

# Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XX. Mitteilung)

Von

Konrad Funke, Franz Kirchmayr und Herbert Wolt

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes  
der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1928)

In der XII. Mitteilung<sup>1</sup> ist die Darstellung eines Dinitroperylens beschrieben. Das entsprechende Diaminoperlylen schien von Interesse, da ihm bei der vielseitigen, großen Reaktionsfähigkeit der Amine eine erhöhte Bedeutung zukommt. Auch war zu hoffen, daß durch Reaktionen der Amine weitere Hinweise auf die Stellung der beiden Substituenten gegeben würden.

Bei der Reduktion haben sich indessen unerwartete Schwierigkeiten ergeben. Daß die Methoden, die die Nitrochinone des Perylens<sup>2</sup> in Aminochinone überführen, hier versagen, ist nicht verwunderlich. Daß aber auch die Reduktionsmittel, die Zinke beim Tetranitroperlylen<sup>3</sup> zu erfolgreicher Anwendung bringt, nicht zum Ziele führen, war nicht vorauszusehen. So erhält man bei Anwendung von Natriumhydro-sulfit in alkalischer Lösung aus Dinitroperlylen einen Körper, der keinerlei Kristallisationsfähigkeit zeigt. Ebenso verhält es sich, wenn man in saurer Lösung, wie mit Schwefelsäure und Zink oder Kupfer, arbeitet. Das beim Eingießen in Wasser gewonnene Produkt stellt ein Gemenge dar. Auch Natriumsulfid in wässerig-alkalischer Lösung führte zu einem Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Da der Grund dieser schweren Reduzierbarkeit vielleicht auch in der Schwerlöslichkeit des Dinitroperylens liegt, wurde nach einer Reduktionsmethode gesucht, die die Anwendung eines organischen Lösungsmittels gestattet. Die Erwartungen, die auf das Phenylhydrazin gesetzt wurden, haben sich erfüllt. Das Dinitroperlylen geht beim Erwärmen in diesem Reduktionsmittel, das also zugleich als Lösungsmittel dient, in Lösung, und das gesuchte Diaminoperlylen scheidet sich nach längerer Reaktion beim Erkalten in prächtigen, braunen, wetzsteinförmigen Nadeln, die nach Abtrennung der Reaktionsflüssigkeit tiefgrünen Metallglanz zeigen, ab. Die anfänglich sehr stürmische Reaktion kann durch Verdünnen mit

<sup>1</sup> A. Zinke, K. Funke und N. Lorber, B. 60, 580 (1927).

<sup>2</sup> A. Zinke und H. Schöpfer, Monatsh. f. Ch. 44, 365 (1923).

<sup>3</sup> A. Zinke, W. Hirsch und E. Brozek, XIX. Mitteilung.

Xylol etwas gelindert werden, wodurch sich allerdings die Reaktionsdauer verlängert. Auch Hydrazinhydrat in xylo-lischer Lösung reduziert in stundenlanger Reaktion (besser und kürzer in der Bombe) das Dinitroperylene zum Diaminoperylen, das sich auch hier in derselben Kristallform abscheidet. Das neue Perylenderivat löst sich in der Wärme ziemlich leicht in Nitrobenzol und Anilin und kristallisiert daraus wie aus Phenylhydrazin; in Xylol löst es sich sehr schwer und scheidet sich daraus in rotbraunen Nadelbüscheln mit oliv-grünem Metallglanz ab.

Die nun einmal bekannten Eigenschaften des Amins, besonders die charakteristische, anfänglich sattgrüne Lösungs-farbe in Schwefelsäure, haben die Suche nach weiteren, erfolg-reichen Reduktionsmethoden erleichtert. Vor allem wurden die früheren Reduktionsprodukte durch Extraktionen nach eventuellem Gehalt an Diamin untersucht und dabei gefunden, daß nur bei der Reduktion mit Natriumsulfid teilweise Diaminoperylen entsteht, das mit Xylol ausgezogen werden konnte. Dieser Reduktionsversuch wurde nun dahin geändert, daß mit starker alkoholischer Lauge gearbeitet wird. Die Hauptmenge ist nun Diamin. Aber erst die Verwendung von Natriumhydro-sulfid in starker alkoholischer Natronlauge brachte den vollen Erfolg. Das Diaminoperylen scheidet sich hier fast rein in braunen Kriställchen und guter Ausbeute aus.

