

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXII. Mitteilung)

Von

Alois Zinke und Norbert Schniderschitsch

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1929)

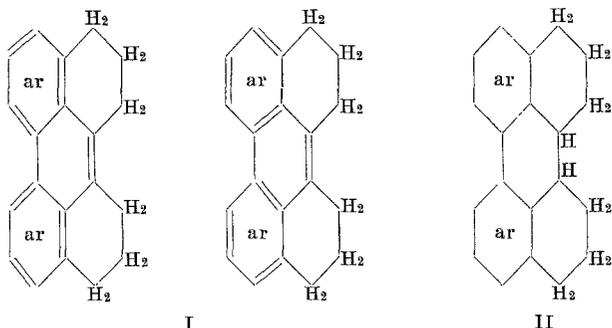
A. Zinke und E. Unterkreuter¹ haben durch Reduktion des Perylens mit Jodwasserstoff bei 250° unter Druck ein Hexahydroprodukt erhalten. Katalytische Hydrierungen wurden mit Perylen und seinen Derivaten noch nicht ausgeführt. Wie wir festgestellt haben, nimmt Perylen bei Zimmertemperatur in Eisessig in Gegenwart von Palladiumkohle leicht Wasserstoff auf. Aus der Reaktionsflüssigkeit wird durch Wasser ein reinweißer Körper abgeschieden, der durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Die Analyse ergab, daß ein Oktahydroperylen vorliegt.

Durch Auskochen der Palladiumkohle mit Eisessig erhält man eine schwach bläulich fluoreszierende Lösung, aus der durch Wasser gelbliche Flocken abgeschieden werden. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol erhält man schwach gelbe Kriställchen, die im Schmelzpunkt und im übrigen Verhalten mit den von Zinke und Unterkreuter beschriebenen Hexahydroperylen übereinstimmen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Einer weiteren Aufnahme von Wasserstoff unter unseren Versuchsbedingungen setzt das Perylen offenbar einen ziemlichen Widerstand entgegen; es ist uns bisher nicht gelungen, eine höhere Hydrierungsstufe zu erreichen.

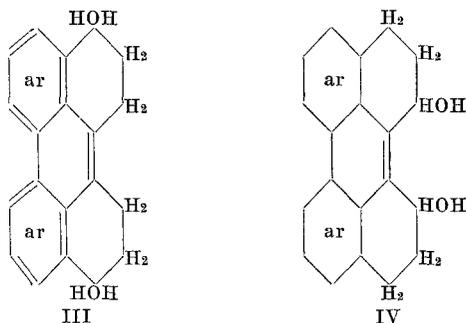
Für die Konstitution dieser Hydroperylene gibt es mehrere Möglichkeiten. Am ungezwungensten erscheint uns die Annahme, daß die Addition von Wasserstoff zunächst an den 1-, 2-, 3-, 10-, 11-, 12-Stellen erfolgt und zum Hexahydroperylen der Formel I führt.

Das Hexahydroprodukt besitzt am inneren Kern eine Äthylenbindung, womit einerseits seine, wenn auch schwache Eigenfarbe erklärlich ist, andererseits aber auch seine Fähigkeit, zwei weitere Wasserstoffatome zu addieren und ein Oktahydroperylen der Formel II zu bilden. Daß der weiteren Aufnahme ein Widerstand entgegengesetzt wird, ist durch den Umstand erklärlich, daß die nicht hydrierten Kerne im Oktahydroperylen (II) nunmehr rein aromatischen Charakter besitzen.

¹ Monatsh. f. Ch. 40, 405 (1919).



Anschließend an diese Versuche studierten wir die Wasserstoffaufnahme der drei bekannten Perylenchinone² bei der katalytischen Hydrierung unter den früher angeführten Bedingungen. 3,10- und 1,12-Chinon geben sauerstoffhaltige hydrierte Verbindungen, die den Analysen nach der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ entsprechen. Die Sauerstoffatome sind jedenfalls in Form von Hydroxylgruppen vorhanden, denn es ließen sich aus den beiden Hydrierungsprodukten Diacetyl-Derivate von einem Hexahydroperylen-diol gewinnen. Es werden also in diesem Falle ähnlich wie es Skita³ bei der katalytischen Hydrierung von Phenanthrenchinon und Anthrachinon festgestellt hat, auch hier kernhydrierte Hydrochinone (III, IV)



gebildet. Einigermaßen auffallend ist allerdings die Tatsache, daß die Wasserstoffaufnahme bei der Bildung eines hexahydrierten Produktes (wenigstens den bisherigen Versuchen nach) stehen bleibt. Allerdings ließ sich beim 1,12-Chinon eine zweite hydrierte Verbindung isolieren, in der möglicherweise ein Oktahydroperylen-hydrochinon vorliegt. Die isolierten Mengen waren jedoch so gering, daß sie zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichten.

