

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXIX. Mitteilung)

Von

ALFRED PONGRATZ und ALOIS ZINKE

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. November 1932)

3, 9-Dibenzoylperylene (I) wird durch Backen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, am besten unter Zusatz von Braunstein als Wasserstoffakzeptor, in Isoviolanthron (III) verwandelt¹.

Die Ringschlüsse lassen sich aber auch durch Oxydation² vollziehen, allerdings kann hierbei eine Weiteroxydation des gebildeten Isoviolanthrons kaum vermieden werden.

Die Oxydation gelingt in schwefelsaurer Lösung durch Zufügen von Braunstein bei 50—60°, die ursprünglich tiefblaue Farbe der Lösung geht in kurzer Zeit in Grün, der Lösungsfarbe des Isoviolanthrons, über. Arbeitet man unter milderer Bedingungen bei Temperaturen unter 0°, so läßt sich eine Zwischenstufe auf dem Wege zum Isoviolanthron festhalten. Das Erreichen der Zwischenstufe erkennt man an dem Übergang der blauen Lösungsfarbe in Blaugrün. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine violettrote Fällung.

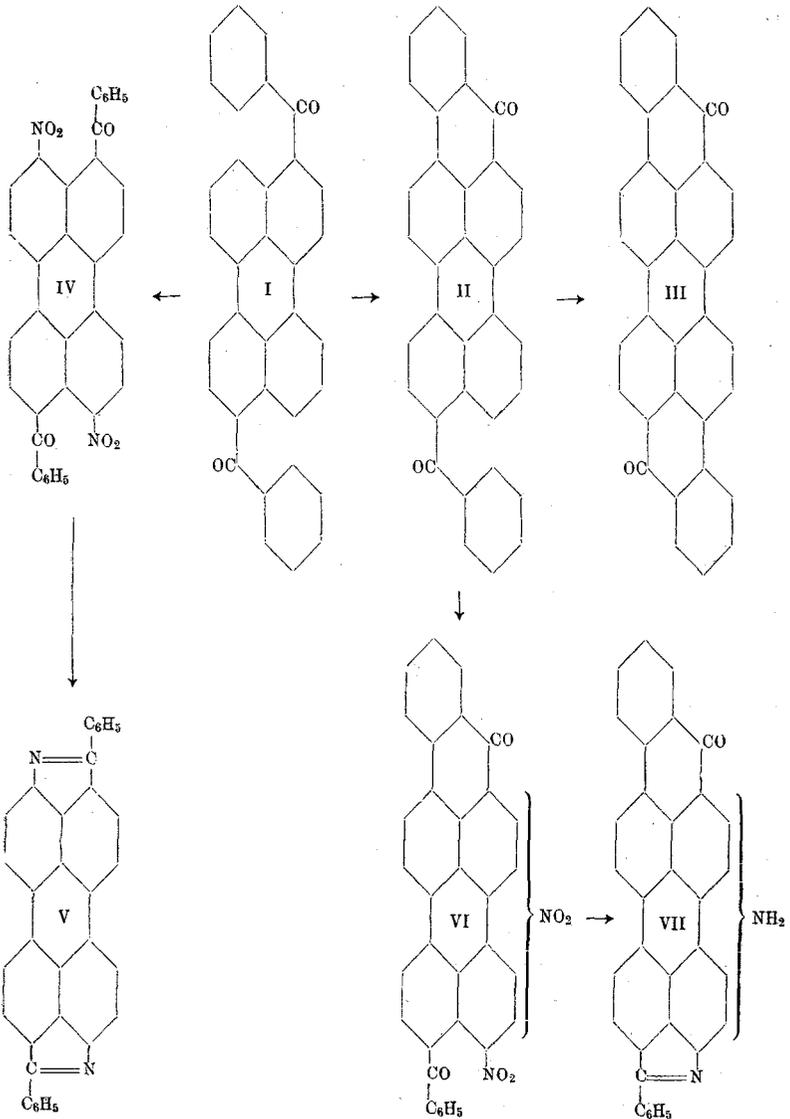
Die neue Verbindung kristallisiert aus Nitrobenzol in bronzeglänzenden, violettroten Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe lösen. In verdünnter heißer, mit etwas Alkohol versetzter, wässriger Natronlauge verküßt die Substanz auf Zusatz von Natriumhydrosulfit mit blauer Farbe, die Küpe weist aber zum Unterschied von der Isoviolanthronküpe eine nur sehr schwache rote Fluoreszenz auf. Die Affinität zur Baumwollfaser ist gering, man erhält nach dem Verhängen stumpf rotviolette Ausfärbungen. Erhitzt man die Küpe mit einem Überschuß von Natriumhydrosulfit längere Zeit auf dem Wasserbade, so hellt sie sich allmählich auf, nimmt braungelbe Farbe an und fluoresziert olivgrün. Durch Schütteln mit Luft läßt sich die blaue Küpe nicht mehr regenerieren.

