

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XIV. Mitteilung)

Von

Alois Zinke, G. Gorbach und O. Schimka

(Aus dem organisch-chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule in Graz und dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität in Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

R. Scholl¹ und Mitarbeiter haben mit Erfolg hochkondensierte Ringsysteme durch Einführung mehrerer Phthalsäurereste in aromatische Verbindungen aufgebaut. Es schien uns von Interesse, analoge Versuche auch mit Perylen auszuführen.

Durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Perylen oder durch Verbacken von Perylen mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur entsteht eine aus Nitrobenzol krystallisierbare Säure, deren Analysenwerte zwischen den berechneten Werten für Perylenmono- und Perylendiphthaloylsäure liegen. Trotz Änderung der Versuchsbedingungen erhielten wir immer nur Verbindungen der gleichen Zusammensetzung. Die Ergebnisse der Elementaranalysen weisen darauf hin, daß entweder ein Gemenge von Mono- und Diphthaloylsäure oder ein inneres Anhydrid einer Perylendiphthaloylsäure vorliegt. Gegen die Annahme, daß bereits z. T. Ringschlußbildung unter Wasserabspaltung eingetreten ist, spricht der Umstand, daß die Substanz nicht verküppbar ist.

Um bezüglich der Zahl der eingetretenen Phthalsäurereste eine Entscheidung treffen zu können, versuchten wir zunächst, aus der Säure durch Wasserabspaltung das entsprechende Phthaloylperylene darzustellen. Konzentrierte Schwefelsäure und geschmolzenes Chlorzink erwiesen sich zur Ausführung dieser Reaktion als ungeeignet, da sie nur laugenlösliche Produkte liefern, wohl aber gelang die Kondensation durch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei 170°. Das hierbei erhaltene, aus Nitrobenzol krystallisierbare Produkt ist den Analysen nach ein Diphthaloylperylene. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch direktes Verbacken von Phthalsäureanhydrid, Perylen und Aluminiumchlorid bei 170°.

Da die Ausbeute an Diphthaloylperylene nur sehr mäßig ist, kann man nicht den Schluß ziehen, daß in der Säure eine einheitliche Diphthaloylsäure vorliegt.

¹ B. 44, 1075, 1091, 1233, 1249 (1911).

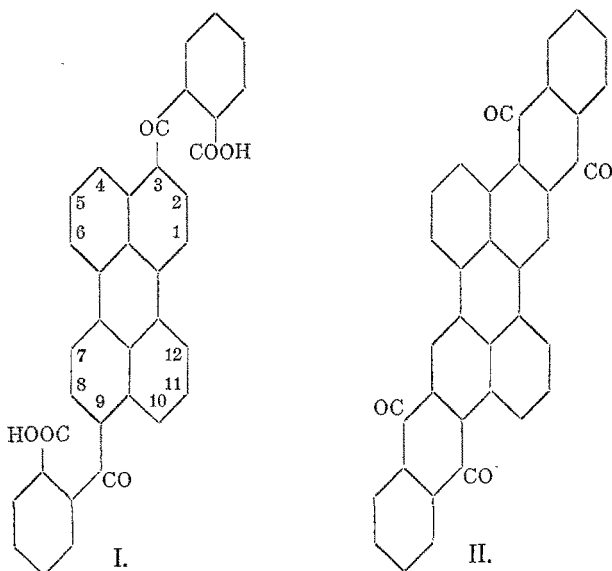
Um einen besseren Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erlangen, studierten wir auch die Einwirkung von 4-Chlorphthaläureanhydrid auf Perylen, in der Erwartung, daß die Analysen der hierbei entstehenden Verbindungen infolge des Chlorgehaltes eine bessere Entscheidung zulassen werden.

Bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion erhielten wir ein Produkt, das sich durch Benzol in zwei Verbindungen trennen ließ. Die schwerer lösliche erwies sich durch die Analyse als eine Perylendi-(4-Chlorphthaloylsäure), die leichter lösliche als eine Perylenmono-(4-Chlorphthaloylsäure).

Durch Aluminiumchloridbackschmelze der Di-Säure entsteht Dichlordiphthaloylperylen, das sich in färberischer Hinsicht vom Diphthaloylperylen wenig unterscheidet. Die Verbindung kann auch durch direktes Verbacken von Perylen, 4-Chlorphthalensäureanhydrid und Aluminiumchlorid bei 170° erhalten werden.

Diese Ergebnisse führen zur Annahme, daß auch in der durch Einwirkung von Phthalensäureanhydrid auf Perylen nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion erhaltenen Verbindung ein Gemenge von Mono- und Diphthaloylsäure vorliegt, das sich aber durch Anwendung von Lösungsmitteln nicht trennen läßt.

