

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

XVIII. Mitteilung

Von

Alfred Pongratz

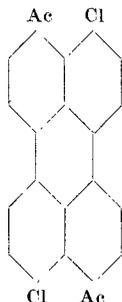
Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1928)

Beim Behandeln von 3,9-Dihalogenperylen mit Kupfercyanür entsteht ein 3,9-Perylendinitril, das durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in Perylen-3,9-dicarbonsäure übergeht¹. Ich habe versucht, diese Reaktion auf Diacyldichlorperylene, die sich leicht durch die Friedel-Crafts'sche Reaktion darstellen lassen, zu übertragen. Einige Diacyldichlorperylene habe ich schon gelegentlich einer früheren Mitteilung² beschrieben: 4,10-Diacetyl-3,9-dichlorperylen (I), 4,10-Dipropionyl-3,9-dichlorperylen (II); für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung habe ich noch 4,10-Dibutyryl-3,9-dichlorperylen (III) dargestellt.

4,10-Diaroyl-3,9-dihalogenperylene wurden schon früher von A. Zinke³ und Mitarbeiter beschrieben.

Bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf Diacyldihalogenperylene ist der Verlauf der Reaktion offenbar von der Natur des Acylrestes abhängig. So konnte ich mit E. Pöchemüller⁴ feststellen, daß 3,9-Dibrom-4,10-dibenzoylperylen oder 3,9-Dichlor-4,10-dibenzoylperylen (IV) mit Kupfercyanür unter Bildung eines Diisonitrils reagiert, denn beim Verseifen des Reaktionsproduktes entsteht eine stickstoffhaltige Verbindung von der Zusammensetzung eines Diaminodibenzoylperylens.



- I Ac = COCH₃
 II Ac = COCH₂CH₃
 III Ac = COCH₂CH₂CH₃
 IV Ac = COC₆H₅

¹ A. Pongratz, Monatsh. f. Ch. 48, 585 (1927).

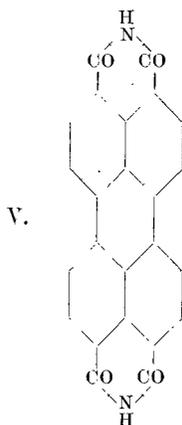
² a. a. O.

³ B. 58, 323, 330, 2222 (1925).

⁴ Die Beschreibung dieser Versuche wird in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Ganz anders verläuft die Reaktion bei Diacylhalogenverbindungen mit aliphatischen Acylgruppen. 3,9-Dichlor-4,10-diacetylperylen, bzw. die entsprechende Dipropionyl- oder Dibutyrylverbindung liefern bei der Einwirkung von Kupfercyanür in siedendem Chinolin oder beim Erhitzen mit Pyridin unter Druck dunkelgefärbte, kristallisierte Produkte, die, mit Natronlauge und Küpensalz erwärmt, tiefgefärbte Küpen liefern und Baumwolle violettrot bis violett anfärben.

Offenbar verläuft die Reaktion wesentlich komplizierter. Die neuen Verbindungen sind kristallisierbar; die Analyse der mehrfach gereinigten Verbindungen ergibt Werte, die denen bei normalem Verlauf der Reaktion zu erwartenden Endprodukten entsprechen. Mit der Formel solcher Endprodukte ist aber das Verhalten dieser Verbindungen, vor allem ihr Küpenfarbstoffcharakter unvereinbar. Die neuen Verbindungen zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den von M. Kardos⁵ aus 1,8-Naphtalsäurederivaten durch Verschmelzen mit Alkali aufgebauten Farbstoffen, z. B. Perylentetracarbonsäurediimid (V). Die Kardosschen Farbstoffe sind Abkömmlinge der Perylentetracarbonsäure. Es ist in ihnen also die Gruppierung der Formel V vorhanden; sie enthalten demnach an den 3,4- und 9,10-Stellen des Perylens je einen aufgepfropften Ring.

