

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXIII. Mitteilung)

Zur Konstitution der Perylendiamine

von

KONRAD FUNKE

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1931)

Über die Konstitution der beiden bekannten *Diamine des Perylens* konnten nur Vermutungen geäußert werden, da es bisher nicht gelang, sie durch irgendwelche Reaktionen auf bekannte Perylenderivate zurückzuführen. Für das aus dem Dinitroperylen gewonnene Diamin wurden die Stellungen 3 und 10, für das aus dem Dichlordinitroperylen 3 und 9 wahrscheinlich gemacht¹.

Der vorliegenden Arbeit lag nun der Plan zugrunde, durch direkte Synthesen aus einem bekannten Naphthylamin zu einem definierbaren Perylendiamin zu gelangen. WEITZENBÖCK und SEER² verwendeten als erste das Naphthidin zur Darstellung von Perylenderivaten, u. zw. der 3, 10-Perylendikarbonsäure, indem sie das Naphthidin nach SANDMAYER in das Nitril überführen, dies mit Aluminiumchlorid verbacken und dann verseifen. Die direkte Verbackung des Naphthidins beschreibt ein französisches Patent der *Compagnie Nationale*³. Oxydation dieses Verbackungsproduktes führt angeblich zum 3, 10-Perylenchinon, woraus zu schließen wäre, daß ein 3, 10-Perylendiamin zugrunde liegt. Die Beschreibung der Eigenschaften des erhaltenen Produktes im Patent ist jedoch so mangelhaft, daß aus ihr nicht ersichtlich wird, ob es mit einem der beiden bekannten Perylendiamine identisch ist. Eine Überprüfung schien daher notwendig.

Das als Ausgangsprodukt erforderliche Naphthidin wurde

¹ KONRAD FUNKE, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 221; 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1173; 138, 1929, S. 1929, S. 169

² Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1994.

³ Chem. Centr. 1, 1924, S. 1714.

nach CUMMING und STEEL⁴ aus Azoxynaphthalin hergestellt. Das Verfahren wurde etwas verbessert und ist im experimentellen Teil beschrieben.

Über Aluminiumchlorid-Backschmelzen von freien Aminen ist in der wissenschaftlichen Literatur bisher nichts bekanntgegeben. Vorauszusehen ist, daß die Aminogruppe die einigermaßen brutale Behandlung in der Backschmelze nicht ohneweiters vertragen dürfte.

Der erste Versuch wurde mit freiem Naphthidin und der dreifachen Menge Aluminiumchlorid bei einer Temperatur von 130° durchgeführt. Das Gemenge geht in wenigen Minuten in eine tiefviolettrote Schmelze über.

Nach 10 Minuten wurde unterbrochen, gekühlt und die erstarrte Masse mit Eiswasser zersetzt. Wenn man nun, um die Aluminiumsalze zu lösen, Salzsäure zusetzt, schlägt die Farbe der grünbraunen Suspension in Tiefblau um und der ausgeflockte Körper geht in Lösung. Die durch ein Glasfilter genutzte, stark salzsaure Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Ätznatron neutralisiert, wobei ein Produkt in rotbraunen Flocken ausgefällt wird. Dieser Körper geht nun nicht mehr mit Salzsäure blau in Lösung; die blaue Farbe rührt also nicht von der Lösung des Chlorhydrates, sondern jedenfalls von der eines Aluminiumchlorid-doppelsalzes her. Aus diesem rotbraunen Rohprodukt das erwartete Diamin herauszukristallisieren, gelang leider nicht trotz vielem Bemühen. Da, wie später ersichtlich wurde, die Aminogruppen in der Backschmelze scheinbar größtenteils verändert werden, ist es nur in geringer Menge im Reaktionsprodukt enthalten und besitzt dieselbe Löslichkeit wie die nichtkristallisierenden Nebenprodukte. Im Mikroskop konnten wohl bei Eindunsten der xylo-lischen Lösung am Objektträger rotbraune, drusenförmige Kristalle beobachtet werden, die Isolierung gelang nicht. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braunrot mit brauner Fluoreszenz, also verschieden von der der bekannten Diamine.

