

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXI. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz und Emerich Pöchmüller

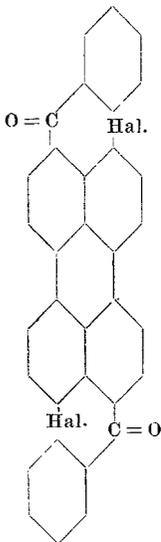
(Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1928)

Bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf 3,9-Dihalogenperylene entsteht 3,9-Dicyanperylen¹, das sich zur entsprechenden Dicarbonsäure² verseifen läßt.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn man substituierte Halogenperylene der Einwirkung von Kupfercyanür unterwirft. Aus 3,9-Dichlor-4,10-diacylperylenen mit aliphatischen Acylgruppen entstehen bei der Behandlung mit Kupfercyanür dunkel gefärbte Produkte, die den Charakter von Küpenfarbstoffen haben. Wie in der früheren Mitteilung³ ausgeführt, bilden sich hierbei unter intramolekularer Umwandlung Produkte, die den Kardoschen Farbstoffen⁴ nahe stehen.

Es schien nun von Interesse, die Einwirkung von Kupfercyanür auf 3,9-Dihalogen-4,10-diacylperylene zu untersuchen. Verbindungen dieser Art wurden schon von Zinke⁵ und Mitarbeitern dargestellt. Behandelt man 3,9-Dihalogen-4,10-diacylperylene (I) mit Kupfercyanür in siedendem Chinolin,



I.

Hal. = Br, Cl.

so erhält man ein ziegelrotes kristallisiertes Reaktionsprodukt, das durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Chinolin gereinigt werden kann. Den Analysen nach sind an die Stelle der Halogene zwei Cyangruppen eingetreten.

Bei der Verseifung des 3,9-Dicyanperylens bildet sich, je nachdem ob man sie mit alkoholischer Kalilauge oder mit konzentrierter Schwefelsäure durchführt, Perylen-3,9-dicarbonsäure, bzw. eine Perylen-3-anhydrocarbonsäure-4-sulf-

¹ Monatsh. f. Ch. 48, 585 (1927).

² Monatsh. f. Ch. 48, 585 (1927).

³ Monatsh. f. Ch. 50, 563 (1928).

⁴ M. Kardos, Friedländer Bd. 12, S. 392.

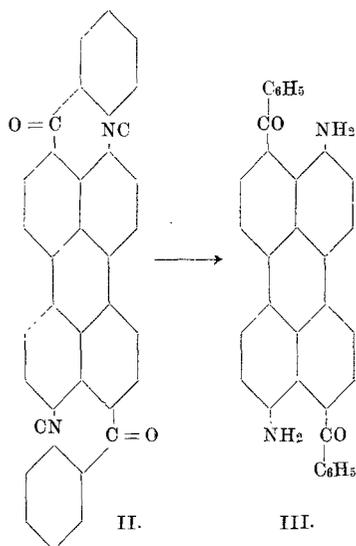
⁵ B. 58, 329, 331, 799 (1925).

imid-9-carbonsäure⁶. Behandelt man die aus 3,9-Dichlor-4,10-dibenzoylperylen mit Kupfercyanür dargestellte Verbindung mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine grüne Lösung, aus der durch Zusatz von Wasser ein Körper in blauen Flocken ausgefällt wird. Dieses Verseifungsprodukt kann durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in dunklen, metallisch glänzenden Nadelchen erhalten werden.

Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab Werte, die zur Formel $C_{34}H_{22}O_2N_2$ führen. Die Substanz enthält demnach Stickstoff; die aufgestellte Formel entspricht einem Diaminodibenzoylperylen. Das Vorhandensein der Aminogruppen ließ sich durch Darstellung einer Benzoylverbindung nachweisen. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid bildet sich ein in roten Nadeln kristallisierendes Produkt, das der Zusammensetzung nach dem erwarteten *N*-Dibenzoyldiaminodibenzoylperylen entspricht.

