

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXV. Mitteilung)

Über das Diaminoperylen-3, 10-chinon

Von

KONRAD FUNKE

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1932)

Durch eine Arbeit von SEER und WEITZENBÖCK¹ wurde die höchst auffallende Tatsache, die in einem Patent von Bayer & Co., Elberfeld², mitgeteilt wird, bestätigt, daß schon die einfachen in der Aminogruppe benzylierten Aminoanthrachinone hervorragende Farbstoffeigenschaften aufweisen. Während die bis dahin bekannten Küpenfarbstoffe der Anthrazenreihe hochmolekulare, komplizierte Ringgebilde waren, konnten sie zeigen, daß die Einführung von Säureresten in die Aminogruppe genügt, um ausgesprochene Farbstoffe zu erzielen. Die Erkenntnis dieses Umstandes war von großer Wichtigkeit in der Anthrachinonchemie.

In dem Diaminoperylen-3, 10-chinon³ von A. ZINKE liegt nun ein Körper vor, von dem sich vermuten läßt, daß er ein brauchbares Ausgangsmaterial zur Darstellung von Küpenfarbstoffen abgeben müßte. Denn während die Aminoanthrachinone fast keine Affinität zur Faser besitzen, hat dieses Aminoperylenchinon selbst schon Farbstoffcharakter und färbt Baumwolle in violetten Tönen. Es wurde von ZINKE in derselben Arbeit nur durch Azetylierung und Benzylierung charakterisiert; die Affinität zur Faser, die durch diese Derivate in hellrosa und lachsroten Tönen gefärbt wird, ist jedoch nicht sehr groß. PONGRATZ⁴ hat das Diaminoperylenchinon mit dem Perylen-3, 10-dikarbonsäurechlorid kondensiert und einen sehr echten braunen Farbstoff erhalten. Weitere Derivate dieses Aminochinons liegen bisher nicht vor.

¹ Monatsh. Chem. 31, 1910, S. 371, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 119, 1910, S. 371.

² Chem. Ztg. 1909, Nr. 108.

³ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 370, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 370.

⁴ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 166, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 436.

Es war nun verlockend, durch Variierung der Säurekomponenten den Effekt der Farbänderung zu studieren. Es wurden in erster Linie die aliphatischen Säurechloride verwendet und deren Einwirkungsprodukte ausgearbeitet, da es sich zeigte, daß ihre Einführung am leichtesten gelingt und die entstehenden Azyloaminochinonderivate am ehesten analysenrein darzustellen sind. Das Dipropionylderivat liefert ein rötliches Hellbraun, das Dibutyryl ein violettstichiges Weinrot, das Isovaleryl ein tiefes Lachsrot, während das Chlorazetyl und Phenylazetyl satte braune Töne geben. Die Reinigung der Kondensationsprodukte der Chlorbenzoyl-, Toluylsäure-, Toluolsulfochloride sowie des Anthra-thiazolkarbonsäurechlorids gelang nicht. Die Anfärbungen dieser Produkte sind durchwegs braun, die des Toluolsulfoderivats olivgrün. Die Farbstoffe küpen alle sehr leicht, verseifen auch in der warmen Küpe nicht und haben große Affinität zur Faser. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich alle mit karminroter Farbe, die sich auch beim Erwärmen nicht ändert.

Die Einführung der Säurereste in die Aminogruppen verläuft nicht ohne Schwierigkeiten. Das Nitrobenzol, das allein als Lösungsmittel in Betracht kommt, sowie die sich beim Prozeß bildende Salzsäure dürften die unvorhergesehenen Störungen hervorrufen. Der Zusatz von Pyridin zur Bindung der Salzsäure erwies sich als günstig. Nur ungefähr die Hälfte des jeweils entstehenden Produktes scheidet sich kristallin aus. Die Herstellung analysenreiner Substanzen gelang nur in den genannten Fällen. Die reinen Farbstoffe sind prachtvoll kristallisierte, braune bis rotbraune Körper mit grünlichem Metallglanz. Sie sind in den niedersiedenden Lösungsmitteln wenig löslich und müssen sehr vorsichtig aus Nitrobenzol, durch das sie bei längerem Kochen zersetzt werden, umkristallisiert werden. Die Darstellung des reinen Dipropionylderivats gelang nur bei Verwendung des Propionsäureanhydrides.

