

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XV. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1927)

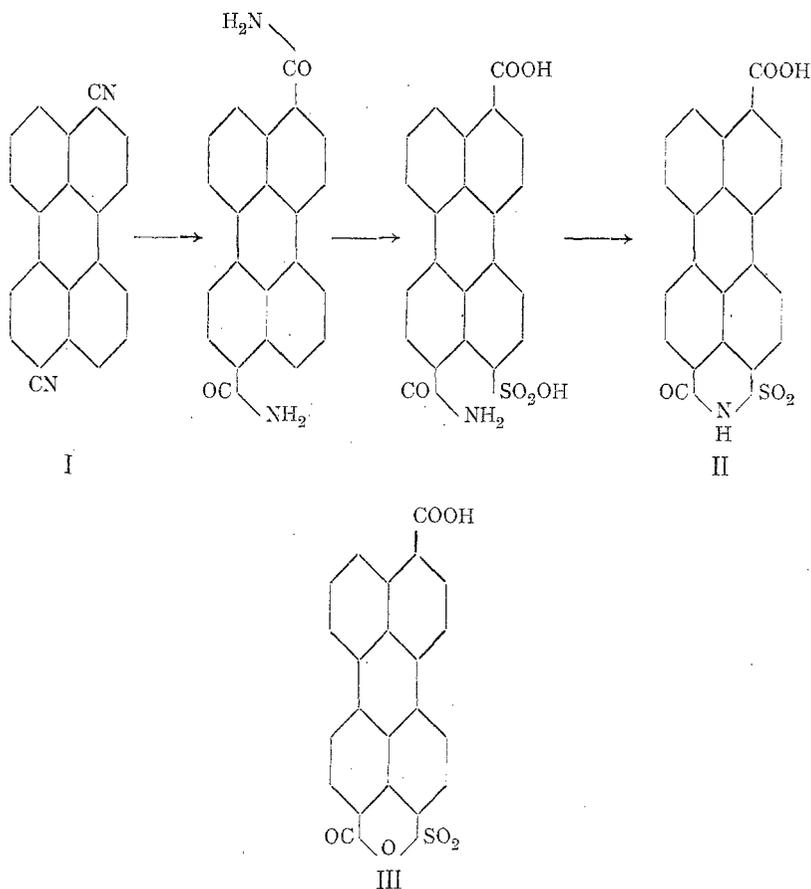
Wie ich in einer vorhergehenden Mitteilung¹ gezeigt habe, erhält man durch Behandeln von 3,9-Perylendinitril (I) mit alkoholischer Kalilauge unter Druck Perylen-3,9-dicarbonensäure. Obwohl sich die Ausbeute an Säure durch eine kleine Abänderung des Verfahrens erhöhen ließ, schien es mir doch wünschenswert, die Verseifung auch auf anderem Wege zu versuchen. Da in vielen Fällen durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure die Überführung von Nitrilen in die entsprechenden Säuren sehr leicht gelingt, habe ich die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Perylen-3,9-dinitril studiert.

Diese Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe leicht auf, ohne hiebei eine Veränderung zu erleiden. Erwärmt man die Lösung auf dem siedenden Wasserbade, so scheiden sich nach zirka 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen rote spießige Nadeln ab, die ich zunächst als Dicarbonensäure ansprach. Eine nähere Untersuchung der Substanz zeigte jedoch, daß sie auch Stickstoff und Schwefel enthält. Sie ist in heißem Wasser ziemlich löslich und bildet mit Basen Salze, ist demnach eine Säure. Aus den Analysen des Reaktionsproduktes ergibt sich für die neue Verbindung die Molekularformel $C_{22}H_{10}O_5NS$. Demnach ist eine der Nitrilgruppen vollkommen verseift worden, während das Stickstoffatom der zweiten Gruppe erhalten geblieben ist. Der Gehalt an Schwefel kann wohl nur durch den Eintritt einer Sulfogruppe erklärt werden. Unter Berücksichtigung der Struktur des Ausgangsmateriales gelangt man zu dem Schlusse, daß in der neuen Substanz eine Perylen-3-anhydrocarbonensäure-4-sulfimid-9-carbonsäure (II) vorliegt, die sich offenbar nach folgendem Schema bildet.