Die Tatsache, daß bei der Verseifung des Reaktionsproduktes aus Dibenzoyldihalogenperylen und Kupfercyanür mit konzentrierter Schwefelsäure ein Diaminodibenzoylperylen erhalten wird, läßt darauf schließen, daß in ihm eine Isocyan-

verbindung vorliegt. Die Stellung der Substituenten ist durch die Struktur des Ausgangsmaterials gegeben, die neue Verbindung entspricht dem 3,9-Dibenzoyl-4,10-diisocyanperylen (II), das Verseifungsprodukt dem 4,10-Diamino-3,9-dibenzoylperylen (III).



Da Isocyanverbindungen in der Regel nur bei der Einwirkung von Merkurcyanid, Silbercyanid und Zinkeyanid auf Halogenverbindungen⁷ gebildet werden, so ist die Ursache, daß bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf Dihalogenidibenzoylperylene eine Isocyanverbindung entsteht, offenbar auf das Vorhandensein der Benzoyl zurückzuführen. Die Natur der reagierenden Halogenatome ist auf den Verlauf der Umsetzung ohne Einfluß, denn die aus Dibenzoyldichlor- und Dibenzoyldibromperylen mit Kupfercyanür dargestellten Verbindungen sind identisch.

Wir haben die Absicht, die Untersuchungen auch auf andere Diaroyldihalogenperylene auszudehnen. Beim 3,9-Di-*p*-brombenzoylperylen haben wir Versuche bereits ausgeführt.

Wir haben die Absicht, die Untersuchungen auch auf andere Diaroyldihalogenperylene auszudehnen. Beim 3,9-Di-*p*-brombenzoylperylen haben wir Versuche bereits ausgeführt.

⁶ Monatsh. f. Ch. 48, 641 (1927).

⁷ Houben-Weyl, Methoden d. org. Chem., 2. Aufl. B. IV, S. 25.

Man erhält bei der Einwirkung von Kupfercyanür auf diese Verbindung ein Produkt, dessen Zusammensetzung den Eintritt von zwei Cyangruppen ergibt. Leider konnte bisher das Schwefelsäureverseifungsprodukt nicht kristallisiert erhalten werden. Da es aber in Lauge unlöslich ist, so dürfte es sich auch in diesem Falle ursprünglich um eine Isocyanverbindung handeln.

Im experimentellen Teil ist die Darstellung von Dipropionyl- und Dibutyrylperylene beschrieben. Versuche, diese Verbindungen durch Zinkstaubdestillation zu Alkylperylenen zu reduzieren, brachten kein befriedigendes Ergebnis. Das Destillationsprodukt scheint der Hauptmenge nach aus Perylen zu bestehen; offenbar findet eine Abspaltung der Acylgruppen statt.

Beschreibung der Versuche.

3,9-Dibenzoyl-4,10-diisocyanperylene (II).

a) Aus 3,9-Dibenzoyl-4,10-dichlorperylene
(I, Hal. = Cl).

3 g Dichlordibenzoylperylene werden mit 3 g Kupfercyanür in 60 g Chinolin $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um eventuell vorhandene Kupfersalze zu lösen, und der Rückstand abwechselnd mit Nitrobenzol und Chinolin umkristallisiert. Die Substanz ist sehr schwer löslich; zur vollständigen Lösung wird die 300fache Menge Nitrobenzol, bzw. die 80—100fache Menge Chinolin benötigt. Man erhält die neue Verbindung in Form ziegelroter Blättchen, die bis 360° nicht schmelzen. In Alkohol, Aceton, Eisessig und Ligroin ist die Substanz praktisch unlöslich, etwas in Xylol und Anilin, leichter in Nitrobenzol und Chinolin löslich. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist smaragdgrün.

3·206 mg Substanz gaben 9·99 mg CO₂, 0·99 mg H₂O
4·451 mg „ „ 0·225 cm³ N (737 mm, 19·5°).
Ber. für C₃₆H₁₈N₂O₂: C 84·68, H 3·56, N 5·49%.
Gef.: C 84·98, H 3·46, N 5·72%.

b) Aus 3,9-Dibenzoyl-4,10-dibromperylene
(I, Hal. = Br).

3 g 3,9-Dibrom-4,10-Dibenzoylperylene werden mit 3 g Kupfercyanür in 60 g Chinolin eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Die erhaltene Verbindung stimmt in allen ihren Eigenschaften wie auch hinsichtlich des Ergebnisses der Elementaranalyse mit dem früher erhaltenen Dibenzoyldiisocyanperylene überein.