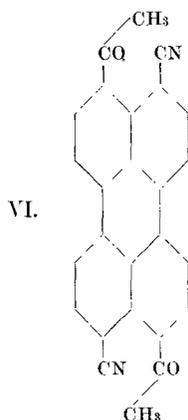


Aus der Natur meiner Ausgangsmaterialien muß man schließen, daß auch in den von mir gewonnenen Verbindungen die gleiche Atomgruppierung vorhanden ist. Diese Annahme ließ sich durch Abbau zu Perylentetracarbonsäure erweisen.

Aus diesem Befunde geht hervor, daß die Einwirkung von Kupfercyanür auf die oben erwähnten Diacyldichlorperylene zunächst einen normalen Verlauf nimmt und erst durch spätere intramolekulare Umwandlung (die Farbstoffe sind ja ihrer Zu-

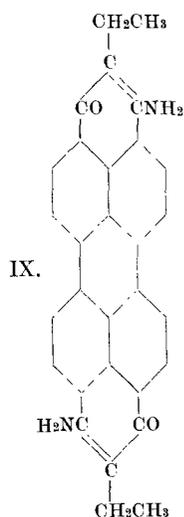
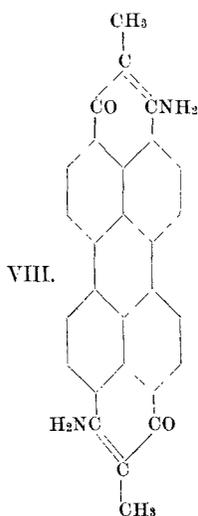
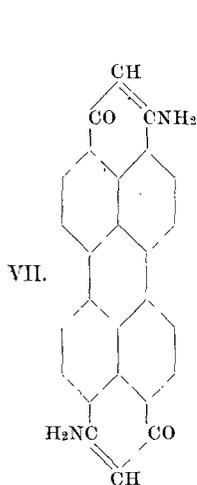
⁵ M. Kardos, Friedländer Bd. 12, Seite 392.

sammensetzung nach isomer mit den zu erwartenden Diacyl-dicyanperylenen) die Bildung der Farbstoffe erfolgt.

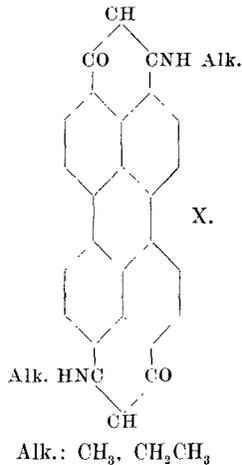


Die Dicyandiacylperylene (VI) wären demnach als Zwischenprodukte der Reaktion aufzufassen.

Es ist wohl anzunehmen, daß die Wasserstoffatome der Methylgruppen in den Acylen leicht beweglich sind. Die Bildung der Farbstoffe kann nun so erklärt werden, daß unter Ringschluß eine Wanderung der Wasserstoffatome zum Stickstoff der Cyangruppe stattfindet, unter Bildung von Ring-systemen der Formeln VII, VIII, IX.



In den Farbstoffen müßte demnach eine Aminogruppe vorhanden sein. Allerdings bleibt im Falle der Propionyl- und Butyrylverbindung die Frage offen, ob nicht nach Schema X



eine Abwanderung von Alkyl an den Stickstoff eintritt unter Bildung einer Alkyylimidoverbindung. Es sei hier erwähnt, daß eine Methyliminbestimmung nach dem Mikroverfahren von F. Pregl ein negatives Resultat ergab.

Um die Aminogruppe nachzuweisen, behandelte ich zunächst den aus Diacetyldichlorperylene durch Einwirkung von Kupfercyanür entstehenden Farbstoff mit Benzoylchlorid. Die Benzoylverbindung ist kristallisiert, tiefbraun gefärbt und ist nicht mehr verküppbar. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie wieder zum Farbstoff verseift. Aus den Analysen geht hervor, daß 4 Benzoylreste eingetreten sind; die Nichtverküppbarkeit ist entweder auf das große Molekül der Verbindung oder auf den Umstand zurückzuführen, daß die Carbonyle in Enolform mit Benzoylchlorid ebenfalls reagierten.