Die Analysen der mehrfach durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigten Verbindung führen zur Formel $C_{24}H_{18}O_2$.

¹ A. ZINKE und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323, 330, 800, 2222.

² A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 640, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 640; Chem. Centr. 1927, S. 1377.

Sie enthält demnach zwei Wasserstoffatome weniger als das Ausgangsmaterial. Offenbar liegt in ihr der durch einseitigen Ringschluß entstandene Körper II vor. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die leichte Überführbarkeit der neuen Verbind-



dung (II) in Isoviolanthron (III) durch Aluminiumchlorid-Backschmelze. Die Ausbeute ist recht gut, der gebildete Farbstoff sehr rein. Dieses günstige Ergebnis ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Backschmelze des Zwischenkörpers II kaum Störungen

der Reaktion durch den entbundenen Wasserstoff auftreten, ein Zusatz von Braunstein ist deshalb überflüssig.

Daß die für die Zwischenverbindung angenommene Formel II zutrifft, ließ sich auch noch auf einem zweiten Weg erweisen. Wie ZINKE³ und BENNDORF zeigten, wird durch Nitrierung des 3, 9-Dibenzoylperylens (I) ein 4, 10-Dinitroderivat (IV) gebildet, das durch Reduktion in alkalischer Suspension mit Natriumhydrosulfit in V übergeht. Diese Reaktionen ließen sich auch auf die neue Verbindung II übertragen. Die Nitrierung des Zwischenkörpers II mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig ergibt eine Dinitroverbindung, die durch Reduktion in der Kùpe in ein tiefgefärbtes, aus Nitrobenzol kristallisierbares Produkt verwandelt wird, dessen Zusammensetzung der Formel VII entspricht.

Die Reaktion verläuft demnach unter Reduktion der beiden Nitrogruppen und Abspaltung eines Moleküls Wasser und Bildung des heterozyklischen Fünfringes. Der Grundkörper der Verbindung VII, das 3 (CO), 4-Benzoylen-C-Phenyl-9, 10 (N)-pyroleninoperylen ist das Bindeglied zwischen dem Isoviolanthron (III) und dem C, C'-Diphenyl-3, 4(N) 9, 10(N)-dipyroleninoperylen (V). In konz. Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung mit grünblauer Farbe, das Diphenyldipyroleninoperylen mit blauer Farbe. Im U V der Analysenquarzlampe fluoresziert die Lösung ersterer in konz. Schwefelsäure grün, die der Verbindung V rot.

Die Dehydrierung des 3, 9-Dibenzoylperylens (I) zur neuen Verbindung II läßt sich auch noch auf anderen Wegen ausführen. Sehr glatt bildet sich das 3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylen durch längeres Stehenlassen einer mit einem Körnchen Ferrosulfat und wenigen Tropfen konz. gelber Salpetersäure ($d = 1.39$) versetzten Lösung des Dibenzoylperylens in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Auch hier tritt in kurzer Zeit Farbumschlag von Blau nach Grünblau ein. Diese Reaktion dürfte eine katalytische sein. Auch Nitrobenzol ist zum Ringschluß geeignet. Durch Schütteln einer Lösung des 3, 9-Dibenzoylperylens in konz. Schwefelsäure mit Nitrobenzol tritt ebenfalls Bildung der Zwischenverbindung II ein, ein neuerlicher Beweis für die Reaktionsfähigkeit der peri-Wasserstoffatome im Perylen.

³ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 153, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 423.

EXPERIMENTELLER TEIL.

(Bearbeitet mit EDUARD GESELL und GOTTFRIED HAUSWIRTH.)

3 (CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylene (II).

a) Aus 3,9-Dibenzoylperylene durch Oxydation mit Braunstein.

In eine auf -8° gekühlte Lösung von 4 g Dibenzoylperylene in 200 g konz. Schwefelsäure trägt man unter ständigem Rühren im Laufe von 4 Stunden 3.5 g gepulverten Braunstein anteilweise ein. Nach fünfstündigem Rühren verdünnt man mit 800 cm^3 Wasser, sammelt den violettroten Niederschlag am Filter und wäscht gut mit Wasser aus. Zur Reinigung kristallisiert man mehrmals aus der fünfzigfachen Menge siedendem Nitrobenzol um. Bronzeglänzende, violettrote Blättchen, Ausbeute an reinem Produkt 1—1.5 g.

4.048 mg Substanz gaben 13.06 mg CO_2 und 1.47 mg H_2O .

$C_{34}H_{18}O_2$. Ber. C 88.96, H 3.99%.