Es wurde noch ein anderer Versuch unternommen, die Säurereste einzuführen, um die zutage tretenden Schwierigkeiten zu umgehen. Zu diesem Zweck wurde das Diaminoperylen-3, 10-chinon in der Küpe benzoiliert. Die freien Aminogruppen dieses entstandenen Diaminoperylen-3, 10-hydrochinonbenzoates können nun leichter azyliert werden, da das Benzoat in einem Gemisch von Xylol und dem jeweiligen Säurechlorid in Lösung gebracht werden kann, aus der sich beim Erkalten der neue Körper kri-

stallin ausscheidet. In schwach alkoholischer Lauge verseift allein der Benzoesäureester des Hydrochinons, und man erhält auf diesem Umweg den azylierten Aminofarbstoff. Leider sind jedoch die Ausbeuten so gering, daß dieser Weg praktisch ungangbar ist. Im experimentellen Teil ist nur der Versuch mit Benzoylchlorid beschrieben; das Ergebnis der Verseifung konnte nur durch Eproutettenversuche festgestellt werden.

Auch Versuche, von Perylen-3,10-chinon ausgehend, substituierte Aminochinone darzustellen, wurden angestellt, blieben aber ergebnislos. Wenn man das Dinitroperylenechinon chloriert oder bromiert, bilden sich unter Ersatz der Nitrogruppen das Dichlor-, und das Dibromchinon. Umgekehrt wurde auch versucht, das Dichlorchinon zu nitrieren. ZINKE⁵ bewerkstelligt auf diesem Wege mit konzentrierter Salpetersäure den Abbau zu Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäure-dianhydrid. Es müßte sich also wohl bei kürzerer Reaktionsdauer ein Zwischenprodukt fassen lassen. Es zeigte sich jedoch, daß der Abbau so vor sich geht, daß jeweilig nitriertes Produkt sofort dem Abbau anheimfällt, weshalb nur geringe Mengen eines stickstoffhaltigen Produktes isoliert werden können. Die Analysenwerte stimmen annähernd auf ein Mononitrodichlorchinon, der Stickstoffgehalt ist jedoch um 1% zu tief. Durch Reduktion mit Hydrosulfit und Ausblasen des entstandenen Amins mit Luft wird ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten. Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser macht den Körper in Nitrobenzol löslich. Es zeigt sich aber, daß der Stickstoffgehalt weiter gesunken ist und in der Hauptmenge wieder das 3,10-Dichlorchinon vorliegt.

Im Anhang wird die Darstellung des bisher unbekanntes Dichlorperylene-3,10-hydrochinonbenzoates beschrieben. Bei der Reduktion in der Kùpe verliert das Chlorchinon etwas Chlor, wodurch der Kohlenstoffwert zu hoch gefunden wird. Oftmaliges Umkristallisieren ändert nichts an diesem Befund.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von MAX BIRKMANN.)

Dipropionyl-diamino-perylen-3,10-chinon.

1.5 g Diaminoperylenechinon werden in einem Gemisch von 50 cm³ Nitrobenzol und 1.5 g Propionsäureanhydrid 2 Minuten

⁵ Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 1071.

zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das neue Produkt in braunen Nadelchen aus. Ausbeute 1·8 g, die aus 10 cm^3 Nitrobenzol dreimal umkristallisiert werden. Der Körper ist in Toluol und Xylol wenig mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz löslich. Er küpt leicht mit violetter Farbe und färbt Baumwolle rötlichbraun an. Die Schwefelsäurelösungsfarbe ist karminrot und ändert sich selbst beim Erwärmen nicht.