Die Zinkstaubdestillation des Rohproduktes lieferte Perylen, durch Schmelzpunkt und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure sichergestellt. Der Ringschluß wird also bewerkstelligt und liefert ein Perylenderivat.

Die Isolierung eines analysierbaren Produktes wurde nun

⁴ Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 2464.

auf anderem Wege versucht: Durch Aroylierung, Azylierung und Darstellung einer SCHIFFSCHE Base. Diese Operationen liefern prachtvoll kristallisierende Produkte, deren Aussehen, Gesamtverhalten und Analysen für Derivate eines Perylendiamins sprechen. Es schien nun die Hoffnung berechtigt, aus einem dieser Produkte das Diamin wieder unverändert in Freiheit setzen zu können. Wenn man dies aber bei dem Diazetyl- oder Dibenzoylderivat mit konz. Schwefelsäure durchzuführen versucht, vollzieht sich, wie bei vielen Perylenderivaten, nebenbei eine Oxydation und man gelangt wahrscheinlich zu Aminochinonen. Über solche Oxydationsversuche wird demnächst berichtet werden.

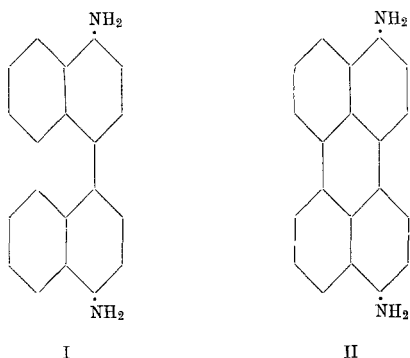
Nur das Kondensationsprodukt aus dem Diaminorohprodukt und Benzaldehyd läßt sich mit konz. Salzsäure in alkoholischer Suspension ohne Eintritt einer Nebenreaktion spalten. Es bildet sich zuerst das gelbe, kristallisierte Chlorhydrat, das dann schon durch Wasser, rascher durch verdünntes Ammoniak zum freien Diamin hydrolysiert wird. Aber auch dieses in braunen Nadeln kristallisierte Rohprodukt läßt sich nicht umkristallisieren, auch wenn man die SCHIFFSCHE Base vorher bis zum konstanten Schmelzpunkt gereinigt hat.

Modifizierungen der verschiedenen Prozesse verliefen nicht günstiger. Es wurde das Chlorhydrat und das azetylierte Naphthidin verbacken und kein Unterschied im Ergebnis festgestellt. Die besten Ausbeuten lieferte das Rohprodukt des Naphthidinchlorhydrats (I) mit der dreifachen Menge Aluminiumchlorid bei einer Ölbadtemperatur von 130° in 15 Minuten. Man kann auch das mit Wasser zersetzte Backschmelzprodukt von den Aluminiumsalzen trennen, indem man es aus der Hülse mit Azeton extrahiert (tiefrote Lösung). Durch Abdestillieren des Azetons, Umsetzen mit Benzaldehyd und Spalten der SCHIFFSCHE Base mit Salzsäure gewinnt man am raschesten die freie Base.

Zur Kontrolle, wie sich Aminogruppen in der Aluminiumchloridbackschmelze verhalten, wurde das aus dem Dinitroperylen gewonnene Diamin einem solchen Prozeß unterworfen; es konnte aus dem Rohprodukt der Reaktion unverändert in Form der Benzylidenverbindung wieder gewonnen werden; ein großer Teil wird allerdings auch hier in undefinierbare, nichtkristallisierende Substanzen verwandelt. Die Benzylidenverbindung läßt sich analog dem Isomeren spalten, das freie Amin kristallisiert hier leicht aus Xylol. Da ganz dieselben Bedingungen eingehalten wurden

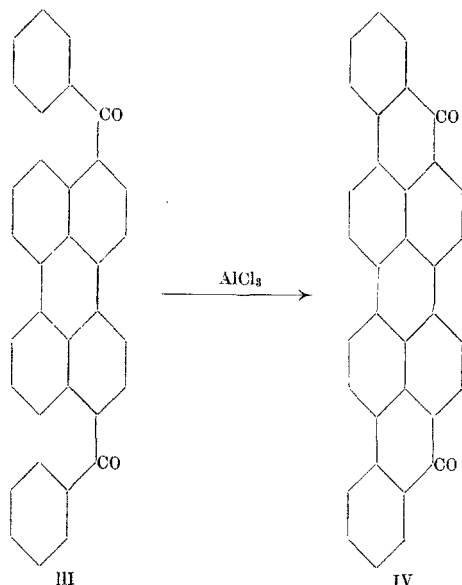
wie bei den Körpern, die sich vom Naphthidin herleiten, wurde von einer Wiederholung der Versuchsbeschreibung Abstand genommen.