4·064 mg Substanz gaben 0·204 cm³ N (729 mm, 21°).
Ber. für C₃₆H₁₈N₂O₂: N 5·49%.
Gef.: N 5·59%.

Verseifung des 3,9-Dibenzoyl-4,10-diisocyanperylens mit konzentrierter Schwefelsäure.

0.5 g Dibenzoyldiisocyanperylen werden in 25 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden am siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die smaragdgrüne Lösung in 75 cm³ Wasser eingegossen. Es entsteht ein blauer Niederschlag, der abgesaugt und nach dem Waschen bis zur Schwefelsäurefreiheit im Vakuum getrocknet wurde. Rohausbeute 0.55 g. Um die letzten Spuren von Schwefelsäure aus dem Fällungsprodukt zu entfernen, schlämmt man die Substanz in verdünntem Ammoniak auf, filtriert und kristallisiert zwecks Reindarstellung mehrmals aus der 200fachen Menge Nitrobenzol um. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in Form dunkler Nadeln mit schwach metallischem Glanz; ein Schmelzpunkt konnte bis 360° nicht beobachtet werden. In Alkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, Benzol und Xylol ist die Verbindung spurenweise löslich, die Lösungen zeigen blaßviolette Färbung. In heißem Nitrobenzol, Anilin und Pyridin gut löslich; die Lösungsfarben sind in dicker Schichte weinrot, in dünner Schichte violett. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit smaragdgrüner Farbe; durch Wasser wird sie in Form blauer Flocken gefällt.

4.089 mg	Substanz	gaben	12.53 mg	CO ₂ ,	1.38 mg	H ₂ O
5.542 mg	"	"	16.95 mg	CO ₂ ,	1.75 mg	H ₂ O
3.555 mg	"	"	0.194 cm ³	N	(731 mm,	22°)
3.632 mg	"	"	0.191 cm ³	N	(732 mm,	22°).

Ber. für C₃₄H₂₂O₂N₂: C 83.23, H 4.52, N 5.71 %.

Gef.: C 83.57, 83.41; H 3.53, 3.78; N 6.07, 5.86 %.

Benzoylierung des 3,9-Dibenzoyl-4,10-Diaminoperylens (III).

0.5 g des Dibenzoyldiaminoperylens werden mit 7 g Benzoylchlorid 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die Verbindung löst sich unter Chlorwasserstoffentwicklung mit roter Farbe auf. Nach beendeter Reaktion läßt man 24 Stunden kristallisieren und saugt das in ziegelroten Nadeln abgeschiedene Reaktionsprodukt ab. Rohausbeute 0.35 g. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum wird mehrmals aus der 100fachen Menge Xylol umkristallisiert. Die auf diese Weise erhaltene, in rotgelben Nadeln kristallisierte Verbindung sintert bei 350°, zeigt aber keine Tendenz zum Schmelzen. In tiefer siedenden Lösungsmitteln ist die Substanz nur spurenweise mit schwach gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich; in Xylol, Nitrobenzol und Anilin ist sie verhältnismäßig leicht löslich; die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot und besitzt orangefarbene Fluoreszenz, beim Erwärmen wird die Lösung grün (Verseifung).

5·149 mg Substanz gaben 0·176 cm³ N (728 mm, 23°)

3·874 mg " " 0·141 cm³ N (728 mm, 24°).

Ber. für C₄₈H₃₀O₄N₂: N 4·02 %.

Gef.: N 3·78, 4·01 %.

Einwirkung von *p*-Brombenzoylchlorid auf Perylen.

2·5 g fein gepulvertes Perylen werden mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 5 g *p*-Brombenzoylchlorid in 75 cm³ Schwefelkohlenstoff unter Chlorkalziumverschluss 24 Stunden bei ca. 10° sich selbst überlassen. Nach dem Abddestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird die blaue Aluminiumchloriddoppelverbindung mit kaltem Wasser zersetzt und nach mehreren Stunden Stehen aufgeköcht und filtriert. Rohausbeute 5·5 g. Zwecks Reinigung wird die Verbindung einige Male aus der 10fachen Menge Anilin umkristallisiert, wobei man sie in Form gelber Blättchen erhält, die bei 308° schmelzen. In tiefer siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung wenig löslich; die Lösungen sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz; in Anilin und Nitrobenzol gut löslich mit braungelber Farbe. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ultramarinblau.