4·365 mg Substanz gaben 11·72 mg CO_2 und 1·65 mg H_2O

4·001 mg „ „ 10·79 mg CO_2 und 1·99 mg H_2O

4·176 mg „ „ 11·38 mg CO_2 und 1·79 mg H_2O

4·695 mg „ „ 0·265 N (21°, 734 mm).

Ber. für $C_{26}H_{20}O_4N_2$: C 73·56, H 4·75, N 6·60%.

Gef.: C 73·23, 73·55, 74·32; H 4·23, 5·57, 4·79; N 6·34%.

Dibutyryl-diamino-perylen-3,10-chinon.

1 g Aminochinon wird in einer Lösung von 1 cm^3 Pyridin, 0·2 g Butyrylchlorid und 39 cm^3 Nitrobenzol eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen dunkelbraunroten Kristalle, Ausbeute 0·25 g, werden mehrmals aus 5 cm^3 Nitrobenzol umkristallisiert. Die Küpe ist violettrot, die Anfärbung auf Baumwolle violettstichig weinrot. Die Lösungsfarben in Schwefelsäure, Xylol und Toluol sind gleich denen des Propionylderivats.

3·802 mg Substanz gaben 10·31 mg CO_2 und 1·93 mg H_2O

4·258 mg „ „ 0·236 cm^3 N (21°, 739 mm).

Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_4$: C 74·33, H 5·35, N 6·19%.

Gef.: C 73·96, H 5·68, N 6·26%.

Diisovaleryl-diamino-perylen-3,10-chinon.

0·5 g Aminochinon werden in 19·5 cm^3 Nitrobenzol, 0·5 cm^3 Pyridin und 0·8 g Isovalerylsäurechlorid 20 Minuten erhitzt. Die dabei auskristallisierenden, braunroten Nadelchen, 0·4 g, werden aus 6 cm^3 Nitrobenzol des öfteren umkristallisiert. Löslichkeit und Lösungsfarben gleich den beiden vorhergehenden Derivaten. Küpe violettrot, Anfärbung auf Baumwolle tiefes Lachsrot.

4·045 mg Substanz gaben 11·09 mg CO_2 und 2·16 mg H_2O .

Ber. für $C_{30}H_{28}O_4N_2$: C 74·95, H 5·87%.

Gef.: C 74·77, H 5·98%.

Dichlorazetyl-diamino-perylen-3,10-chinon.

0·25 g Aminochinon werden in 9·75 cm^3 Nitrobenzol, 0·25 cm^3 Pyridin und 0·5 g Chlorazetylchlorid so lange erhitzt, bis die

Lösungsfarbe von Violett in Braun übergegangen ist. Die entstandenen braunen Nadeln, 0·6 *g*, werden öfters aus 5 *cm*³ Nitrobenzol umkristallisiert. Lösungsfarben wie bei obigen Derivaten, Küpe rot, Anfärbung auf Baumwolle ein rötliches Braun.

4·032 *mg* Substanz gaben 9·20 *mg* *mg* CO₂ und 1·15 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₄O₄N₂Cl₂: C 61·93, H 3·03%.

Gef.: C 62·23, H 3·19%.

Diphenylazetyl-diamino-perylen-3,10-chinon.

0·25 *g* Aminochinon werden mit 9 *cm*³ Nitrobenzol, 0·4 *g* Phenylelessigsäurechlorid und 0·3 *cm*³ Pyridin kurz aufgeköcht. Der entstandene Körper kristallisiert beim Erkalten in rhombischen Kristallen aus; Ausbeute: 0·3 *g*. Zur Reinigung wird mehrmals aus 5 *cm*³ Nitrobenzol umkristallisiert, Lösungsfarben gleich den bisherigen Körpern, Küpe violettrot, Anfärbung auf Baumwolle braun.

3·907 *mg* Substanz gaben 11·20 *mg* CO₂ und 1·61 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₆H₂₄O₄N₂: C 78·80, H 4·41%.

Gef.: C 78·18, H 4·61%.

Diamino-perylen-3,10-hydrochinon-dibenzoat.