Im Verlaufe der Reduktionsversuche ist es bisher nicht gelungen, ein Zwischenprodukt zu fassen.

Über die Stellung der Substituenten kann bisher direkt nichts ausgesagt werden. Zinke erhält durch Behandeln des Dinitroperylens und Tetranitroperylens mit Schwefelsäure das 3, 4, 9, 10-Dichinon<sup>4</sup>. Es kommen also nur diese vier Stellen in Frage, denn die Nitrierung zum Tetranitroperylene verläuft über das Dinitroperylene. Die 3, 4- oder 9, 10-Stellung scheidet aus, denn dann müßten bei Einwirkung von Säurechloriden, Säureanhydriden und Aldehyden Perimidinprodukte entstehen<sup>5</sup>. Durch Oxydation konnte bisher weder das 3, 10 noch das 3, 9-Chinon dargestellt werden. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Stellen bleibt also weiteren Versuchen vorbehalten.

Das Diaminoperylen wurde weiters durch mehrere Derivate charakterisiert, die im experimentellen Teil beschrieben sind. Sie sind größtenteils sehr schwer lösliche Produkte und zeigen bis 380° keinen Schmelzpunkt. Einige davon wurden nur zu optischen Untersuchungs-zwecken dargestellt.

Bei der Reaktion des Diamins mit Phthalsäureanhydrid in nitrobenzolischer Lösung ergab die Analyse, daß nur eine Aminogruppe substituiert wird, erst in der Schmelze ohne

<sup>4</sup> A. Zinke, XIX. Mitteilung.

<sup>5</sup> Fr. Sachs, A. 365, 53–134 (1909).

Lösungsmittel tritt auch der zweite Phthaloylrest ein. Die bei der ersten Reaktion frei bleibende Aminogruppe konnte durch neuerliche Reaktion mit *p*-Chlorbenzoylchlorid erwiesen werden.

### Experimenteller Teil.

#### Reduktion des Dinitroperylens.

##### a) Mit Phenylhydrazin.

1 g Dinitroperylen wird in 3 bis 4 g Phenylhydrazin suspendiert und zuerst gelinde erwärmt, um die stürmisch einsetzende Reaktion zu mildern. Nachdem das stürmische Aufschäumen der Reaktionsflüssigkeit nachgelassen hat, erhitzt man bis nahezu zum Siedepunkt des Phenylhydrazins und führt so in zirka eineinhalb Stunden den Prozeß zu Ende. Eine erkaltete Probe muß im Mikroskop die typischen Diaminokristalle zeigen. Beim Erkalten scheidet sich aus der dunkelrotbraun gefärbten Flüssigkeit das Diamin in braunen, derben, wetzsteinförmigen Nadeln aus. Es wird genutscht, mit Anilin, Alkohol, verdünnter Salzsäure und wieder Alkohol gewaschen. Das Produkt hat in Masse dunkelgrünen Metallglanz. Ausbeute 0·5 g. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit sattgrüner Farbe auf, die bald im durchfallenden Licht in dicker Schicht karminrot, in dünner blaugrün wird und nun rotviolette Fluoreszenz zeigt. In Anilin und Nitrobenzol löst sich das Diamin leicht mit rotbrauner Farbe und kristallisiert daraus wie aus Phenylhydrazin, in Xylol sehr schwer mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz und scheidet sich daraus in rotbraunen Nadelbüscheln aus. Zur Reinigung wird mehrmals aus Nitrobenzol und Xylol umkristallisiert. Bis 400° kein Schmelzpunkt.

4·191 mg Substanz gaben 1·83 mg H<sub>2</sub>O, 13·11 mg CO<sub>2</sub>.

4·125 mg " " 1·81 mg H<sub>2</sub>O, 12·91 mg CO<sub>2</sub>.

4·558 mg " " 0·428 cm<sup>3</sup> N (728 mm, 28°).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>: C 85·07, H 5·00, N 9·93%.

Gef.: C 85·25, 85·36, H 4·89, 4·91, N 10·20%.

