

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXVIII. Mitteilung¹⁾)

Von

Alois Zinke und Rudolf Wenger

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1929)

Schon vor etwa zehn Jahren beobachteten A. Zinke und D. Böhmig², daß sich bei der Darstellung des Perylen-3,10-chinons durch Oxydation von Perylen mit siedender wässriger Chromsäure aus den heiß filtrierten Oxydationsmutterlaugen, bei längerem Stehen, eine geringe Menge einer gelblichweiß gefärbten Säure in prismatischen Nadeln abscheidet. Die damals gewonnenen Mengen dieses Abbauproduktes waren jedoch so gering, daß seine Konstitution nicht festgestellt werden konnte. Wir haben nun mit größeren Mengen Ausgangsmaterial und unter Abänderung der Bedingungen die Versuche wiederholt und die Natur dieser Säure ermittelt.

Läßt man auf in Schwefelsäure gelöstes Perylen Braunstein einwirken, so entsteht neben Perylenchinon ein in Lauge lösliches Produkt. Da es direkt nicht kristallisiert erhalten werden konnte, wurde es zunächst im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck sublimiert. Hierbei erhält man ein in schönen roten spießigen Nadeln kristallisiertes Sublimat. Durch Behandeln dieser roten Verbindung mit konz. Salpetersäure in Eisessig entsteht eine in weißen Nadeln kristallisierende Säure. Beide Substanzen liefern bei der Zinkstaubdestillation Anthrazen, müssen demnach den Anthrazenkomplex enthalten.

Aus den Analysen der weißen Säure geht hervor, daß sie in der Zusammensetzung einer Anthrachinondikarbonsäure entspricht, das rote Sublimationsprodukt gibt Werte, die auf die Formel eines Anthrahydrochinondikarbonsäuredilaktone stimmen.

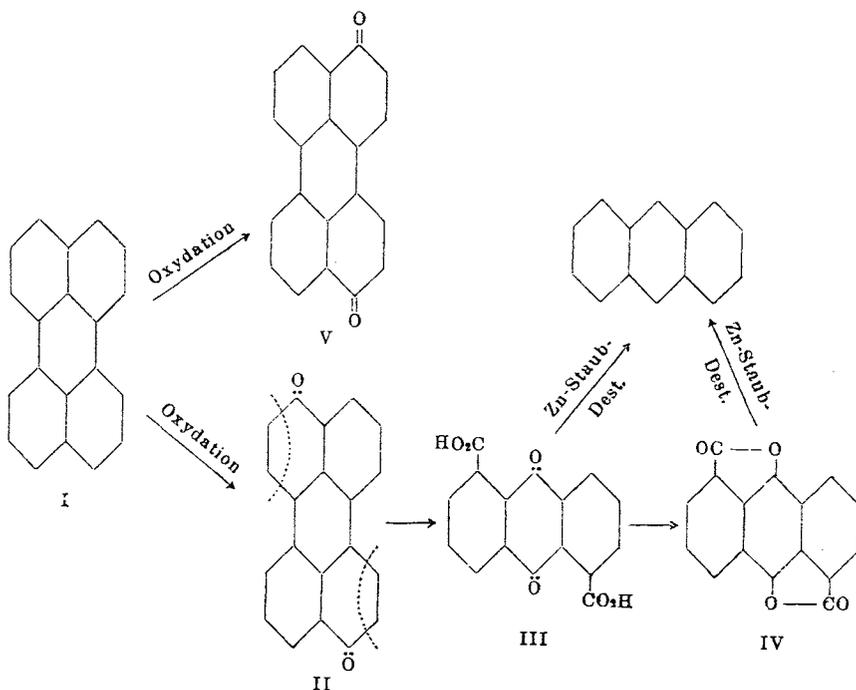
Da bei der Aufspaltung des Perylenkernes (I) zu Anthrazen-derivaten die beiden dem Anthrazenkomplexe aufgepfropften Benzkerne der Oxydation anheimfallen müssen, kann es sich nur um die von R. Scholl³ dargestellten Verbindungen:

¹ XXVI. Mitteilung: A. Pongratz und Fr. Griengl, Monatsh. Chem. 53 und 54 (Wegscheider-Festschrift), 1929, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement, 1929, S. 256, XXVII. Mitteilung (wurde irrtümlich auch als XXVI. Mitteilung bezeichnet): A. Zinke und H. Kolmayr, a. a. O. 1929, S. 361.