Gef. C 87.99, H 4.06%.

b) Aus 3,9-Dibenzoylperylene durch Oxydation mit Salpetersäure.

Eine Lösung von 1 g Dibenzoylperylene in 50 g konz. Schwefelsäure versetzt man mit einem Körnchen Ferrosulfat und 2 bis 3 Tropfen konz. gelber Salpetersäure ($d = 1.39$) und schüttelt bei Zimmertemperatur 7—8 Stunden. Die Farbe der Lösung wird nach einiger Zeit blaugrün. Man fällt das Reaktionsprodukt durch Verdünnen mit Wasser und arbeitet den violettroten Niederschlag wie unter a) beschrieben auf. Ausbeute 0.3—0.4 g.

4.210 mg Substanz gaben 13.61 mg CO_2 und 1.52 mg H_2O .

$C_{31}H_{18}O_2$. Ber. C 88.96, H 3.99%.

Gef. C 88.17, H 4.04%.

c) Aus 3,9-Dibenzoylperylene durch Behandeln mit Nitrobenzol-Schwefelsäure.

Man löst 1 g Dibenzoylperylene in 10 g konz. Schwefelsäure, fügt 40 g Nitrobenzol zu, schüttelt das Gemisch 3 Stunden bei Zimmertemperatur und läßt dann weitere 20 Stunden stehen. Auch hier tritt nach einiger Zeit der Farbenumschlag nach Blaugrün ein. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Wasser, bläst das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, sammelt das Reaktionsprodukt

am Filter und wäscht mit Wasser. Reinigung wie früher. Die Lösungsfarbe der neuen Verbindung in siedendem Nitrobenzol ist leuchtend rot, die Fluoreszenz der Lösung gelb.

3·870 *mg* Substanz gaben 12·53 *mg* CO₂ und 1·40 *mg* H₂O.

C₃₄H₁₈O₂. Ber. C 88·96, H 3·99%.

Gef. C 88·30, H 4·05%.

Nitrierung des 3(CO), 4-Benzoylen-9-benzoylperylens.

1 *g* der feingepulverten Verbindung II₁ wird in einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschliffenem Kühler mit einer Mischung von 30 *cm*³ Eisessig und 10 *g* konz. Salpetersäure (*d* = 1·39) 2½ bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler, das Nitroprodukt scheidet sich in dunklen Kriställchen ab. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit Wasser und Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man in der 45fachen Menge siedendem Nitrobenzol, filtriert heiß und versetzt das Filtrat mit der gleichen Menge Eisessig. Die Dinitroverbindung (VI) scheidet sich in dunklen, metallisch glänzenden, rechteckigen Blättchen ab. Die neue Verbindung ist in den tiefersiedenden Mitteln fast unlöslich, in siedendem Nitrobenzol mit blautichig roter Farbe leicht löslich. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün.

4·116 *mg* Substanz gaben 11·19 *mg* CO₂ und 1·24 *mg* H₂O

4·194 *mg* „ „ 0·183 *cm*³ N, *t* = 17° C, *b* = 731 *mm*.

C₃₄H₁₆O₆N₂. Ber. C 74·43, H 2·94, N 5·11%.

Gef. C 74·15, H 3·37, N 4·94%.

Reduktion der Dinitroverbindung (VI) in der Küpe.

Man teigt 0·1 *g* der reinen Dinitroverbindung mit etwas Alkohol an, suspendiert in 25 *cm*³ Wasser, fügt 25 *cm*³ 3%ige wässrige Natronlauge und 0·5 *g* Natriumhydrosulfit hinzu und erwärmt 10 Minuten am siedenden Wasserbade. Es entsteht eine blaugrüne Küpe, die in kurzer Zeit über Blau in Violett übergeht. Durch Schütteln mit Luft scheidet sich das Reaktionsprodukt in blauen Flocken ab. Man sammelt am Filter und wäscht gut mit heißem Wasser und Alkohol. Dunkelblaues Pulver. Zur Reinigung löst man in der 50fachen Menge siedendem Nitrobenzol und versetzt die noch heiße filtrierte Lösung mit der gleichen Menge Xylol. Man erhält kleine dunkle Kriställchen. Die neue Verbin-

ung ist in den tiefersiedenden Mitteln kaum löslich, in siedendem Nitrobenzol mit tiefblauer Farbe löslich. Die Küpe der reinen Substanz ist blau, Baumwolle wird blau ausgefärbt. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blaugrün.

5·127 mg Substanz gaben 0·265 cm³ N₂, $t = 19^{\circ}$ C, $b = 726$ mm.

C₃₄H₁₈ON₂. Ber. N 5·96 % . . .

Gef. N 5·77 % .

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. FRITZ STIMLER ausgeführt.