Um diese Annahme zu prüfen, unterwarf ich auch die durch alkoholische Verseifung des Perylen-3,9-dinitrils erhaltene Perylen-3,9-dicarbonensäure der Einwirkung von heißer konz. Schwefelsäure. Die Säure zeigte hiebei ein ganz ähnliches Verhalten; sie löst sich

¹ Monatshefte für Chemie, 48, 585 (1927).

in kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade scheiden sich auch hier rote Nadeln ab. Die Analysen dieser Verbindung führten zur Molekularformel $C_{22}H_{10}O_6S$; die Substanz entspricht demnach offenbar einem Perylen-3, 9-dicarbonsäure-4-sulfonsäureanhydrid (III). Versuche, dieses Anhydrid in das Imid überzuführen, waren bisher ergebnislos. Beide Substanzen



ziehen in wässrigen oder schwach sauren Lösungen in schönen gelben Tönen auf Schafwolle und Seide auf.

Im Chemischen Zentralblatt¹ ist der Inhalt des französischen Patentes Nr. 612338 referiert, aus dem hervorgeht, daß durch Behandeln von Perylendiketonen bei Gegenwart von Schwefelsäure und Braunstein Küpenfarbstoffe entstehen. Ich hatte ähnliche Versuche schon vor Erscheinen dieser Notiz abgeschlossen, deren Publikation sich aber durch äußere Umstände verzögerte. Im

¹ C., 1927, Bd. I, 1377.

Hinblick auf das Bekanntwerden des französischen Patentes möchte ich ganz kurz über meine Versuche berichten. Veranlaßt durch die von Zinke¹ und seinen Mitarbeitern beschriebene Darstellung von Isoviolanthron aus Dibenzoylperylene und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Braunstein, untersuchte ich die Einwirkung von Oxydationsmitteln, vor allem Braunstein auf in Schwefelsäure gelöstes Dibenzoylperylene.

Es zeigte sich, daß durch Zusatz von Braunstein die intensiv blau gefärbten Lösungen des Dibenzoylperylens in Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch ihre Farbe ändern. Setzt man nur geringe Mengen Braunstein zu, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, aus der durch Wasser violette Flocken gefällt werden. Der Farbstoff verhält sich ähnlich dem Isoviolanthron, jedoch scheint nicht nur eine oxydative Verknüpfung unter Bildung neuer Ringe stattgefunden zu haben, denn das Ergebnis der Elementaranalyse weist darauf hin, daß auch Sauerstoff eingetreten ist.

Arbeitet man unter Zusatz größerer Mengen Braunstein, so erhält man mißfärbige Lösungen. Die auf diesem Wege gebildeten Reaktionsprodukte habe ich jedoch nicht näher untersucht.

Beschreibung der Versuche.

3, 9-Perylendicarbonsäure aus Perylen-3, 9-dinitril.

Um die Ausbeuten an Dicarbonsäure mit Hilfe von alkoholischem Kali zu erhöhen, ist es zweckmäßig, wenn man auf ein Teil Perylen-3, 9-dinitril 10 Teile einer 15prozentigen methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd nimmt und die Reaktionsmischung während 8 Stunden auf 200 bis 210° im Druckgefäß erhitzt; die Ausbeute an Säure läßt sich auf diese Weise bis zu 90% vom Gewicht des Ausgangsmaterials erhöhen. Die so erhaltene Säure weicht in ihren Eigenschaften von der früher beschriebenen Perylen-3, 9-dicarbonsäure nicht ab.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 3, 9-Perylendinitril.

0.4 g kristallisiertes Perylen-3, 9-dinitril löst man in 20 g konz. Schwefelsäure und erwärmt die Lösung am siedenden Wasserbad. Nach kurzer Zeit entweicht aus der Reaktionsflüssigkeit Schwefeldioxyd, die Folge eines Nebenprozesses, dessen Reaktionsprodukte nicht weiter untersucht wurden. Nach zirka eineinhalb- bis zweistündiger Einwirkung ist die ursprüngliche braune Lösung orangerot gefärbt, gleichzeitig scheiden sich kleine orangerote Spieße ab. Man erwärmt noch eine halbe Stunde und läßt dann erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Tonfilter

¹ Ber. 58, 799 (1925).

gesammelt und zunächst mit konz. Schwefelsäure und dann mit Wasser bis zur Schwefelsäurefreiheit gewaschen. Ausbeute 0·4 g. Um die Substanz rein darzustellen, wird sie zweimal aus der 200fachen Menge heißem Nitrobenzol umkrystallisiert. Aus der tief orangebraun gefärbten, dunkel gelbgrün fluoreszierenden nitrobenzolisches Lösung erhält man die Säure in gut ausgebildeten tiefroten Nadeln. In Alkohol, Eisessig und Aceton ist die Substanz verhältnismäßig gut löslich, schwer löslich in Benzol, Xylol und Toluol. Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und Aceton sind orange gefärbt und zeigen gelbgrüne Fluoreszenz. Jene in Toluol, Benzol und Xylol hingegen sind nur schwach gelb gefärbt und besitzen grüne Fluoreszenz. In Wasser und verdünnten Alkalien ist die Verbindung mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich. Aus einer heiß gesättigten wässrigen Lösung kann die Säure krystallisiert erhalten werden. Konz. Schwefelsäure löst orangerot mit eben solcher Fluoreszenz.