Bei größeren Mengen Ausgangsmaterial empfiehlt es sich, wegen der dann zu stürmischen Reaktion mit etwas Xylol zu verdünnen, wodurch die Reaktionsdauer verlängert wird. Man beendet den Prozeß auch hier, wenn sich im Mikroskop in einer Probe die typischen Diaminoperylenkristalle zeigen.

##### b) Mit Hydrazinhydrat.

1 g feinst gepulvertes Dinitroperylen wird mit 3 g Hydrazinhydrat und 20 cm<sup>3</sup> Xylol am Rückflußkühler 6 Stunden gekocht. Es tritt keine vollständige Lösung ein, die Suspension nimmt eine violettstichige, rotbraune Farbe an. Das durch Absaugen gewonnene Produkt ist mit dem oben beschriebenen Diaminoperylen identisch. Es wird mit verdünnter Salzsäure und Alkohol gewaschen.

## c) Mit Hydrazinhydrat in der Bombe.

0.5 g fein gepulvertes Dinitroperylene wird mit 1 g Hydrazinhydrat in der Bombe 3 Stunden bei 170—180° erhitzt. Auch hier bildet sich Diaminoperylene in sehr reiner Form, das mit Alkohol als violettbrauner Körper aus dem Bombenrohr auf die Nutsche gebracht und mit verdünnter Salzsäure und Alkohol gewaschen wird. Ausbeute 0.25 g.

## d) Mit Natriumhydrosulfid.

3 g feinst gepulvertes Dinitroperylene werden in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol und 150 cm<sup>3</sup> 10%iger Natronlauge suspendiert, mit 15 g kristallisiertem NaHS versetzt und 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Farbe der anfänglich braunen Lösung schlägt bald in intensiv Violett, dann endgültig in Sattbraun um. Nach dem Erkalten wird genutscht und mit Alkohol gewaschen. Das Diaminoperylene liegt hier in braunen kleinen Kristallen vor. Rohausbeute 75% der Theorie.

Bei Anwendung von Na<sub>2</sub>S nimmt man denselben Ansatz; der Reaktionsverlauf ist nach den Farbenumschlägen gleich, das Produkt jedoch nicht so rein wie bei der Verwendung von NaHS.

## Diäcetyl-Diaminoperylene.

0.4 g Diamin werden in 15 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 45 Minuten gekocht. Die braune Lösung verfärbt sich sofort gelb. Nach dem Erkalten wird genutscht, mit Eisessig, Wasser, Alkohol gewaschen. Das Produkt ist in den niedersiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich; auch in Nitrobenzol löst es sich schwer und wird daraus bei der Reinigung in langen, gelben Nadeln erhalten. In Schwefelsäure löst es sich in dicker Schicht mit saphirblauer, in dünner mit violetter Farbe und dunkelgrüner Fluoreszenz.

3.960 mg Substanz gaben 1.75 mg H<sub>2</sub>O, 11.39 mg CO<sub>2</sub>.

4.533 mg " " " 1.97 mg H<sub>2</sub>O, 13.10 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 78.66, H 4.95%.

Gef.: C 78.82, 78.44, H 4.86; H 4.95%.

## Di-Chloräcetyl-Diaminoperylene.

0.5 g Diamin werden in Nitrobenzol gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> Chloräcetylchlorid versetzt und 10 Minuten gekocht. Der neue Körper scheidet sich sofort aus. Es wird genutscht in Nitrobenzol und Alkohol gewaschen. Das Produkt ist in den niedersiedenden Lösungsmitteln unlöslich, selbst in Nitrobenzol sehr schwer löslich, und wird daraus in sehr kleinen gelben Kristallen bei der Reinigung erhalten. Beilsteinprobe positiv. Lösungsfarbe in Schwefelsäure ultramarinblau.

4.380 mg Substanz gaben 1.480 mg H<sub>2</sub>O, 10.700 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 66.20, H 3.71%.

Gef.: C 66.62, H 3.78%.