1 *g* fein gepulvertes Diaminoperylenchinon wird in 50 *cm*³ 8%iger Natronlauge mit 4 *g* Natriumhydrosulfit am Wasserbad verküpt und dann unter Zusatz von festem Ätznatron und Kühlung auf die übliche Weise benzoiliert. Das entstandene Produkt wird zuerst sechsmal aus einem Gemisch Nitrobenzol-Xylol 1:2 und dann noch zweimal aus 5 *cm*³ Nitrobenzol umkristallisiert. Das reine, kanariengelbe, in Nadeln kristallisierende Produkt schmilzt bei 246°.

Es löst sich in Xylol und Toluol wenig mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz, in Nitrobenzol sehr leicht. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure weinrot, nach allmählicher Verseifung, rascher beim Erhitzen violettrot.

4·048 *mg* Substanz gaben 11·62 *mg* CO₂ und 1·51 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₂O₄N₂: C 78·13, H 4·25%.

Gef.: C 78·29, H 4·17%.

Dibenzoyl-diamino-perylen-3,10-hydrochinon-dibenzoat.

0·4 *g* einmal umkristallisiertes Diaminoperylenhydrochinon-dibenzoat werden mit 20 *cm*³ Xylol und 10 *cm*³ Benzoylchlorid so lange zum Sieden erhitzt, bis der suspendierte gelbe Körper voll-

ständig in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheiden sich feine gelbe Nadeln aus, die zweimal aus einem Gemisch Xylol-Nitrobenzol 4 : 1 und zweimal aus 4 cm^3 Nitrobenzol umkristallisiert werden. Die hellgelben Nadeln schmelzen bei 286°.

3·942 *mg* Substanz gaben 11·49 *mg* CO_2 und 1·43 *mg* H_2O

6·794 *mg* „ „ 0·221 cm^3 N (19°, 735 *mm*).

Ber. für $C_{48}H_{30}O_6N_2$: C 78·88, H 4·41, N 3·84%.

Gef. C 79·49, H 4·06, N 3·84%.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorperylen-3, 10-chinon.

4·2 *g* Dichlorperylen-3, 10-chinon werden in 170 cm^3 konzentrierter Salpetersäure (1, 4 = *d*) 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird das so gewonnene Produkt mehrfach aus Nitrobenzol umkristallisiert. Orangerote Nadeln. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure permanganatrot.

7·018 *mg* Substanz gaben 4·99 *mg* AgCl

6·883 *mg* „ „ 0·168 cm^3 N (18°, 739 *mm*) Hg.

Ber. für $C_{20}H_7O_4NCl_2$: Cl 17·91, N 3·54%.

Gef.: Cl 17·59, N 2·80%.

Dichlorperylen-3, 10-hydrochinon-dibenzoat.

1·5 *g* fein gepulvertes Dichlorperylenchinon werden in 170 cm^3 8%iger Natronlauge und 6 *g* Natriumhydrosulfit am Wasserbade verküpt und auf die übliche Weise mit Benzoylchlorid benzoiliert. Das hellgelbe, in haarfeinen Nadeln kristallisierende Benzoat wird mehrfach aus Toluol, in dem es mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz löslich ist, umkristallisiert und schmilzt bei 315° (unkorr.). Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure kornblumenblau, durch Verseifung allmählich violett werdend.

4·196 *mg* Substanz gaben 11·34 *mg* CO_2 und 1·27 *mg* H_2O

4·215 *mg* „ „ 11·40 *mg* CO_2 „ 1·36 *mg* H_2O

3·961 *mg* „ „ 1·97 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{34}H_{18}O_4Cl_2$: C 72·72, H 3·23, Cl 12·64%.

Gef.: C 73·71, 73·76; H 3·39, 3·61; Cl 12·30%.

Die Mikroanalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie durch Herrn Dr. FRITZ STIMLER ausgeführt.

Meinem Lehrer Prof. Dr. ALOIS ZINKE sage ich an dieser Stelle für wertvolle Anregungen während meiner Arbeit den herzlichsten Dank.