Da, wie früher gezeigt¹, bei der Einwirkung von Aroylchloriden auf Perylen nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion 3, 9-Diaroylperylene entstehen, so dürften auch die Phthaläurereste in der Perylendiphthaloylsäure (I) die Stellen 3, 9 einnehmen. Das Diphthaloylperylen müßte dann seiner Konstitution nach einem 2,3,8,9-Diphthaloylperylen (II, 2, 3, 6, 7-Diphthaloyl-1, 9, 5, 10-dibenzanthracen) entsprechen.



¹ A. Zinke und Mitarbeiter, *B* 58, 323, 330, 799, 2222 (1925).

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Perylen.

a) In Schwefelkohlenstoff. Eine fein gepulverte Mischung von 1 g Perylen, 2 g Phthalsäureanhydrid und 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde in 50 cm^3 Schwefelkohlenstoff 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse färbt sich dunkelgrün. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde nach zirka sechsständigem Erwärmen noch 2 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt.

Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man unter Eiskühlung mit Wasser, saugt ab und kocht das Reaktionsprodukt mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Die auf diesem Wege erhaltene Substanz ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig mit stark grüner Fluoreszenz löslich, leicht löst sie sich in siedendem Nitrobenzol und Anilin. Verdünnte Alkalilauge, Natriumkarbonatlösung und Ammoniak lösen das Produkt unvollständig mit tiefbrauner Farbe.

Zur Reinigung wurde die Substanz fünfmal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die krystallisierte Verbindung schmilzt unter Dunkel-färbung unscharf bei etwa 300° und löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure zunächst rein blau; beim Stehen wird die Lösung über grün olivfarben, bei stärkerem Erhitzen schmutzig weinrot.

4·703 mg Substanz gaben 14·11 mg CO_2 und 1·70 mg H_2O ; 5·017 mg Substanz gaben 15·02 mg CO_2 und 1·82 mg H_2O .

Ber. für $C_{28}H_{16}O_3$:	C 83·98	H 4·04.
Ber. für $C_{36}H_{20}O_6$:	C 79·18	H 3·68.
Gef.:	C 81·82, 81·65	H 4·04, 4·06.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Rohprodukt in der Weise gereinigt, daß es zunächst mit dreiprozentiger wässriger Sodalösung in der Siedehitze extrahiert wurde. Die Substanz löst sich nur teilweise. Das Ungelöste wurde noch einige Male mit frischer Sodalösung behandelt. Die einzelnen Auszüge wurden mit Salzsäure angesäuert. Die Fällungen der ersten Auszüge waren orangerot gefärbt, sie wurden vereint weiter verarbeitet.

Die beiden letzten Sodauszüge ergaben bei der Fällung mit Salzsäure eine kleine Menge einer rein gelb gefärbten Substanz, die einen Schmelzpunkt von 255° aufwies. Zu einer näheren Untersuchung reichte die geringe Menge leider nicht aus.

Das orangerot gefärbte Produkt wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Die erhaltenen orangefarbenen Kryställchen schmolzen bei 300°, auch in den übrigen Eigenschaften gleichen sie der oben beschriebenen Verbindung.

4·513 mg Rohsäure gaben 13·48 mg CO_2 und 1·77 mg H_2O ; 4·655 mg gereinigte Säure: 13·82 mg CO_2 und 1·73 mg H_2O .

Gef.:	C 81·46, 80·97	H 4·39, 4·16.
-------	----------------	---------------

Aus den Resultaten der Elementaranalyse ist ersichtlich, daß eine weitgehendere Änderung in der Zusammensetzung durch die oben beschriebene Reinigung der Rohsäure nicht eingetreten ist.

b) In Nitrobenzol. Ein fein gepulvertes Gemenge von 1 g Perylen, 5 g Phthalsäureanhydrid und 4 g Aluminiumchlorid wurde 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse färbte sich dunkelbraun bis schwarz. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt wurde zunächst durch Behandeln mit heißer dreiprozentiger Natriumcarbonatlösung von den nicht laugenlöslichen Beisubstanzen getrennt und die aus der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Säure zur Reinigung mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die reine Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die unter *a* beschriebene Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 300°.

4·075 mg Substanz gaben 12·17 mg CO₂ und 1·43 mg H₂O.

Gef.: C 81·45

H 3·93.

Diphthaloylperylene.

a) Durch Verbacken von Perylenphthaloylsäure mit Aluminiumchlorid. 1 g Phthaloylsäure wurde mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid fein gepulvert und die Mischung unter Feuchtigkeitsabschluß 2 Stunden im Ölbad auf 170° erhitzt.