## Dibenzoyl-Diaminoperylene.

0.5 g feinst pulverisiertes Diamin wird in 7 cm<sup>3</sup> Xylol und 3 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol suspendiert, hierauf 5 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid zugesetzt und 15 Minuten gekocht. Das Produkt scheidet sich in gelben Nadeln aus. Es wird nach dem Erkalten genutscht und mit Xylol gewaschen. Rohausbeute 0.5 g. In den niedersiedenden Lösungsmitteln ist es wenig mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich, sehr leicht aber in Nitrobenzol, weshalb sowohl die Reaktion, wie das Umkristallisieren in einem Nitrobenzol-Xylolgemisch vorgenommen werden muß. In Schwefelsäure löst es sich anfänglich mit grüner Farbe, die in Blau mit rotvioletter Fluoreszenz übergeht.

5.147 mg Substanz gaben 2.10 mg H<sub>2</sub>O, 15.63 mg CO<sub>2</sub>.

4.738 mg " " 1.89 mg H<sub>2</sub>O, 14.37 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 83.23, H 4.53%.

Gef.: C 82.82, 82.72; H 4.57, 4.46%.

Di-*p*-Chlorbenzoyl-Diaminoperylene.

0.2 g Diamin werden in Nitrobenzol gelöst, 2 cm<sup>3</sup> *p*-Chlorbenzoylchlorid zugesetzt und 10 Minuten gekocht. Sofort scheidet sich das Reaktionsprodukt in feinen langen Nadeln aus. Es ist in den niedersiedenden Lösungsmitteln kaum löslich, sehr schwer löslich in Nitrobenzol und wird daraus beim Umkristallisieren in prächtig gelben, langen Nadeln erhalten. Rohausbeute 0.3 g. Die Lösungsfarbe in Schwefelfarbe ist gleich der des Benzoylproduktes.

4.470 mg Substanz gaben 1.390 mg H<sub>2</sub>O, 12.045 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 72.97, H 3.61%.

Gef.: C 73.49, H 3.48%.

Di-*p*-Brombenzoyl-Diaminoperylene.

0.5 g Diamin wird in 8 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst und 2 g Brombenzoylchlorid zugesetzt, hierauf 15 Minuten gekocht. Der neue Körper fällt sofort in gelben Nadeln aus. Rohausbeute 1 g, welche Menge sich erst in 500 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol löst und daraus bei der Reinigung kristallin wieder gewonnen wird. In den niedersiedenden Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Auch das eingetretene Brom ändert die Schwefelsäurelösungsfarbe des Benzoylproduktes nicht.

6.836 mg Substanz gaben 1.97 mg H<sub>2</sub>O, 15.84 mg CO<sub>2</sub>.

4.872 mg " " 1.43 mg H<sub>2</sub>O, 11.30 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: C 62.95, H 3.11%.

Gef.: C 63.20, 63.25; H 3.22, 3.28%.

Di-*α*-Naphthoyl-Diaminoperylene.

0.5 g Diamin werden in 20 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst, 2 g *α*-Naphthoylchlorid zugesetzt und 10 Minuten gekocht. Es bildet sich sofort der neue Körper in Form von kleinen, gelben Nadeln. Rohausbeute 0.8 g. Er ist in Nitrobenzol äußerst schwer löslich; 0.2 g wurden daher aus 350 cm<sup>3</sup> Chinolin umkristallisiert, woraus

er in dünnen, gelben, wetzsteinförmigen Blättchen kristallisiert. In Schwefelsäure löst er sich grün, das bald in Blau übergeht.

5·710 mg Substanz gaben 0·224 cm<sup>3</sup> N (734 mm, 22°).

Ber. für C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: N 4·75%.

Gef.: N 4·38%.

### Perylen-Diurethan.

10 cm<sup>3</sup> Chlorkohlensäureäthylester werden mit 25 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol vermischt, 0·5 g Diamin zugegeben und 10 Minuten gekocht. Es bildet sich rasch der neue Körper in langen, gelben Nadeln. Rohausbeute 0·7 g. Er löst sich in Xylol sehr schwer mit hellgelber Farbe und giftgrüner Fluoreszenz und wird aus der 250 fachen Volumenmenge Nitrobenzol umkristallisiert, wobei er sich in gelben Nadeln ausscheidet. Lösungsfarbe in Schwefelsäure rotviolett, die beim Erwärmen in Tiefblau, dann Rot mit stark roter Fluoreszenz übergeht.

