

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

42. Mitteilung

Über den Abbau des 3, 9-Dibenzoylperylens

Von

OTTO BENNDORF und WALTER SORNS

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1934)

Durch oxydativen Abbau des Isoviolanthrons (II) mit Chromsäure in siedendem Eisessig erhielten R. SCHOLL¹ und H. K. MEYER das trans-bisangulare Diphthaloyl-anthrachinon (III, Trivialname: „Indochinonanthren“), das unter Aufspaltung zweier Kerne des Perylenkomplexes entsteht.

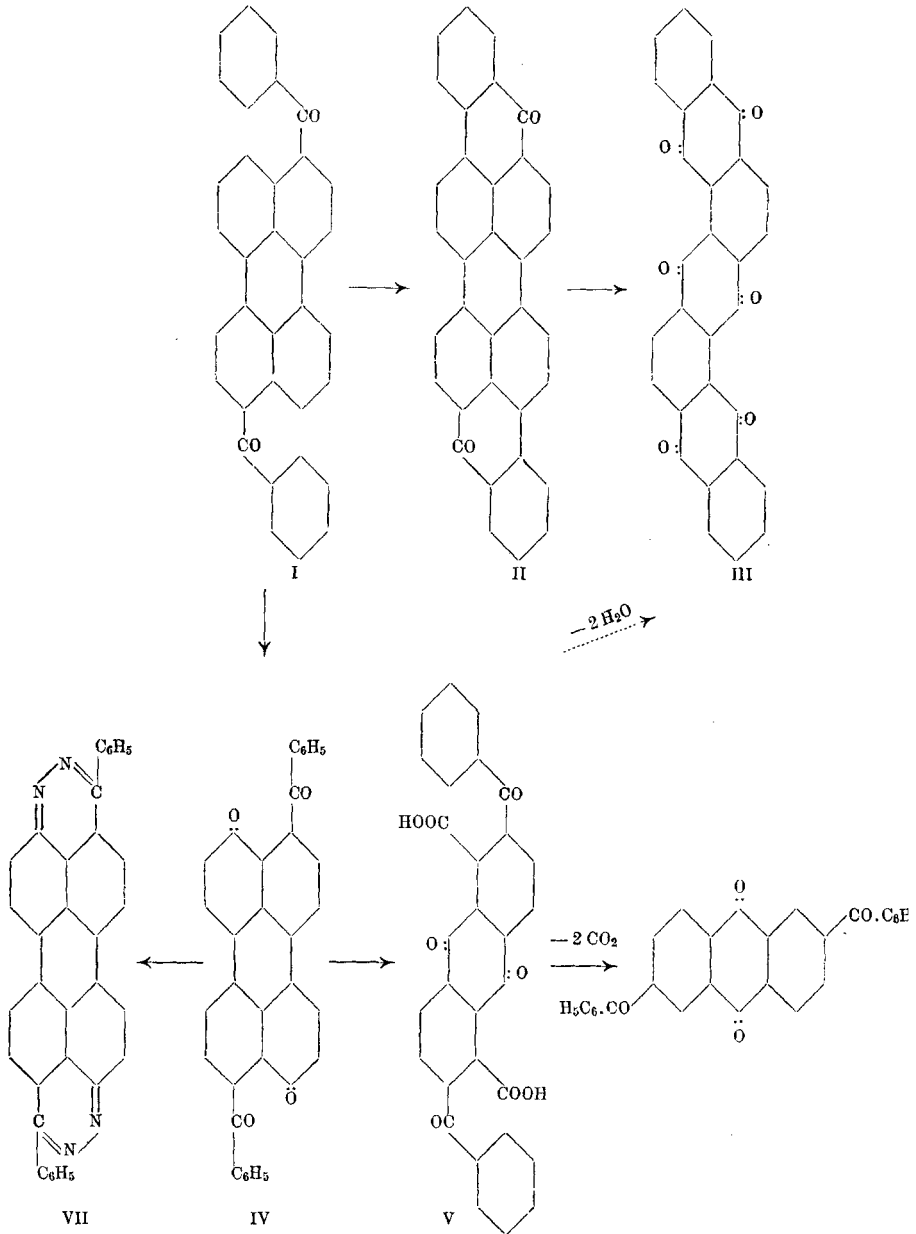
Es schien uns interessant, diese Versuche auf das 3, 9-Dibenzoylperylen (I) zu übertragen, da beim Abbau dieser Substanz neue, auf anderen Wegen wohl nur schwer erhältliche Verbindungen zu erhoffen waren. Bei analogem Reaktionsverlauf war als erste Oxydationsstufe das 3, 9-Dibenzoyl-4, 10-perylenchinon (IV) zu erwarten, das im Hinblick auf die Ergebnisse der Arbeiten SCHOLLS² und seiner Mitarbeiter über die Reduktionsprodukte von 1-Aroylanthrachinonen von Interesse schien. Diese Verbindung versuchten schon A. ZINKE³ und W. HIRSCH durch Behandeln des 4, 10-Dichlor-3, 9-dibenzoylperylens mit konzentrierter Schwefelsäure darzustellen. Da durch die Wirkung der Schwefelsäure auch die Benzoylgruppen abgespalten wurden, schlugen diese Versuche fehl.