Das durch die übliche Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung zunächst aus einprozentiger Lauge umgeköpft und die so gereinigte Verbindung aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Die dunklen, mikroskopisch kleinen Kryställchen sind in den tiefer siedenden Mitteln schwer löslich, die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün. Wasser fällt aus der Lösung in Schwefelsäure weinrote Flocken. Die Küpe ist rein blau, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, beim Verhängen an der Luft erhält man ein stumpfes Weinrot.

6·318 mg Substanz gaben 19·335 mg CO₂, 1·730 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₁₆O₄: C 84·35

H 3·15.

Gef.: 83·47

3·13.

b) Durch Verbacken von Perylen, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid. Ein fein gepulvertes Gemisch von 1 g Perylen, 5 g Phthalsäureanhydrid und 5 g Aluminiumchlorid wurde 3 Stunden im Ölbad auf 170° erhitzt. Das mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekochte Rohprodukt wurde zunächst zur Entfernung laugenlöslicher Verbindungen mit heißer zweiprozentiger Natronlauge behandelt und dann auf die unter *a* angegebene Weise gereinigt. Dunkle, mikroskopisch kleine Kryställchen mit den oben angegebenen Eigenschaften.

4·456 mg Substanz gaben 13·81 mg CO₂ und 1·53 H₂O.

Ber. für C₃₆H₁₆O₄ (512·13): C 84·35

H 3·15.

Gef.: C 84·52

H 3·84.

Einwirkung von 4-Chlorphthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf Perylen.

Ein fein gepulvertes Gemenge von 2 g Perylen, 4-Chlorphthalsäureanhydrid¹ und 6 g Aluminiumchlorid wurden mit 100 *cm*³ Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmasse färbt sich zunächst tief dunkelgrün, nach längerem Erhitzen blaugrün. Nach achtstündigem Kochen wurden nochmals 2 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt und die Reaktion weitere 8 Stunden im Gang erhalten.

Das auf die übliche Weise erhaltene ziegelrote Reaktionsprodukt wurde zunächst aus dreiprozentiger wässriger Sodalösung umgefällt.

Zur Trennung der Mono- und Di-Säure extrahiert man mit siedendem Benzol.

Beim Erkalten der benzolischen Lösung fiel eine geringe Menge rotbrauner Kriställchen aus, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 263° schmolzen.

3·591 *mg* Substanz gaben 10·085 *mg* CO₂, 1·020 *mg* H₂O; 1·565 *mg* Substanz gaben 0·530 *mg* AgCl.

Ber. für C ₂₈ H ₁₅ O ₃ Cl:	C 77·32	H 3·48	Cl 8·16.
Gef.:	C 76·59	H 3·18	Cl 8·38.

Der in Benzol nicht lösliche Anteil der Rohsäure wurde zur Reinigung fünfmal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Verbindung schied sich in braunen rhombischen Kryställchen ab, die bei 350° (unk.) unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig löslich, löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Schwefelsäure löst die Verbindung mit blauer Farbe, bei längerem Stehen schlägt die Farbe über Grün in Gelbgrün um.

3·466 *mg* Substanz gaben 8·94 *mg* CO₂, 1·02 *mg* H₂O; 4·078 *mg* Substanz gaben 10·48 *mg* CO₂, 1·18 *mg* H₂O; 5·938 *mg* Substanz gaben 2·74 *mg* AgCl; 5·331 *mg* Substanz gaben 2·42 *mg* AgCl.

Ber. für C ₂₆ H ₁₈ O ₆ Cl ₂ :	C 70·03	H 2·94	Cl 11·49.
Gef:	C 70·35, 70·09	H 3·29, 3·21	Cl 11·42, 11·31.

Dichlordiphthaloylperylene.

2 g Perylen-di-(4-Chlorphthaloylsäure) wurden mit 8 g Aluminiumchlorid fein gepulvert und das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsabschluß 2 Stunden auf 170° erhitzt. Durch Zersetzen der blaugrünen Schmelze mit Wasser erhält man eine violettstichige dunkle Substanz, die zur Reinigung zunächst aus verdünnter Natronlauge umgeküpt wurde. Die Löslichkeit der neuen Verbindung in siedendem

¹ M. 34, 81 (1913).

Eisessig ist gering, leichter löst sie sich in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Dunkle, mikroskopisch kleine Kryställchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe lösen. Die Küpe hat rein blaue Farbe, die Ausfärbungen auf Baumwolle sind nach dem Verhängen weinrot.

5·217 mg Substanz gaben 14·415 mg CO₂, 1·165 mg H₂O.

Ber. für C ₃₆ H ₁₄ O ₄ Cl ₂ :	C 74·35,	H 2·43.
Gef.:	C 75·36	H 2·50.

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch direktes Verbacken von Perylen mit 2 Teilen 4-Chlorphthalsäureanhydrid und 4 Teilen Aluminiumchlorid auf 170°.