² Dora Böhmig, Dissertation, Universität Graz 1920.

³ R. Scholl und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 107, 619, 1424.

Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III) bzw. Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilakton (IV) handeln.



Ein Vergleich unserer Präparate mit Präparaten, die uns Herr Prof. Dr. R. Scholl zur Verfügung stellte, bestätigte unsere Vermutung. Auf dem von Scholl⁴ angegebenen Wege läßt sich unsere weiße Säure sehr leicht wieder in das rote Dilakton verwandeln. Auch das bei der Oxydation mit Chromsäure entstehende gelblich-weiße Produkt erwies sich identisch mit der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure.

Als Hauptprodukt der Oxydation entsteht, wie oben erwähnt, Perylen-3,10-chinon (V). Diese Verbindung kann nicht das Zwischenglied des Abbauprozesses zur Anthrachinondikarbonsäure sein. Ein Versuch bestätigt dies. Oxidiert man Perylen-3,10-chinon mit Schwefelsäure und Braunstein unter kräftigeren Bedingungen, so bildet sich ein neues Abbauprodukt, über das wir später berichten werden. Das Zwischenglied beim Abbau zur Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure ist jedenfalls das schon früher von A. Zinke⁵ und Mitarbeitern beschriebene Perylen-3,9-chinon (II). Bestätigt wird diese Auffassung durch Versuche, bei denen wir, ausgehend vom Perylen-3,9-chinon,

⁴ R. Scholl und L. Wanka, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1426.

⁵ A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; Monatsh. Chem., 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.

durch Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit wässriger Chromsäurelösung reine Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure in ziemlich guter Ausbeute und frei von Nebenprodukten erhalten. Daß Perylen-3,9-chinon bei der Oxydation des Perylens nicht faßbar ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß es der Oxydation leichter anheimfällt als Perylen-3,10-chinon.

Der Abbau des Perylen-3,9-chinons zur Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von uns für diese Verbindung aufgestellten Strukturformel.

Durch die bisher bekannten Bildungsweisen⁶ des Perylens aus Naphthalin bzw. Naphthalinderivaten ist dieser Kohlenwasserstoff eng mit dem Naphthalin verknüpft. Es sind aber auch schon Beziehungen zur Anthrazenreihe bekannt, wie die Bildung des Violanthrons⁷ und Isoviolanthrons⁸ (die beide den Perylenkomplex enthalten) aus Benzanthron bzw. Benzanthronabkömmlingen und die Synthese des *ms*-Benzodianthrons⁹, das man als 1,2,11,12-Dibenzperylen-3,10-chinon auffassen kann, aus 1,1-Dianthrachinonyl. Auch der Abbau des Isoviolanthrons führt, wie R. Scholl¹⁰ und H. K. Meyer gezeigt haben, unter Aufspaltung zweier Kerne des Perylenkomplexes zu einer Anthrachinonverbindung, dem Indochinonanthren.

Bei der Auswahl der Strukturformel des Perylens unter den möglichen Formeln können diese aufgezeigten Beziehungen zu Anthrazen und Naphthalin nicht unberücksichtigt bleiben. In einer der nächsten Mitteilungen soll an Hand neuen experimentellen Materials die Frage nach der Struktur des Perylens eingehender erörtert werden.

Beschreibung der Versuche.

Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilaktion (IV) aus Perylen.

