

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(44. Mitteilung)¹

Von

ALFRED PONGRATZ und GEORG MARKGRAF

Aus dem Chemischen Institut und dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Eingegangen am 8. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1935)

Substitutionsreaktionen am Perylen führen, je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des Substituenten, zu verschiedenen stellungsisomeren Verbindungen. Es ist hervorzuheben, daß monosubstituierte Derivate durch direkte Synthese bisher nicht erhalten werden konnten. Disubstitutionsprodukte sind aber in großer Zahl bekannt und rein dargestellt worden. Bezüglich der Halogenverbindungen ist zu sagen, daß bei Einwirkung entsprechender Halogenmengen auf Perylen als Hauptprodukt ein 3, 9-Derivat entsteht, das stets mit mehr oder weniger 3, 10-Verbindung verunreinigt ist. Die 3, 9-Verbindung läßt sich aber verhältnismäßig leicht rein darstellen, infolge ihrer geringeren Löslichkeit gegenüber der 3, 10-Verbindung². Am Perylen ausgeführten Oxydationen lieferten das Perylen-3, 10-chinon³, ferner die Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure⁴, welche das Produkt des oxydativen Abbaues des Perylen-3, 9-chinons vorstellt.

Bei der Nitrierung bildet sich 3, 10-Dinitroperlylen⁵, u. zw. in sehr glatter Reaktion und guter Ausbeute. Der Verlauf der FRIEDEL-CRAFTS'SCHEN Reaktion bietet im Hinblick auf das Gesagte neue Ausblicke. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Perylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff erhält man, wie dies ja schon lange bekannt ist, 3, 9-Dibenzoylperlylen (III), dessen Konstitution durch eine Reihe von Arbeiten von ZINKE⁶ und seiner Schule

¹ 43. Mitteilung. Mh. Chem. **64** (1934) 415, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 329.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) 330.

³ Mh. Chem. **40** (1919) 405, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **128** (1919) 405.

⁴ Mh. Chem. **55** (1930) 52, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **138** (1929) 650.

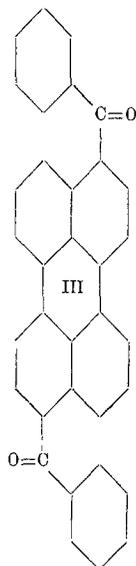
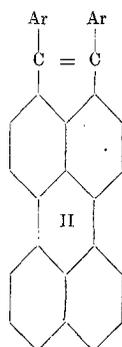
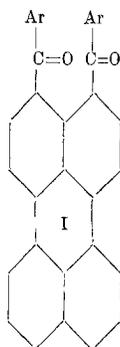
⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **60** (1927) 580.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) 2222; Mh. Chem. **62** (1933) 172, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 934.

gesichert ist. Ein isomeres 3,10-Dibenzoylperylen wurde bei dieser Synthese niemals beobachtet.

Inzwischen ist aber von A. ZINKE⁷ und O. BENNDORF gezeigt worden, daß die FRIEDEL-CRAFTSCHE Reaktion unter gewissen Bedingungen hinsichtlich der Eintrittsstellen der Benzoyle in den Perylenkern einen anderen Verlauf nimmt, namentlich dann, wenn der üblicherweise als Verdünnungsmittel angewendete Schwefelkohlenstoff bei der Reaktion weggelassen wird. Die Benzoyle begeben sich dann vorzugsweise an die Stellen 3, 4 (I); als Nebenprodukt bildet sich zum Teil 3, 9-Verbindung (III).

Ar = p-C₆H₄.CH₃, p-C₆H₄.Cl



Das ist unseres Wissens der erste Fall, daß sich eine 3,4-Verbindung bildet.

Wir haben nun diese Reaktion studiert und gefunden, daß sie auch zur Gewinnung von 3,4-Ditoluyl und 3,4-Dichlorbenzoylperylen herangezogen werden kann.

