

gef.: Cl 16·710/0.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Zinke, für die wertvollen Winke und Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit zukommen ließ, herzlichst zu danken.