Benzaldehyd gibt mit dem aus Diacetyldichlorperylene dargestellten Farbstoff (VII) eine Benzylidenverbindung, die nur schwer verküppbar ist. Essigsäureanhydrid wirkt nur unvollständig acetylierend. Aus diesen Versuchen geht wohl mit einiger Sicherheit hervor, daß in dem aus Diacetyldichlorperylene dargestellten Farbstoff eine Aminogruppe vorhanden ist, womit die oben aufgestellte Formel ziemlich wahrscheinlich erscheint.

Anders ist das Verhalten des aus Dipropionylchlorperylene dargestellten Farbstoffes. Da nach dem Ergebnis der Methylimidbestimmung eine Methylimidogruppe auszuschließen ist, müßte auch in dieser Verbindung eine Aminogruppe vorhanden sein. Sie läßt sich jedoch nicht nachweisen. Benzaldehyd

bleibt ohne Einwirkung, möglicherweise verhindert die benachbarte Methylgruppe den Eintritt des Benzylidenrestes. Daß auch in dieser Verbindung in den Peristellen des Perylens Kohlenstoffatome gebunden sind, geht aus der Oxydierbarkeit zur Perylentetracarbonsäure hervor.

Die endgültige Entscheidung über die Formel dieses Farbstoffes muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Experimenteller Teil.

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

Diese Verbindung wurde auf dem üblichen Wege dargestellt. 3 g feinst gepulvertes Dichlorperylen wurden in 90 cm³ Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, 6 g gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid und 2.5 g norm. Buttersäurechlorid zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot. Nach 24stündigem Stehen bei 0—5° destilliert man den Schwefelkohlenstoff von dem nunmehr tiefblau gefärbten Reaktionsprodukt ab, zersetzt mit Eiswasser, filtriert und wäscht mit Wasser und Alkohol. Ausbeute 3.5 g.

Zur Reinigung behandelt man das goldbraun gefärbte Rohprodukt zunächst in der Kälte mit der fünffachen Menge einer Xylol-Nitrobenzolmischung, wodurch Verunreinigungen in Lösung gehen. Der Rückstand wird aus der 15fachen Menge Xylol-Nitrobenzol (1:1) umkristallisiert und man erhält auf diese Weise die Verbindung in Form rhombischer, goldgelber Blättchen. Der Schmelzpunkt der mehrmals umkristallisierten Substanz liegt bei 258—259°. In Alkohol, Aceton, Eisessig ist die Verbindung wenig löslich, besser in Toluol und Xylol: die Lösungen in letzteren Lösungsmitteln sind gelb gefärbt und fluoreszieren intensiv grün. Gut löst sie sich in Nitrobenzol und Chinolin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit tieferer Farbe und schwacher roter Fluoreszenz.

4.259 mg Substanz gaben 1.71 mg H₂O. 11.40 mg CO₂

3.606 mg „ „ 1.40 mg H₂O, 9.69 mg CO₂

3.637 mg „ „ 2.29 mg AgCl

3.910 mg „ „ 2.51 mg AgBr.

Ber. für C₂₈H₂₂O₂Cl₂: C 72.87%, H 4.81%, Cl 15.38%.

Gef.: C 73.00, 73.29%, H 4.49, 4.35%, Cl 15.58,
15.88%.

Einwirkung von Kupfercyanür auf 4, 10-Diacetyl-3, 9-dichlorperylen.