Diese Verbindungen haben zwei charakteristische Eigenschaften gemeinsam. Einerseits können sie, wie dies A. ZINKE und O. BENNDORF bereits am 3,4-Dibenzoylperylen beobachten konnten, nach dem Vorgange von CLEMMENSEN reduziert werden; es entstehen als Endprodukt der Reaktion diarylierte Azeperylene (II). Andererseits fluoreszieren die blauen bis blaugrünen Schwefelsäurelösungen der 3,4-Diaroylperylene intensiv rot, ein Merkmal, das offenbar allen Perylenabkömm-

⁷ Mh. Chem. **56** (1930) 153, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Iib) **139** (1930) 423.

lingen mit Karbonylgruppen in peri-Stellung zukommt. Wir führen in diesem Zusammenhang die Perylen-3, 4, 9, 10-tetrakarbonsäure⁸ an, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe und intensiv roter Fluoreszenz löst.

Die bisher dargestellten Diarylazeperylene kristallisieren in grauschwarzen Kristallen.

Der eine von uns hat seinerzeit, vom 3, 9-Dibromperylen⁹ ausgehend, über das 3, 9-Dinitrilperylen die 3, 9-Perylendikarbonsäure gewonnen, deren leicht darstellbares Chlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von 3, 9-Diaroylperylenen reagiert. Mit Benzol erhält man beispielsweise das 3, 9-Dibenzoylperylen, mit Toluol ein 3, 9-Ditoluylperylen. Bezüglich der Stellung der Methyle zu den Karbonylen in dem auf diese Weise erhaltenen Ditoluylperylen ergab sich seinerzeit keine Klarheit. Erfahrungsgemäß müßte man erwarten, daß die Kondensation des Säurechlorids mit dem Toluol in para-Stellung zum Methyl erfolgt. Nun konnte aber mit keinem der drei Ditoluylperylene¹⁰, welche seinerzeit aus Perylen und den drei Toluylsäurechloriden nach der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion synthetisiert wurden, die Identität mit dem Produkt aus dem Chlorid der Perylen-3, 9-dikarbonsäure und Toluol sichergestellt werden, wobei stillschweigend vorausgesetzt wurde, daß die Aroyle im Perylen bei der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion *stets* die Stellen 3, 9 beziehen, eine Annahme, die im Hinblick auf die jüngsten experimentellen Ergebnisse unzulässig ist. Wir haben nun feststellen können, daß die seinerzeit ausgeführte Reaktion zwischen Perylen und *p*-Toluylsäurechlorid zufällig zu 3, 4-Di-*p*-toluylperylen führte, wodurch die Lücke in der Beweisführung bezüglich der Stellung der Methyle in dem aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Toluol synthetisierten 3, 9-Ditoluylperylen entstand. Die in letzter Zeit angestellten Versuche zu einem 3, 9-Di-*p*-toluylperylen, vom Perylen ausgehend, zu gelangen, haben Erfolg gehabt, da wir diesmal die Reaktion bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ausführten. Das auf diese Art gewonnene 3, 9-Di-*p*-toluylperylen stimmt in allen Eigenschaften mit dem 3, 9-Ditoluylperylen, das aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Toluol hergestellt war, überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine feststellbare Depression.

⁸ Mh. Chem. **50** (1928) 87, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) **137** (1928) 563.

⁹ Mh. Chem. **52** (1929) 7, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) **138** (1929) 175.

¹⁰ Mh. Chem. **48** (1927) 589 und **56** (1930) 163, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) **136** (1927) 589 und **139** (1930) 433.

Die Kondensation des 3, 9-Perylendikarbonsäurechlorids mit Toluol erfolgt demnach, wie nicht anders zu erwarten, in para-Stellung zum Methyl.

Beschreibung der Versuche.

3, 9-Di-p-toluylperylene (aus Perylen). Eine Mischung von 2 g fein gepulvertem Perylen und 3.5 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid (Merck) wird in Schwefelkohlenstoff suspendiert und in die Suspension 2, 5 g *p*-Toluylsäurechlorid zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün, später blau. Man läßt zwölf Stunden an kühlem Orte stehen und erwärmt nachher drei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes wird wie üblich aufgearbeitet, jedoch vor dem Umkristallisieren mit Alkohol ausgekocht und mit Benzol ausgezogen. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einer Mischung Nitrobenzol - Xylol (1 zu 1), durch weitere zweimalige Kristallisation aus Anilin und schließlich viermalige Kristallisation aus einer Mischung Xylol - Anilin erhält man die Verbindung in Form goldgelber Blättchen, die bei 317.5—318.5° (korr.) konstant schmelzen. Bezüglich der übrigen Eigenschaften verweisen wir auf die Angaben einer früheren Arbeit.