Wir haben nun das 3, 9-Dibenzoylperylen-4, 10-chinon (IV) tatsächlich durch Oxydation des 3, 9-Dibenzoylperylens in Essigsäure mit Chromsäure erhalten können. Die neue Verbindung kristallisiert in roten prismatischen Kristallen, ihre Küpe ist tiefblau gefärbt, der Schmelzpunkt liegt bei 279° (unkorr.). Da die zwei Diketongruppen 1, 4-Stellung innehaben, reagiert das 3, 9-Dibenzoyl-4, 10-perylenchinon mit Hydrazin unter Bildung eines

¹ Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 2550.

² Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 514.

³ Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.



Di-*o*-diazins (VII), das wir allerdings in analysenreinem Zustand nicht erhalten konnten.

Ein zweites Reaktionsprodukt findet sich in der essigsaurigen Mutterlauge des Oxydationsgemisches vor und läßt sich daraus

in geringer Menge isolieren. Es ist eine Säure, die auch durch Oxydation des 3, 9-Dibenzoylperylene-4, 10-chinons darstellbar ist. Die Säure kristallisiert aus Alkohol in gelben prismatischen Kristallen, die zwei Mol Kristallalkohol enthalten. Die Analyseergebnisse zeigen, daß dieses Produkt wohl die erwartete 2, 6-Dibenzoylanthrachinon-1, 5-dikarbonsäure (V) ist. Die neue Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe, schmilzt bei 315° (unkorr.) und geht bei Sublimation unter Gasentwicklung in das bisher nicht bekannte 2, 6-Dibenzoylanthrachinon (VI) über.

Die Dibenzoylanthrachinon-1, 5-dikarbonsäure schien uns auch zum Aufbau des Indochinonanthrens (III) von Interesse. Sie müßte durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in dieses Ringsystem überführbar sein. Wir haben zunächst in Analogie zu den Versuchen von FAIRBOURNE⁴ über den Ringschluß einer Benzoylanthrachinonkarbonsäure zu 1, 2-Phthaloylanthrachinon vergebens versucht, die Wasserabspaltung bzw. die Ringschlüsse durch konzentrierte Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Auch mit Phosphoroxychlorid kamen wir nicht zum Ziel. Ebensowenig gelangen die Ringschlüsse über das Säurechlorid, das wir mit Hilfe von Thionylchlorid darstellten, mit Aluminiumchlorid. Der Mangel an Ausgangsmaterial verhinderte uns, weitere Versuche auszuführen. Es wird wohl auch hier zweckmäßig sein, die 2, 6-Dibenzoylanthrachinon-dikarbonsäure-1, 5 vorher zu reduzieren und dann die Ringschlüsse auszuführen, welcher Weg in anderen Fällen zum Erfolg führte⁵.