1.5 g kristallisiertes Diacetyldichlorperylen werden mit 1.8 g Kupfercyanür und 30 g Chinolin zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich braun gefärbte und grün fluoreszierende Lösung nimmt nach wenigen Minuten orangerote Farbe an, die gegen Ende des Prozesses in Blutrot umschlägt. Schon nach kurzem

Kochen scheidet sich der Farbstoff in dunkelblauvioletten, mikroskopisch feinen Nadeln ab. Nach etwa 20 Minuten langem Sieden läßt man erkalten und saugt nach 12stündigem Stehen das Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Chinolin und Alkohol und kocht den Rückstand zur Entfernung von Kupfersalzen mit verdünnter Salzsäure aus. Ausbeute 1.4 g. Das Rohprodukt ist ein dunkel-bronze glänzendes Pulver, das zur Reinigung umgeküpt wird. Zu diesem Zwecke erwärmt man 0.3 g Farbstoff mit 300 cm³ 0.75%iger Natronlauge. Aus der roten, intensiv orange fluoreszierenden, heiß filtrierte Küpe scheidet sich das Natronsalz der Küpensäure in kupferroten, sechseckigen Blättchen aus. Die leicht zersetzliche Natriumverbindung wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, wobei sich die Umwandlung zum Farbstoff vollzieht.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe und schwacher roter Fluoreszenz löslich. Der Farbstoff löst sich auch beim Erwärmen in Benzaldehyd mit tief violetter Farbe, erleidet dabei aber eine Veränderung. Baumwolle zieht aus der Küpe in feuerroten Tönen auf, die an der Luft in Rotviolett übergehen.

3.837 mg Substanz gaben 11.30 mg CO₂, 1.41 mg H₂O
 3.300 mg „ „ 9.73 mg CO₂, 1.16 mg H₂O
 5.624 mg „ „ 0.312 cm³ N (21°, 732 mm)
 4.825 mg „ „ 0.273 cm³ N (22°, 732 mm).

Ber. für C₂₆H₁₄O₂N₂: C 80.80%, H 3.66%, N 7.26%.
 Gef.: C 80.32, 80.41%, H 4.11, 3.93%, N 6.20, 6.31%.

Zur gleichen Verbindung kommt man, wenn Diacetyldichlorperylene mit Kupfercyanür und Pyridin unter Druck erhitzt wird.

1 g Diacetyldichlorperylene wird mit 1.2 g Kupfercyanür und 25 g Pyridin im Einschlußrohr 4 Stunden auf zirka 200° erhitzt. Nach beendeter Reaktion isoliert man den gebildeten Farbstoff entweder durch Absaugen oder man behandelt die Reaktionsflüssigkeit zunächst zur Entfernung der Kupfersalze mit wässrigem Ammoniak und arbeitet wie früher auf. Der so gewonnene Farbstoff ist identisch mit dem nach oben beschriebener Weise erhältlichen.

Einwirkung von Kupfercyanür auf 4, 10-Dipropionyl-3, 9-dichlorperylene.

1 g Dipropionyldichlorperylene wird mit 1.2 g Kupfercyanür in 30 g Chinolin 20 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der blutroten Flüssigkeit scheidet sich der Farbstoff zum großen Teile schon in der Hitze in derben, dunkelgefärbten Kristallen, die oft zu Drusen vereinigt sind, ab. Nach

mehrständigem Stehen in der Kälte sammelt man den abgetrennten Farbstoff am Filter, wäscht mit Chinolin und Alkohol und kocht ihn mit verdünnter Salzsäure aus. Ausbeute 0.5 g. Der Farbstoff ist in Chinolin wesentlich mehr löslich als der aus Diacetyldichlorperylen dargestellte.

Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff umgeköpft. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe ohne wesentliche Fluoreszenz. Aus siedendem Benzaldehyd kristallisiert der Farbstoff unverändert aus. Die Farbe der Lösung ist tiefviolett.

4.165 mg Substanz gaben 12.30 mg CO₂, 1.65 mg H₂O

4.407 mg „ „ 13.02 mg CO₂, 1.74 mg H₂O

4.917 mg „ „ 0.290 cm³ N (24°, 733 mm).

Ber. für C₂₈H₁₈O₂N₂: C 81.13%, H 4.38%, N 6.76%.

Gef.: C 80.54, 80.58%, H 4.43, 4.42%, N 6.47%.