Die Untersuchung zeitigte also folgendes Ergebnis: Das neuhergestellte Diamin sowie seine Derivate sind mit den bereits bekannten nicht identisch. Die Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure sind verschieden, die Schmelzpunkte der beiden Benzylidenverbindungen differieren um 60 Grade, die hier beschriebenen Derivate haben eine größere Löslichkeit. Es erhebt sich nun die Frage nach der Stellung der Substituenten in diesem neuen Diamin. Der Bildungsweise nach müßte es wohl das 3,10-Perylen-



diamin (II) sein. Als ein sicherer, direkter Konstitutionsbeweis kann jedoch ein so radikaler Prozeß wie die Aluminiumchlorid-backschmelze leider nicht angesehen werden, da Wanderungen der Substituenten oder Umlagerungen trotz des Ergebnisses des Kontrollversuches mit dem bekannten Perylendiamin nicht auszuschließen sind. Auch die Zinkstaubdestillation kann hier kein einwandfreies Resultat liefern, denn es wäre denkbar, daß die Kondensation zum Perylen erst während der Destillation eintritt. Nur Identität wäre eine beweiskräftige Stütze gewesen. Leider sind die Ausbeuten an gereinigtem Material so gering, daß ein Abbau zu eventuell bekannten Substanzen nur schwer durchführbar sein dürfte. So bleibt die restlose Aufklärung der Konstitution der Perylendiamine weiteren Arbeiten vorbehalten.

Im Anhang wird der Versuch einer Violanthronsynthese aus der Perylen-3,10-dikarbonsäure besprochen. Mit Hilfe ihres Säurechlorides sollte sich nach FRIEDEL-CRAFTS das 3,10-Dibenzoylperylen (III) erhalten lassen und aus diesem durch Ringschluß in der Aluminiumchloridbackschmelze das Violanthron (IV).



Das Säurechlorid wurde mit Thionylchlorid dargestellt. Bei der FRIEDEL-CRAFTS^{SCHEN} Reaktion mit Benzol bildet sich jedoch trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der nicht küpt und jedenfalls ein Selbstkondensat des Säurechlorids darstellt. Auch die Backschmelze dieses Rohproduktes liefert keine Substanz mit Küpenfarbstoffcharakter.

Beschreibung der Versuche.

α, α' - Azoxynaphthalin.

40 g α -Nitronaphthalin und 80 g Ammonchlorid werden in 350 cm^3 Alkohol und 100 cm^3 Wasser auf 70° erwärmt. Dabei geht das Nitronaphthalin und der größte Teil des Ammonchlorids in Lösung. Nun setzt man 50 g Zinkstaub in solchen Anteilen zu, daß sich die Temperatur genau zwischen 70 und 75° hält; denn über 75° zersetzt sich bereits das entstandene Azoxynaphthalin, unter 70° kristallisiert das Nitronaphthalin bereits wieder aus. Dabei geht die Farbe der Lösung langsam von Gelb zu Braunrot über. Nun wird heiß genutscht, der Rückstand nochmals mit Alkohol digeriert, diese Lösung zur Hauptmenge gegeben, so viel Wasser zugesetzt, daß keine Trübung entsteht und mit Eis stark gekühlt⁵. Dabei kristallisiert das orange gelbe Azoxynaphthalin, etwas unverändertes hellgelbes Nitronaphthalin, eine weiße Zink-

⁵ Da Lösungen von Azoxynaphthalin ein sehr unangenehmes Ekzem hervorrufen, müssen bei diesen Arbeiten Gummihandschuhe getragen werden.