Die in dieser Arbeit beschriebene Abbaureaktion des 3, 9-Dibenzoylperylens (I), über das 3, 9-Dibenzoylperylene-4, 10-chinon (IV) zur 2, 6-Dibenzoylanthrachinon-1, 5-dikarbonsäure (V), verläuft analog dem Abbau des Perylens über das Perylen-3, 9-chinon zur Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure⁶. Wir werden die Versuche auch auf andere Perylenabkömmlinge ausdehnen und hierüber später berichten.

⁴ Journ. Chem. Soc. London 119, 1921, S. 1573.

⁵ R. SCHOLL und K. MEYER, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 1398.

⁶ A. ZINKE und R. WENGER, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 650.

Experimenteller Teil.**3, 9 - D i b e n z o y l p e r y l e n - 4, 10 - c h i n o n (IV) a u s
3, 9 - D i b e n z o y l p e r y l e n (I).**

Man suspendiert 2·5 g fein gepulvertes 3, 9-Dibenzoylperylen in 200 cm³ Eisessig, fügt eine Lösung von 5 g Chromsäure in 50 cm³ Wasser zu und erwärmt unter häufigem Schütteln eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Man filtriert heiß vom unveränderten 3, 9-Dibenzoylperylen und verdünnt das fast zum Sieden erhitzte Filtrat mit 120 cm³ heißem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich das neue Chinon in roten Kristallen ab. Aus der abermals fast zum Sieden erhitzten Mutterlauge kann durch neuerliches Verdünnen mit 150 cm³ heißem Wasser noch eine geringe Menge Chinon gewonnen werden. Rohausbeute 0·6—0·7 g. Die essigsäure Mutterlauge dient zur Gewinnung der 2, 6-Dibenzoylanthrachinon-1, 5-dikarbonsäure.

Zur Reinigung wird das 3, 9-Dibenzoylperylen-4, 10-chinon einige Male aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Rote prismatische Kristalle, die auch in siedendem Alkohol wenig löslich sind, löslich aber mit gelber Farbe in siedendem Eisessig und kochendem Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das neue Chinon in der Kälte zunächst mit brauner Farbe auf, in ganz kurzer Zeit wird die Lösung über olivengrün dunkelgrün. Die kristallisierte Verbindung schmilzt unter vorheriger Dunkelfärbung bei 279° (unkorr.).

3·923 mg Substanz gaben 11·83 mg CO₂ und 1·24 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₁₈O₄: C 83·24, H 3·79 %.

Gef: C 82·24, H 3·54 %.

Das Chinon enthält eine nicht entfernbare Verunreinigung, deren Anwesenheit sich in den Analysenwerten ausdrückt.

**3, 9 - D i b e n z o y l p e r y l e n - 4, 10 - d i b e n z o y l
h y d r o c h i n o n.**

Man verküpt 0·5 g des vorher beschriebenen Chinons bei Wasserbadtemperatur, filtriert die tiefblau gefärbte Küpe rasch durch ein Faltenfilter und schüttelt sie nach dem Erkalten mit Benzoylchlorid bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Die Benzoylverbindung scheidet sich in braunen, amorphen Flocken aus. Sie wird durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol gereinigt. Braune, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 266

bis 267° (unkorr.). Die Verbindung löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung rein grün.

3·99 mg Substanz gaben 12·06 mg CO₂ und 1·48 mg H₂O

4·24 mg „ „ „ 12·80 mg CO₂ und 1·66 mg H₂O.

Ber. für C₄₈H₂₈O₆: C 82·26, H 4·03%.

Gef.: C 82·43, 82·33, H 4·15, 4·38%.

Di-o-diazin des 3, 9-Dibenzoylperylen-4, 10-chinons (VII).

Eine Lösung von 0·6 g gepulvertem Dibenzoylperylen-4, 10-chinon in 25 cm³ Toluol wird mit 2 g Hydrazinhydrat längere Zeit unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit bildet sich eine rötliche Abscheidung. Nach Beendigung der Reaktion saugt man ab und kristallisiert aus siedendem Pyridin um. Braunrote Kriställchen, die sich in siedendem Alkohol sehr wenig lösen. Die Lösungsfarbe in kalter konz. Schwefelsäure ist violettrot.