In eine Lösung von 10 g Perylen in 200 cm³ konz. Schwefelsäure trägt man unter Rühren und Erhitzen am Wasserbade 100 g pulverisierten Braunstein in kleinen Anteilen ein. Die ursprünglich violette Lösung ändert ihre Farbe über Rot in Gelbbraun. Nach zweistündigem Erhitzen wird in die 5fache Menge Wasser eingegossen, wobei ein dunkler, flockiger Niederschlag ausfällt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und behandelt den Filterrückstand mit warmer 3%iger wässriger Natronlauge.

⁶ R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2202; R. Weitzenböck und Chr. Seer, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1994; A. Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 403, 43, 1922, S. 125, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib) 128, 1919, S. 403, 131, 1922, S. 125; E. P., 191363; Chem. Centr. 1, 1924, S. 1869.

⁷ Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Leipzig, 1929, S. 772 ff.

⁸ Siehe Fußnote 7.

⁹ R. Scholl und J. Mansfeld, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 1734.

¹⁰ R. Scholl und H. K. Meyer, Ber. D. ch. G. 64, 1923, S. 2530.

Die filtrierte alkalische Lösung ist dunkelrotbraun und zeigt starke grüne Fluoreszenz. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheiden sich dunkelbraune Flocken aus. Nach dem Filtrieren wäscht man mit Wasser und trocknet. Da die Substanz direkt nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde sie im Kohlensäurestrom im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sublimiert. Man erhält ein dunkelrotes, ein Haufwerk von Nadeln bildendes Sublimat. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei das Dilakton in schönen roten stäbchenförmigen Kristallen erhalten wurde, die alle Eigenschaften der von Scholl^{3,4} beschriebenen Verbindung aufweisen.

4·390 mg Substanz gaben 11·850 mg CO₂ und 0·940 mg H₂O
 4·005 mg " " 10·790 mg CO₂ " 0·800 mg H₂O
 4·910 mg " " 13·25 mg CO₂ " 1·13 mg H₂O.

C₁₆H₆O₄. Ber.: C 73·27, H 2·31%.

Gef.: C 73·62, 73·48, 73·60, H 2·39, 2·24, 2·58%.

Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III).

a) Aus Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäure dilakton. 0·1 g des oben erhaltenen Dilaktons wurde mit einem Gemisch von 40 cm³ Eisessig und 40 cm³ konz. Salpetersäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Substanz wird weiß. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 80 cm³ Wasser und saugt das in weißen Nadeln kristallisierte Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wurde die Säure mehrmals aus ammoniakalischer Lösung mit verdünnter Salzsäure umgefällt, wobei sie sich kristallisiert in weißen Nadeln abscheidet.

4·763 mg Substanz gaben 11·285 mg CO₂ und 1·165 mg H₂O
 5·097 mg " " 12·08 mg CO₂ " 1·23 mg H₂O.

C₁₆H₆O₆. Ber.: C 64·84, H 2·72%.

Gef.: C 64·62, 64·64, H 2·74, 2·70%.

b) Aus Perylen. 10 g Perylen wurden mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 1 l Wasser 6 Stunden unter Rühren und Erneuerung des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser. Bei etwa 2—3tägigem Stehen scheidet sich aus der Chromsäuremutterlauge eine geringe Menge gelblich-weißer Kriställchen ab. Die Kristalle sind identisch mit Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure. Reinigung wie früher.

4·305 mg Substanz gaben 10·26 mg CO₂ und 1·195 mg H₂O.

C₁₆H₆O₆. Ber.: C 64·84, H 2·72%.

Gef.: C 64·99, H 3·11%.

c) Aus Perylen-3,9-chinon durch Oxydation mit Braunstein. 1 g Perylen-3,9-chinon wird in 40 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und in die am siedenden Wasser-

bade erwärmte Lösung unter Rühren 10 g fein gepulverter Braunstein anteilweise eingetragen. Die ursprünglich rote Lösung färbt sich braungelb. Nach zweistündigem Erhitzen wurde mit Wasser gefällt und filtriert. Aus dem Rückstand erhält man durch Ausziehen mit wässrigem Ammoniak und Fällen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure weiße Nadeln der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure. Reinigung wie oben; Ausbeute 0.1—0.2 g.