3, 9-Di-p-toluylperylene (aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid). Die Darstellung wurde nach einer bereits bekannten Beschreibung¹¹ vorgenommen. Aus dem Reaktionsprodukt konnte schon nach dreimaligem Umkristallisieren aus Xylol bzw. Xylol-Anilin-Gemisch die Verbindung in reiner Form isoliert werden. Schmelzpunkt 317.5 bis 318.5° (korr.). Mischschmelzpunkt der beiden *Di-p-toluylperylene*: 317.5—318.5° (korr.).

3, 4-Di-p-toluylperylene (aus Perylen). Wiederholung der Darstellung nach den Angaben einer früheren Arbeit bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Xylol schmolz die Verbindung bei 351—352° (korr.).

3, 4-Di-p-chlorbenzoylperylene. 4 g fein gepulvertes Perylen werden in 12 cm³ *p*-Chlorbenzoylchlorid suspendiert und mit 2 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid (Kahlbaum) unter Kühlung versetzt. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet, nach dem Zersetzen mit Wasser unter Kühlung und Ausziehen mit wässrigem Ammoniak wird der getrocknete Rückstand aus zirka 400 cm³ Xylol umkristallisiert, wobei die Hauptmenge der beim Prozeß als Neben-

¹¹ Siehe Zitat 9.

produkt entstandenen 3, 9-Verbindung in der Mutterlauge verbleibt. (Das 3, 9-Derivat zeigt in xylolischer Lösung starke grüne Fluoreszenz zum Unterschied von der 3, 4-Verbindung.) Nach insgesamt viermaligem Umkristallisieren aus Xylol schmolz die in feinen gelben Nadeln kristallisierende Verbindung konstant bei 346—347° (korr.). In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit blaugrüner Farbe und roter Fluoreszenz.

3·748 mg Substanz gaben 1·18 mg H₂O und 10·61 mg CO₂

3·994 mg „ „ „ 2·10 mg AgCl.

Ber. für C₃₄H₁₈O₂Cl₂: C 77·13, H 3·43, Cl 13·40%.

Gef.: C 77·20, H 3·52, Cl 13·00%.

1, 2-Di-p-tolylazeperylen. 0·15 g 3, 9-Di-p-toluylylperylen werden mit 1·5 g amalgamierten Zn-Spänen, 40 cm³ Eisessig und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure drei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach jeder halben Stunde wird 1 cm³ konzentrierte Salzsäure nachgegeben. Der Verlauf der Reduktion kann an den Farbänderungen der Lösung, die zuerst hellgrün, dann dunkelgrün und schließlich braun wird, verfolgt werden. Nach dem Erkalten dekantiert man von ungelöstem Zink und kristallisiert die am Filter gebliebenen braunroten Kriställchen zunächst zweimal aus Xylol um. Das auf diese Weise erhaltene Kristallinat ist nicht einheitlich und besteht aus großen schwarzen Blättchen und einer heller gefärbten mikrokristallinen Komponente. Die Blättchen wurden ausgesucht und neuerlich aus Xylol umkristallisiert. Schmelzpunkt 326·5—327·5° (korr.).

2·65 mg Substanz gaben 1·37 mg H₂O und 9·18 mg CO₂.

Ber. für C₃₆H₂₄: C 94·74, H 5·26%.

Gef.: C 94·48, H 5·78%.

1, 2-Di-p-chlordiphenylazeperylen. 0·9 g 3, 4-Di-p-chlordibenzoylperylen wurden mit Hilfe von 9 g amalgamierten Zn-Spänen, 9 cm³ konzentrierter Salzsäure und 350 cm³ Eisessig der Reduktion unterworfen. Die Durchführung als auch der Verlauf der Operation sind analog wie im vorhergehenden Beispiel. Auch diesmal wurde die Verbindung nach der zweiten Kristallisation aus Xylol durch mechanische Auslese von dem mikrokristallinen Begleitstoff getrennt und neuerlich aus Xylol umkristallisiert. Grauschwarze, sechseckige Blättchen. Schmelzpunkt 317—318° (korr.).

4·08 mg Substanz gaben 12·38 mg CO₂ und 1·42 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₁₈Cl₂: C 82·10, H 3·62%.

Gef.: C 82·73, H 3·89.