4·804 mg Substanz gaben 0·389 cm³ N, $t = 19^{\circ}$, $b = 736$ mm.

Ber. für C₃₄H₁₈N₄: N 11·62%.

Gef.: N 9·17%.

2, 6-Dibenzoylanthrachinon-1, 5-dikarbon- säure (V).

Die bei der Gewinnung des 3, 9-Dibenzoylperylen-4, 10-chinons abfallenden essigsäuren Mutterlaugen werden stark verdünnt einige Zeit stehen gelassen. Die geringe Menge des sich bei längerem Stehen abscheidenden Produktes wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann mit wässriger, heißer Natriumkarbonatlösung behandelt. Aus der roten filtrierte Lösung erhält man die 2, 6-Dibenzoylanthrachinon-1, 5-dikarbonensäure beim Ansäuern als gelbbraune flockige Fällung. Zur Reinigung kristallisiert man aus siedendem Alkohol um. Derbe, prismatische, braungelbe Kristalle; Fp. 315° (unkorr.). Die neue Säure ist in siedendem Benzol unlöslich, schwer löslich in siedendem Eisessig. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist zitronengelb, die Küpe dunkelbraunrot gefärbt.

Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle enthalten zwei Moleküle Kristallalkohol, der nur durch längeres Trocknen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 110° entfernt werden kann.

4·109 mg lufttrockene Substanz gaben 10·26 mg CO₂ und 1·62 mg H₂O

4·087 mg „ „ „ „ 10·23 mg CO₂ und 1·70 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₁₆O₈ + 2 C₂H₆O: C 68·43, H 4·73%.

Gef.: C 68·03, 68·27, H 4·41, 4·66%.

4·106 mg vakuumtrockene Substanz gaben 10·69 mg CO₂ und 1·31 mg H₂O
 4·084 mg „ „ „ 10·57 mg CO₂ und 1·17 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₁₆O₈: C 71·41, H 3·20%.

Gef.: C 71·00, 70·83, H 3·57, 3·22%.

Die 2, 6-Dibenzoylantrachinon-1, 5-dikarbonsäure läßt sich auch in geringer Ausbeute durch Oxydation des 3, 9-Dibenzoylperylen-4, 10-chinon gewinnen. Man oxydiert 0·6 g in Eisessig gelöstes Chinon mit 1·2 g Chromsäure gelöst in 15 cm³ Wasser durch Erhitzen unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich bei starkem Verdünnen mit Wasser eine geringe Menge der Säure aus.

2, 6 - D i b e n z o y l a n t h r a c h i n o n (VI).

Zur Darstellung dieser Verbindung sublimiert man 0·5 g der Säure V im Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Kohlendioxyd im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Die Substanz bläht sich unter Gasentwicklung auf und verkohlt teilweise. Das Sublimat schlägt sich an den kalten Teilen des Rohres als grünlich-gelber, kristalliner Belag nieder.*

Das Produkt kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, Fp. 283—284° (unkorr.). Die Verbindung löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Sie ist alkalisch unlöslich und gibt eigenartiger Weise auch *keine* Küpe. Es scheint sich hier um ein ähnliches anormales Verhalten zu handeln, wie es CHR. SEER⁷ bei einigen Anthrachinonderivaten mit α -ständigen Substituenten festgestellt hat. Bemerkenswert ist die Erscheinung der Nichtverküppbarkeit beim 2, 6-Dibenzoylanthrachinon durch den Umstand, daß die Substituenten in dieser Verbindung β -Stellung innehaben.

4·073 mg Substanz gaben 12·10 mg CO₂ und 1·61 mg H₂O.

Ber. für C₂₈H₁₆O₄: C 80·74, H 3·87%.

Gef.: C 81·03, H 4·42%.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. FRITZ STIMLER ausgeführt.

⁷ Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 535, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (11b 121, 1912, S. 211.