Beim 3,9-Chinon konnten wir aus den Hydrierungsprodukten bisher eine einheitliche Verbindung nicht isolieren. Jedenfalls ist es aus den Analysen sichergestellt, daß die

² Monatsh. f. Ch. 40, 407 (1919); 44, 365 (1923); 45, 231 (1924); Ber. D. ch. G. 58, 2386 (1925).

³ Ber. D. ch. G. 58, 2685 (1925).

Hydrierung unter teilweiser Wegnahme von Sauerstoff verläuft.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auf andere Derivate ausgedehnt.

Experimenteller Teil.

Die Hydrierung wurde nach dem Verfahren von Fokin-Willstätter⁴ durchgeführt. Als Katalysator diente auf Kohle niedergeschlagenes Palladium. Zu seiner Bereitung wurde Tierkohle mit konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden jeder Eisenreaktion ausgekocht, in Wasser aufgeschlämmt und Palladiumchlorurlösung zugesetzt. Durch Beifügen von Formaldehyd und Natronlauge am Wasserbade wurde das Palladium unter Rühren auf die Kohle niedergeschlagen. Die Mengenverhältnisse wählten wir so, daß das Palladium 10% des Gesamtgewichtes des Katalysators ausmachte. Nach Waschen bis zur Chlorfreiheit und Trocknen über Ätzkali wurde die Palladiumkohle in einem Pulverglase aufbewahrt.

Hydrierung des Perylens.

1.5 g Katalysator wurden in 100 cm³ Eisessig suspendiert und in der Schüttelente bei 230–240 mm Hg Überdruck mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurde 1 g feinst zerriebenes Perylen zugesetzt. Nach etwa 20stündigem Schütteln unter gleichbleibendem Druck bei Zimmertemperatur von 19–23° war die Wasserstoffaufnahme zu Ende. Aus der von der Kohle befreiten farblosen Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser ein rein weißes Produkt gefällt. Dieses konnte durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol gereinigt werden. Es resultierten schöne, farblose Blättchen, die bei 159–161° (unk.) schmolzen.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Xylol, Toluol leicht löslich. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich schwer mit schwachgelblicher, bei Erwärmen mit gelbbrauner Farbe. Bei starkem Erwärmen wird die Lösung braunrot.

5.260 mg Substanz gaben 17.790 mg CO₂ und 3.535 mg H₂O.

5.355 mg " " " 18.105 mg CO₂ und 3.670 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₂₀: C 92.25, H 7.75%.

Gef.: C 92.24, 92.21; H 7.52, 7.67%.

Die von der Reaktionsflüssigkeit abgenutzte Katalysatorkohle wurde mit Eisessig ausgekocht. Aus der schwach bläulich fluoreszierenden Lösung fällt Wasser einen gelblichen Körper, der ebenfalls durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol gereinigt wurde. In seinen Eigenschaften gleicht er dem früher beschriebenen Perylenhexahydrür. Der Schmelzpunkt wurde abweichend von den früheren Beobachtungen etwas höher gefunden; er liegt bei 189° (unk.).

⁴ Houben, Die Methoden der org. Chemie, 2, 3. Aufl., 496 ff.

4·437 mg Substanz gaben 15·14 mg CO₂ und 2·81 mg H₂O.

3·876 mg " " 13·24 mg CO₂ und 2·42 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₈: C 92·97; H 7·03%.

Gef.: C 93·06, 93·16; H 7·08, 6·99%.

Hydrierung des 3,10-Perylenchinons.

2·5 g Katalysator in 100 cm³ Eisessig wurden bei 230 mm Hg-Überdruck mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurde 1 g gepulvertes Chinon zugesetzt und unter gleichbleibendem Druck bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 42 Stunden war die ursprünglich stark grün fluoreszierende Reaktionsflüssigkeit fast farblos geworden. Gleichzeitig hörte die Aufnahme von Wasserstoff auf. Aus der von der Kohle abgenutzten Reaktionsflüssigkeit fällt durch Verdünnen mit Wasser ein heller, flockiger Körper aus; durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man graubräunliche Nadeln vom Schmelzpunkte 298—300° (unk.). Der Körper ist in Eisessig, Alkohol, Aceton ziemlich leicht, in Benzol, Toluol schwerer, in Natronlauge etwas löslich. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz violettrot ohne sich zu lösen; erwärmt man schwach, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, die bei etwas stärkerem Erhitzen ihre Farbe über Oliv, Schmutzviolett in Rot ändert. Wasser fällt dann braungelbe Flocken.