Einwirkung von Kupfercyanür auf 4, 10-Dibutyryl-3, 9-dichlorperylen.

0.1 g Dibutyryldichlorperylen wird mit 0.12 g Kupfercyanür in 5 g Chinolin durch 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Bildung des Farbstoffes verläuft unter ähnlichen Erscheinungen wie bei den vorher beschriebenen. Die Kristallisationsfähigkeit ist bei dieser Verbindung eine noch größere. Der Farbstoff fällt aus der Reaktionsflüssigkeit in makroskopischen, feinen, dunkel gefärbten Nadeln aus. Die Aufarbeitung geschieht auf die bereits beschriebene Weise. Für die Analyse wird die kristallisierte Verbindung noch durch Umküpen gereinigt.

3.411 mg Substanz gaben 10.08 mg CO₂, 1.57 mg H₂O

3.042 mg „ „ 9.03 mg CO₂, 1.26 mg H₂O

3.988 mg „ „ 0.219 cm³ N (23°, 732 mm)

3.815 mg „ „ 0.213 cm³ N (23°, 734 mm).

Ber. für C₃₀H₂₂O₂N₂: C 81.41%, H 5.02%, N 6.34%.

Gef.: C 80.59, 80.96%, H 4.63, 5.15%, N 6.10, 6.22%.

Oxydativer Abbau des Farbstoffes aus 4, 10-Diacetyl-3, 9-dichlorperylen zu Perylentetracarbonsäure.

a) Mit Kaliumpermanganat.

0.3 g reiner Farbstoff werden in 30 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit 60 g Wasser gefällt. Auf diese Weise erreicht man eine sehr feine Verteilung. Zu der Suspension läßt man nun bei gewöhnlicher Temperatur 45 cm³ einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung unter Rühren

innerhalb einer halben Stunde zufließen. Die ursprünglich violette Suspension nimmt dunkelrote Farbe an; man filtriert und wäscht mit heißem Wasser.

Zur Reinigung wird die Säure mehrmals aus verdünnter Natronlauge umgefällt. Die Farbe der Fällung ist zunächst braun, wird jedoch beim Erwärmen rot, wobei die Säure zum größten Teil in das Anhydrid übergeht. Ausbeute 0·25 g.

Für die Analyse kristallisiert man aus der 1000fachen Menge Nitrobenzol um. Die Säure löst sich tief orangerot, die Lösung zeigt tiefgrüne Fluoreszenz. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung erhält man sie in kleinen, rotbraunen Nadeln.

Um eine vollständige Anhydridisierung der Säure herbeizuführen (sie zu vermeiden gelingt nicht!), behandelt man sie 1½ Stunden mit siedendem Essigsäureanhydrid. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das so dargestellte Anhydrid mit violetter Farbe und starker, roter Fluoreszenz, in verdünnten Alkalien mit goldbrauner Farbe und tiefgrüner Fluoreszenz. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht eine tiefrote Lösung (Phenylimidbildung).

Bei der Analyse zeigte sich jedoch, daß die Verbindung wechselnde Mengen an Stickstoff enthält, die im Mittel 1% betragen. Diese verunreinigende Beimengung konnte bisher nicht entfernt werden. Bei der trockenen Destillation des braun gefärbten Kalksalzes erhält man Perylen.

3·289 mg Substanz gaben 8·76 mg CO₂, 0·62 mg H₂O
5·610 mg „ „ 15·01 mg CO₂, 1·08 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₈O₆: C 73·46% H 2·06%.

Gef.: C 72·64, 72·92% H 2·11, 2·15%.

b) Mit Chromsäure.