verbindung $(\text{NH}_4\text{Cl}, 5 \text{ Zn}(\text{OH})_2)$ und Salmiak aus. Nach zirka 3 bis 4 Stunden wird genutscht, da nach längerem Stehen oder Erwärmen Zersetzung der Lösung eintritt. Der Salmiak wird mit lauwarmem Wasser herausgelöst. Der Rückstand wird portionenweise in Alkohol bei einer Temperatur von 70° am Wasserbad gelöst, von der Zinkverbindung abfiltriert und aus dem Filtrat das Azoxynaphthalin sofort mit Wasser gefällt. Es scheidet sich besonders bei vorsichtiger Zugabe des Wassers und kräftigem Schütteln in prachtvollen goldgelben Kristallflittern aus. Bei Zugabe von zuviel Wasser treten weiße Fällungen von Nitronaphthalin auf, die leicht wieder mit wenig Alkohol in Lösung gebracht werden können. Nach einmaliger Wiederholung dieses Vorganges zeigen die Kristalle den richtigen Schmelzpunkt des Azoxynaphthalins von 127° . Ausbeute 7 g. Die Fällung mit Wasser ist dem normalen Umkristallisierungsvorgang und eventuellen Abdestillieren vom Lösungsmittel vorzuziehen, da sich das Azoxynaphthalin in der warmen Lösung oft zersetzt.

N a p h t h i d i n.

10 g Azoxynaphthalin werden bei einer Temperatur von 70° in 300 g Eisessig gelöst. Dazu läßt man am siedenden Wasserbad eine warme Lösung von 60 g Zinnchlorür in 120 g konz. Salzsäure fließen; die Reduktion setzt sofort ein, die tiefrotbraune Lösung hellt sich rasch auf und in wenigen Minuten fällt das Naphthidinchlorhydrat aus. Man läßt am Wasserbad noch zirka 15 Minuten stehen, bis die weiße Verbindung eine leichte rosa Tönung angenommen hat und das überstehende Filtrat vollkommen farblos geworden ist. Nach dem Erkalten wird genutscht und mit viel verdünnter Salzsäure gut nachgewaschen. Dieses Naphthidinchlorhydrat kann nach dem Trocknen im Vakuum direkt zur Backschmelze verwendet werden. Ausbeute fast quantitativ.

Um freies Naphthidin zu gewinnen, muß man das Chlorhydrat in Wasser lösen, vom Ungelösten filtrieren und die freie Base mit Natriumhydroxyd ausfällen. Die Base kristallisiert aus Alkohol in silberfarbigen Blättchen. Schmelzpunkt 198° .

N, N' - D i a z e t y l - N a p h t h i d i n.

5 g Naphthidin werden in 100 g Benzol gelöst, mit 10 cm^3

Azetylchlorid versetzt und kurz gekocht. Sofort scheidet sich der neue Körper in farblosen Nadelchen aus. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt unter Bräunung zwischen 290 und 310°. Ausbeute 6 g.

Aluminiumchloridbäckschmelze des Naphthidins.

6 g Naphthidinchlorhydrat werden mit 18 g feinst gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid innig verrieben und in einem Erlenmeyer-Kolben in ein auf 130° vorerwärmtes Ölbad gebracht. Das Gemenge schmilzt nach wenigen Minuten zu einem tiefviolettroten dünnen Brei, der gut gerührt wird. Die Innentemperatur steigt dabei ebenso nahezu auf 130°. Nach 15 Minuten wird unterbrochen und gekühlt. Die erstarrte Masse wird mit Eiswasser zersetzt und kann nun auf zweierlei Art weiterverarbeitet werden.

1. Die grünlichbraunen Flocken werden auf einer Glasnutsche abgesaugt und das Filtrat, das die Hauptmenge der Aluminiumsalze enthält, entfernt; nun digeriert man das Rohprodukt auf der Glasnutsche mit konzentrierter Salzsäure, wobei es allmählich fast zur Gänze mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Die abgesaugte Salzsäurelösung wird mit viel Wasser verdünnt und mit Ätznatron neutralisiert. Dabei scheidet sich die freie Base in rotbraunen Flocken aus. Durch überschüssiges Ätznatron wird noch ausgefälltes Aluminiumhydroxyd in Lösung gebracht. Der rotbraune Körper wird genutscht und getrocknet.