3·190 mg Substanz gaben 9·70 mg CO₂ und 1·77 mg H₂O.

5·284 mg " " 16·10 mg CO₂ und 2·95 mg H₂O.

5·260 mg " " 16·00 mg CO₂ und 2·11 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₈O₂: C 82·72; H 6·25%.

Gef.: C 82·93, 83·10, 82·96; H 6·21, 6·25, 6·19%.

Eine kleine Menge der Substanz wurde in heißem Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Hierbei sowie beim späteren Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln ab, die nach Umkristallisieren aus Xylol einen Schmelzpunkt von 342—343° (unk.) zeigten. Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich das gewonnene acetylierte Hexahydro-3,10-hydrochinon ebenso wie das nichtacetylierte.

5·252 mg Substanz gaben 14·84 mg CO₂ und 2·85 mg H₂O.

4·048 mg " " 11·40 mg CO₂ und 2·20 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂O₄: C 76·97; H 5·93%.

Gef.: C 77·06, 76·81; H 6·07, 6·08%.

Hydrierung des 1,12-Perylenchinons.

1 g Chinon in 100 cm³ Eisessig wurde bei Gegenwart von 2·5 g Katalysator auf die oben beschriebene Weise hydriert. Nach 42stündigem Schütteln war die ursprünglich stark blau fluoreszierende Lösung farblos geworden, die Wasserstoffaufnahme hatte aufgehört. Der aus der Eisessiglösung mit Wasser gefällte Körper wurde mehrmals aus Toluol und schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen grauen

Nadeln zeigen keinen scharfen Fusionspunkt; sie färben sich ober 220° unter Zersetzung dunkel und schmelzen bei zirka 260° . Der Körper ist in Äther, Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol löslich; desgleichen in verdünnter warmer Natronlauge, aus der sich beim Erkalten weiße Kristalle — offenbar das Natriumsalz des hydrierten Hydrochinons — abscheiden. In konz. Schwefelsäure löst sich das Hexahydro-1,12-hydrochinon mit orangeroter Farbe; diese geht beim schwachen Erwärmen in Blutrot, bei stärkerem in Braunoliv über. Bei weiterem Erhitzen wird die Lösung schmutziggelb und schließlich schmutziggelblich. Die Farbenercheinungen sind abhängig von der Konzentration; durch Wasser werden aus der Lösung in heißer konz. Schwefelsäure braunrote Flocken gefällt.

5·286 mg Substanz gaben 16·02 mg CO_2 und 2·91 mg H_2O .

5·112 mg " " 15·56 mg CO_2 und 2·83 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C 82·72; H 6·25 %.

Gef.: C 82·65, 83·01; H 6·16, 6·20 %.

Eine kleine Menge des Körpers wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und durch 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt; das hiebei ausgefallene Produkt konnte aus verdünntem Aceton auskristallisiert werden. Die fast weißen Kristalle schmolzen bei 192 — 194° (unk.). Gegen konz. Schwefelsäure verhalten sie sich wie das nicht-acetylierte Produkt.

4·285 mg Substanz gaben 12·160 mg CO_2 und 2·245 mg H_2O .

4·924 mg " " 13·95 mg CO_2 und 2·71 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C 76·97; H 5·93 %.

Gef.: C 77·39, 77·27; H 5·86, 6·16 %.

Bei Wiederholung der Hydrierung des 1,12-Perylenchinons konnte durch fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol neben dem beschriebenen Hexahydro-1,12-hydrochinon ein Körper vom Schmelzpunkte 146 — 150° (unk.) erhalten werden. Die gewonnenen Mengen dieses — offenbar höher hydrierten — Produktes reichten aber zu weiteren Untersuchungen nicht hin.

Hydrierung des 3,9-Perylenchinons.

1 g Chinon wurde in der oben beschriebenen Art behandelt. Nach etwa 90stündigem Schütteln war die ursprünglich stark grüne Fluoreszenz verschwunden. Der mit Wasser gefällte Körper wurde aus Toluol und Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen grauen Blättchen zersetzen sich beim Erhitzen, um schließlich bei 251 — 253° (unk.) zu schmelzen.

3·274 mg Substanz gaben 10·12 mg CO_2 und 1·95 mg H_2O .

2·095 mg " " 6·465 mg CO_2 und 1·155 mg H_2O .

Gef.: C 84·30, 84·16; H 6·67, 6·17 %.