0·2 g reiner Farbstoff werden in 20 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 40 g Wasser gefällt und die Aufschlammung am siedenden Wasserbad mit 1 g kristallisiertem Natriumbichromat, welches zweckmäßig in 5 cm³ Wasser gelöst wird, versetzt. Der Abbau beginnt allmählich unter sichtbarer Gasentwicklung. Nach 1½—2 Stunden ist die Oxydation beendet; die Reinigung geschieht wie unter a) angegeben. Bei dieser Arbeitsweise zeichnet sich die Verbindung schon im Rohzustande durch größere Reinheit aus. Ausbeute an umgefällter Säure zirka 0·2 g. Die auf diese Weise gewonnene Säure gibt bei der Elementaranalyse ebenfalls schwankende Stickstoffwerte, die sich um 1% bewegen.

Oxydativer Abbau des Farbstoffes aus 4, 10-Dipropionyl-3, 9-dichlorperylen zu Perylentetracarbonsäure.

0·5 g des Farbstoffes werden in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die tiefblaue Lösung in 150 cm³ kalten Wassers ein-

laufen gelassen. In die erkaltete Flüssigkeit fügt man 115 cm^3 einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung unter gutem Durchmischen innerhalb einer halben Stunde zu. Das Reaktionsprodukt ist braunrot gefärbt und wird durch mehrmaliges Umfällen aus verdünnter Natronlauge und darauffolgendes Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigt. Die so gewonnene Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit der oben beschriebenen überein.

Benzoylierung des Farbstoffes aus 4, 10-Diacetyl-3, 9-dichlorperylen.

0.2 g feinst gepulverter Farbstoff werden mit 10 cm^3 Benzoylchlorid unter Rückfluß 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen braunen Lösung kristallisieren beim Erkalten kurze braune Nadeln aus. Man saugt ab, wäscht mit Benzoylchlorid und Alkohol und trocknet bei 180° . Die Verbindung wird vorteilhaft aus Nitrobenzol, dem 10% Xylol zugesetzt sind, kristallisiert. Aus der dunkelbraunen Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine goldbraune Nadeln aus, die, im Vakuum getrocknet, zur Analyse kamen.

Die kristallisierte Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zunächst mit brauner Farbe, die nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen über rein Grün in Blau umschlägt. Wasser fällt aus der blauen Lösung den ursprünglichen Farbstoff aus.

| | | | | | | |
|----------|----------|-------|---------------------|-----------------|---------|----------------------|
| 4.000 mg | Substanz | gaben | 11.75 mg | CO_2 , | 1.33 mg | H_2O |
| 3.258 mg | " | " | 9.56 mg | CO_2 , | 1.04 mg | H_2O |
| 5.849 mg | " | " | 0.201 cm^3 | N (24°, 727 mm) | | |
| 4.753 mg | " | " | 0.165 cm^3 | N (23°, 727 mm) | | |

Ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2$: C 80.77%, H 3.78%, N 3.49%.
 Gef.: C 80.11, 80.03%, H 3.72, 3.57%, N 3.78, 3.83%.

Einwirkung von Benzaldehyd auf den aus Diacetyldichlorperylen dargestellten Farbstoff.

0.5 g fein gepulverter Farbstoff wurden mit 30 g Benzaldehyd und 3 g wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluß im Ölbad (Badtemperatur 190°) gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich tiefviolett; nach dem Erkalten saugt man das abgeschiedene Reaktionsprodukt ab und wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet im Vakuum bei 180° . Der Rückstand löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, die sich auch beim Erwärmen nicht ändert; er ist schwer verküppbar. Die Küpe ist violettblau, Baumwolle wird in dumpfen rotstichig blauen Tönen angefärbt.

Da die Schwerlöslichkeit der Verbindung eine weitere Reinigung unmöglich machte, mußte das Rohprodukt zur Analyse gebracht werden.

5·383 *mg* Substanz gaben 16·18 *mg* CO₂, 1·77 *mg* H₂O

4·148 *mg* „ „ 12·56 *mg* C₂O, 1·22 *mg* H₂O.

Ber. für C₄₀H₂₂O₂N₂: C 85·38%, H 3·95%.

Gef.: C 81·18, 82·58%, H 3·68, 3·29%.

Die Substanz enthielt auch ca. 1·5% Asche.