3·437 mg Substanz gaben 2·10 mg AgBr

3·920 mg " " 2·38 mg AgBr.

Ber. für C₃₄H₁₈O₂Br₂: Br 25·86 %.

Gef.: Br 26·00, 25·84 %.

Einwirkung von Kupfercyanür auf Di-*p*-brombenzoylperylene.

2 g Di-*p*-brombenzoylperylene werden mit 2 g Kupfercyanür in 30 g Chinolin 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 12stündigem Stehen wird das in rotbraunen Nadelbüscheln abgeschiedene Reaktionsprodukt filtriert und mit verdünnter Salzsäure ausgeköcht. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus der 10fachen Menge Chinolin erhält man die Substanz in Form rotbrauner Nadeln, die bei 293° schmelzen. In Alkohol, Aceton, Eisessig ist die Substanz unlöslich, etwas löslich in Xylol mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; gut löslich in Chinolin, Anilin und Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blau.

3·670 mg Substanz gaben 0·180 cm³ N (741 mm, 22°)

4·199 mg " " 0·201 cm³ N (742 mm, 21°).

Ber. für C₃₀H₁₈O₂N₂: N 5·49 %.

Gef.: N 5·53, 5·42 %.

Über die Art der Bindung der Cyangruppen mit dem Grundgerüst konnten wir keine Entscheidung treffen, da wir das beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Reaktionsprodukt nicht zur Kristallisation bringen konnten.

Einwirkung von Propionylechlorid auf Perylen.

Eine innige Mischung von 5 g Perylen und 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid werden in 150 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen und 4 g Propionylechlorid zugesetzt. Das Ganze wird bei Eiskühlung 24 Stunden reagieren gelassen, dann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der violette Rückstand mit Eis zersetzt, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Für die Reindarstellung der Verbindung ist es zweckmäßig, sie 5—6mal aus einer Mischung von Nitrobenzol-Xylol (2 : 1) umzukristallisieren. Man erhält so braune glänzende Blättchen, die bei 247° schmelzen. Ausbeute 2 g. In Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol löst sich die Verbindung nur wenig; die Lösungsfarben sind gelb und besitzen grüne Fluoreszenz. Leicht löst sie sich in Xylol, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett und besitzt rote Fluoreszenz.

4·976 mg Substanz gaben 15·86 CO₂, 2·46 mg H₂O

4·926 mg " " 15·53 CO₂, 2·38 mg H₂O

Ber. für C₂₆H₂₀O₂: C 85·68, H 5·53 %

Gef.: C 85·94, 85·98, H 5·53, 5·41 %.

Einwirkung von *n*-Butyrylchlorid auf Perylen.

5 g Perylen und 10 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden feinst gepulvert in 150 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen und die Flüssigkeit mit 45 g *n*-Butyrylchlorid versetzt. Man überläßt das Ganze, mit Feuchtigkeitsabschluß versehen und unter Eiskühlung, 24 Stunden sich selbst. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes wird der grün gefärbte Rückstand mit Eis zersetzt und abgesaugt. Man wäscht zunächst mit kaltem Wasser und dann mit heißem. Ausbeute 45 g. Zur Reinigung kristallisiert man fünfmal aus einem Nitrobenzol-Xylolgemisch (2 : 1) um und erhält auf diese Weise die Verbindung in Form gelbbrauner, glänzender Blättchen, die bei 253° schmelzen. In tiefer siedenden Lösungsmitteln ist die Substanz merklich löslich, die Lösungen besitzen gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz. In den höher siedenden Lösungsmitteln, wie Xylol, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin löst sie sich gut und kann daraus (mit Ausnahme von Anilin) kristallisiert erhalten werden. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett und zeigt rote Fluoreszenz.

4·770 mg Substanz gaben 15·02 mg CO₂, 2·50 mg H₂O

4·658 mg " " 14·67 mg CO₂, 2·53 mg H₂O.

Ber. für C₂₈H₂₄O₂: C 85·67, H 6·17 %

Gef.: C 85·88, 85·88, H 5·87, 6·04 %.