6·065 mg Substanz gaben 0·361 cm<sup>3</sup> N (734 mm, 18°).

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: N 6·57%.

Gef.: N 6·74%.

### Di-Benzyliden-Diaminoperülen.

0·2 g Diamin werden in einem Gemisch von 6 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol und 15 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd 10 Minuten gekocht. Das neue Produkt fällt sofort in kupferrotglänzenden Blättchen aus. Da es in Nitrobenzol äußerst leicht löslich ist, wird es in Xylol, in dem es sich mit hellbrauner Farbe löst, umkristallisiert. Buchenblattähnliche Kristalle. Auch Pyridin gibt dieselbe Lösungsfarbe und dasselbe Kristallbild. Schwefelsäure löst in der Kälte permanganatrot, in der Wärme berlinerblau.

4·333 mg Substanz gaben 0·236 cm<sup>3</sup> N (730 mm, 23°).

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>: N 6·11%.

Gef.: N 6·03%.

### Di-o-Oxybenzyliden-Diaminoperülen.

Die Reaktion wird gleich der obigen mit Salizylaldehyd durchgeführt. Der Körper wird aus viel Xylol umkristallisiert und scheidet sich in kupferrotglänzenden, sechseckigen Blättchen ab. Lösungsfarbe in Schwefelsäure in der Kälte rot, in der Wärme blau.

4·275 mg Substanz gaben 0·216 cm<sup>3</sup> N (724 mm, 24°).

4·835 mg " " " 0·241 cm<sup>3</sup> N (724 mm, 24°).

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: N 5·71%.

Gef.: N 5·53, 5·46%.

### Mono-Phthaloyl-Diaminoperülen.

0·4 g Diaminoperülen werden in 20 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst, 1 g Phthalsäureanhydrid zugegeben und 5 Minuten gekocht. Es

scheiden sich bald kleine, braune, wetzsteinförmige Nadeln ab. Nach dem Erkalten wird genutscht und mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen. Der Körper ist braun. Rohausbeute 0.7 g. Es wird aus Nitrobenzol umkristallisiert und der neue Körper daraus in seidig glänzenden, tiefbraunen Nadeln erhalten. Er ist in den niedersiedenden Lösungsmitteln kaum löslich, in Nitrobenzol sehr leicht. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist anfänglich blau und geht beim Erwärmen in Rot mit stark roter Fluoreszenz über.

7.405 mg Substanz gaben 0.453 cm<sup>3</sup> N (731 mm, 22°).

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: N 6.80%.

Gef.: N 6.81%.

### Di-Phthaloyl-Diaminoperlylen.

0.6 g Diamin werden mit 1 g Phthalsäureanhydrid feinst verrieben und 45 Minuten auf 170° im Ölbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Phthalsäureanhydrid durch Auskochen mit Benzol entfernt. Rohausbeute 1.35 g. Das neue Produkt ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Aus der 60fachen Volumensmenge Chinolin umkristallisiert, erhält man es in kleinen, orangeroten Nadeln. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist in der Kälte hellviolett und geht beim Erwärmen in die des Monophthaloylproduktes über.

4.455 mg Substanz gaben 1.300 mg H<sub>2</sub>O, 13.110 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>36</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 79.68, H 3.35%.

Gef.: C 80.25, H 3.26%.

### Monophthaloyl-Mono-*p*-Chlorbenzoyl-Diaminoperlylen.

0.5 g Monophthaloyldiaminoperlylen werden in 10 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol gelöst, 20 cm<sup>3</sup> *p*-Chlorbenzoylchlorid zugesetzt und 10 Minuten gekocht. Die braune Lösungsfarbe wird bald lichter und gelbe Nadeln scheiden sich aus. Der erhaltene Körper wird aus Nitrobenzol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert. Er ist hellbraun. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist anfänglich braun, in dünner Schicht olivgrün und geht auch hier beim Erwärmen in die Lösungsfarben des Monophthaloylproduktes über.

4.590 mg Substanz gaben 1.375 mg H<sub>2</sub>O, 12.955 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>35</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl: C 76.27, H 3.48%.

Gef.: C 76.97, H 3.35%.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Z i n k e, für die Förderung und das Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbringt, den herzlichsten Dank aussprechen.