2. Der auf der Nutsche gesammelte Niederschlag wird in eine Extraktionshülse gebracht und mit Azeton extrahiert. Dabei geht bis auf die zurückbleibenden weißlichen Aluminiumsalze alles mit tiefroter Farbe und brauner Fluoreszenz in Lösung. Nach Zugabe von Wasser wird das Azeton abdestilliert, wobei sich der Körper in tiefbraunen Knollen ausscheidet.

Die Rohprodukte aus beiden Verfahren lassen sich nicht umkristallisieren. Wohl zeigen sich beim Eindunsten von Lösungen in Toluol oder Xylol, worin der Körper schwer löslich ist, am Objektträger rotbraune drusenförmige Kristalle, im großen lassen sie sich jedoch nicht isolieren. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot mit brauner Fluoreszenz. In Nitrobenzol, Anilin, Pyridin ist das Produkt leicht löslich.

Zinkstaub-Destillation.

3 g Rohprodukt werden wie üblich diesem Prozeß unterworfen. Es destilliert ein orangeroter Körper, der mit Benzol aus der Röhre heraus-extrahiert wird. Dann wird er mit Benzol in Lösung gebracht, filtriert und auf ein Volumen von 20 cm^3 eingeengt. Es kristallisieren daraus unausgeprägte Blättchen vom Aussehen des Perylens. Die verunreinigenden Substanzen konnten durch Kristallisation nicht entfernt werden. Die Lösungs-farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist die des Perylens. Schmelzpunkt nach sechsmaligem Umkristallisieren konstant zwischen 250—260°.

?-N, N'-Dibenzyliden-Diaminoperlylen.

2.5 g Rohprodukt werden mit 25 cm^3 Benzaldehyd aufge-kocht und dann erkalten gelassen. Die Benzylidenverbindung scheidet sich in prachtvollen, bronzeglänzenden Blättchen aus: Ausbeute 2 g. Sie wird aus Toluol mehrfach umkristallisiert und scheidet sich in Nadeln oder Blättchen aus. Die Lösungs-farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist violett; sie geht bei fortschrei-tender Spaltung der Verbindung in Rot, Blau und schließlich in die rotbraune Lösungs-farbe (braune Fluoreszenz) des freien Amins über. Schmelzpunkt nach achtmaligem Umkristallisieren aus To-luol 267—268° (unkorr.) unter Zersetzung. Kupferrote Blättchen mit Metallglanz ⁶.

4.293 mg Substanz gaben 14.09 mg CO_2 und 1.90 mg H_2O

4.159 mg „ „ 13.58 mg CO_2 „ 1.93 mg H_2O .

Ber. für $C_{34}H_{22}N_2$: C 89.05, H 4.84%.

Gef.: C 89.05, H 5.19; C 89.51, H 4.95%.

?-N, N'-Diaminoperlylenchlorhydrat.

1 g feinst gepulverte Benzylidenverbindung wird in 40 cm^3 Alkohol suspendiert und langsam unter Umrühren 10 cm^3 Salz-säure zutropfen gelassen. Dabei geht die Farbe der rotbraunen Suspension in Braungelb über, starker Geruch von Benzaldehyd tritt auf. Nun wird noch etwas erwärmt, dann genutscht und mit einem Gemisch von Alkohol und konzentrierter Salzsäure gut gewaschen. Trocknen im Vakuum bei 120° und sofortiges Analysieren ist notwendig, da die Luftfeuchtigkeit die schwache Base bald in Freiheit setzt. Braungelbe Kriställchen.

4.199 mg Substanz gaben 10.40 mg CO_2 und 1.35 mg H_2O

4.017 mg „ „ 9.89 mg CO_2 „ 1.72 mg H_2O .

⁶ Der Schmelzpunkt des Isomeren, 326—330° unter Zersetzung, ist in der Publikation (Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 221, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1173) nicht angegeben.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$: C 67·59, H 4·54%.
 Gef.: C 67·55, H 3·60; C 67·15, H 4·79%.