4.251 mg Substanz gaben 10.03 mg CO₂ und 1.06 mg H₂O
 4.583 mg " " 10.865 mg CO₂ und 1.18 mg H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber.: C 64.84, H 2.72%.
 Gef.: C 64.35, 64.66, H 2.79, 2.88%.

d) Aus Perylen-3,9-chinon durch Oxydation mit wässriger Chromsäure. 1 g 3,9-Chinon wurde mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in 100 cm³ Wasser 6 Stunden unter Rühren gekocht. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Teil der gebildeten Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure ab. Eine weitere Menge kann durch Ausziehen des Filtrerrückstandes mit Ammoniak und Fällen der filtrierten ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure erhalten werden. Ausbeute 0.3—0.4 g.

Zur Identifizierung wurde die so erhaltene Säure nach den Angaben von Scholl und Wanka¹¹ in das Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilakton verwandelt:

2.5 g Säure wurden in 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bei Zimmertemperatur 2.5 g Kupferpulver eingetragen und 20 Minuten gerührt. Nach dem Filtrieren durch ein Porzellanfilter wurde mit Eiswasser gefällt und der rote Niederschlag durch Umkristallisieren aus der 150fachen Menge siedenden Nitrobenzols gereinigt. Rote stäbchenförmige Kristalle.

4.415 mg Substanz gaben 11.84 mg CO₂ und 0.965 mg H₂O
 4.181 mg " " 11.26 mg CO₂ " 0.88 mg H₂O
 4.135 mg " " 11.08 mg CO₂ " 0.90 mg H₂O.

C₁₆H₈O₄. Ber.: C 73.27, H 2.31%.
 Gef.: C 73.14, 73.45, 73.09, H 2.44, 2.36, 2.43%.

In ihren Eigenschaften gleicht die von uns gewonnene Säure der von Scholl¹¹ und Mitarbeitern beschriebenen. Beim Sublimieren im Kohlensäurestrom und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erhält man ein rötlich gefärbtes Sublimat, das aus unveränderter Säure und etwas Anthrachinon besteht. Die rote Farbe rührt von einer geringen Menge gebildeten Dilaktons her¹². Daß sich im erstbeschriebenen Versuch bei der Sublimation des Rohproduktes der Oxydation reines Dilakton bildet, ist wohl auf reduzierend wirkende Verunreinigungen zurückzuführen.

¹¹ R. Scholl, S. Hass und H. K. Meyer, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 107.

¹² R. Scholl, S. Hass und H. K. Meyer, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 111.

Zinkstaubdestillation des Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilaktone (gewonnen aus Perylen nach Versuch 1) und der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (gewonnen nach Versuchen 2 a—d).

Bei der Zinkstaubdestillation des Dilaktone bzw. der Säure erhält man ein gelblich gefärbtes, in Blättchen kristallisiertes Sublimat. Das Sublimat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Farblose Blättchen vom F. P. 213° (unk.).

1·263 mg Substanz gaben 14·78 mg CO₂ und 2·06 mg H₂O
 1·170 mg " " 14·44 mg CO₂ " 2·13 mg H₂O
 1·255 mg " " 14·69 mg CO₂ " 2·205 mg H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber.: C 94·34, H 5·66%.

Gef.: C 94·55, 94·44, 94·38, H 5·41, 5·71, 5·81%.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Kohlenwasserstoff auf die übliche Weise in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt bildet gelbliche Nadeln, die die charakteristische Küpe des Anthrachinone geben. F. P. 282° (unk.), Mischschmelzpunkt mit reinem Anthrachinon zeigt keine Depression.

Für die freundliche Überlassung der Vergleichspräparate danken wir Herrn Prof. Dr. R. Scholl herzlich.