Wässrige, beziehungsweise schwach saure Lösungen färben Wolle und Seide in satten gelben Tönen.

3·737 mg Substanz gaben 1·090 mg H₂O und 8·960 mg CO₂.

3·413 mg » » 1·000 mg H₂O » 18·245 mg CO₂.

6·495 mg » » 0·222 cm³ N (733 mm, 22°).

4·748 mg » » 2·79 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₀O₅NS: C 65·97, H 2·52, N 3·50, S 8·020/0;

gef.: C 65·88, 65·41; H 3·26, 3·28; N 3·82; S 8·070/0.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 3, 9-Perylen-dicarbonensäure.

0·4 g Perylen-3, 9-dicarbonensäure werden mit 30 bis 40 g konz. Schwefelsäure angerieben und die Flüssigkeit am siedenden Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit hat sich die Säure mit roter Farbe gelöst. Während des Prozesses entsteht Schwefeldioxyd; nach zweistündiger Erhitzungsdauer ist die Reaktion beendet und aus der noch heißen Lösung scheiden sich reichlich orangerote Nadeln ab. Die Aufarbeitung geschieht analog wie beim vorhergehenden Versuch. Ausbeute 0·25 g. Für die Analyse wird die Substanz zweimal aus der 200fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält kleine rote Nadeln, die in Alkohol, Aceton, Eisessig, Xylol wenig löslich sind, leichter in siedendem Nitrobenzol; in Wasser, verdünnten Alkalien besteht hinsichtlich der Löslichkeit Analogie mit der Säure II. Die Lösungsfarbe wie auch die Fluoreszenz in konz. Schwefelsäure ist rot.

4·669 mg Substanz gaben 1·23 mg H₂O und 11·22 mg CO₂.

4·172 mg » » 2·53 mg BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₀O₆S: C 65·65, H 2·50, S 7·980/0.

gef.: C 65·54, H 2·95, S 8·330/0.

Oxyisoviolanthron aus 3,9-Dibenzoylperlylen.

1 g Dibenzoylperlylen wird in 50 g konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 60° erwärmt. Unter ständigem Rühren gibt man anteilweise innerhalb ein- bis eineinhalb Stunden 1 g Braunstein zu. Die ursprünglich tiefblaue Lösung färbt sich allmählich grün. Nach beendeter Reaktion gießt man in die vierfache Menge kalten Wassers; die rotviolette Fällung wird filtriert und gut mit Wasser gewaschen, dann noch feucht vom Filter gespült und mit 500 cm^3 einprozentiger Natronlauge + 6 g Natriumhydrosulfit und einigen Kubikzentimeter Alkohol am siedenden Wasserbad behandelt. Der Farbstoff löst sich mit blauer Farbe, die Lösung zeigt mäßig rote Fluoreszenz. Man filtriert heiß von Ungelöstem und bläst im Filtrat mit Luft den Farbstoff aus. Zwecks weiterer Reinigung wird der umgeküpte Farbstoff zunächst aus konz. Schwefelsäure umgefällt und dann mit siedendem Nitrobenzol extrahiert. Beim Erkalten der nitrobenzolisches Lösung krystallisiert er in kleinen dunklen Nadelchen aus. In konz. Schwefelsäure löst sich der gereinigte Farbstoff mit grüner Farbe, die Fällung mit Wasser ist violettblau. Baumwolle wird aus der Küpe violettblau gefärbt.

5·384 mg Substanz gaben 1·78 mg H_2O und 16·865 mg CO_2 .

Ber. für $C_{34}H_{16}O_3$: C 86·42, H 3·42 $\frac{0}{0}$;

gef.: C 85·43, H 3·70 $\frac{0}{0}$.

Ich möchte nicht die Gelegenheit versäumen, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Alois Zinke für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, an dieser Stelle herzlichst zu danken.