? - Diaminoperylen.

Zur Gewinnung des freien Diamins kocht man mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit, dann mehrmals mit destilliertem Wasser, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachweisbar ist. Im Mikroskop zeigen sich feine hellbraune Nadeln. Dieses Rohprodukt läßt sich nicht umkristallisieren und liefert bei der Analyse keine brauchbaren Werte. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure Rotbraun mit brauner Fluoreszenz. Die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigt, daß ein stark verunreinigtes Produkt vorliegen muß.

? - N, N' - Dibenzoyl-diaminoperylen.

3 g feinst gepulvertes Rohdiaminoperylen werden in 50 cm^3 Xylol suspendiert, 20 cm^3 Benzoylchlorid zugesetzt und 15 Minuten gekocht. Das rotbraune Ausgangsprodukt wird gelbbraun. Nach dem Nutschen wird aus Nitrobenzol umkristallisiert: 1 g in 90 cm^3 . Das aus dem Dinitroperylene gewonnene Isomere geht erst in der doppelten Menge Nitrobenzol in Lösung. Lange gelbbraune Nadeln mit tiefbronzenem Metallglanz. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure Grün mit roter Fluoreszenz, dann Rotbraun mit brauner Fluoreszenz. Bis 340° kein Schmelzpunkt.

4·072 mg Substanz gaben 1·244 mg CO_2 und 1·60 mg H_2O
 3·852 mg „ „ 11·77 mg CO_2 „ 1·72 mg H_2O
 8·403 mg „ „ 0·448 cm^3 N (20° und 736 mm)
 Ber. für $C_{34}H_{22}N_2O_2$: C 83·24, H 4·52, N 5·71%.
 Gef.: C 83·32, H 4·40, N 6·01; C 83·33, H 4·99%.

? - N, N' - Diazetyl-diaminoperylen.

2 g feinst gepulvertes Rohdiamin werden in 30 cm^3 Nitrobenzol und 5 cm^3 Azetylchlorid 10 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten und Nutschen des ausgefallenen Körpers wird aus Nitrobenzol umkristallisiert: 0·1 g in 50 cm^3 . Goldgelbe breite Nadeln. Lösungsfarbe mit konzentrierter Schwefelsäure Grün mit grüner Fluoreszenz, beim Erwärmen Rotbraun mit brauner Fluoreszenz. Bis 340° kein Fusionspunkt.

4·187 mg Substanz gaben 12·02 mg CO_2 und 1·91 mg H_2O
 6·565 mg „ „ 0·487 cm^3 N (23° und 719 mm).
 Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_3$: C 78·66, H 4·95, N 7·65%.
 Gef.: C 78·29, H 5·13, N 7·73%.

Perylen-?-Diurethan.

Die nitrobenzolische Lösung von 0.2 g eines Rohdiamins wird mit 4 cm³ Chlorkohlensäureäthylester versetzt und aufgeköcht. Das entstehende Produkt kristallisiert aus Nitrobenzol in Nadeln und muß vielfach daraus umkristallisiert werden, ehe es die ihm eigentümliche gelbe Farbe annimmt. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure Blau, dann Permanganatrot, in der Wärme Spaltung zum Diamin: Rotbraun mit brauner Fluoreszenz. Bis 340° kein Schmelzpunkt.

3.849 mg Substanz gaben 10.39 mg CO₂ und 1.87 mg H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₂O₄N₂: C 73.20, H 5.21%.

Gef.: C 73.62, H 5.43%.

3, 10-Perylen-dikarbonsäurechlorid.

0.3 g 3, 10-Perylen-dikarbonsäure werden am Wasserbade mit 9 cm³ Thionylchlorid eingedampft. Das erhaltene Produkt wird zweimal aus 5 cm³ Benzoylchlorid umkristallisiert: rotbraune Nadelchen. BEILSTEIN-Probe positiv.

4.105 mg Substanz gaben 10.61 mg CO₂ und 1.03 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₀O₂Cl₂: C 70.04, H 2.67%.

Gef.: C 70.49, H 2.81%.