

Über Halochromieerscheinungen an Perylen, seinen Chinonen und einigen Substitutionsprodukten

Von

M. PESTEMER, A. J. K. SCHMIDT, L. SCHMIDT-WILIGUT UND
F. MANCHEN

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 26. 2. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 3. 1938)

Es werden die Lichtabsorptionskurven im Sichtbaren und im Quarz-ultraviolett von Perylen; 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxy-perylen; 3, 9-Dibenzoyl-1, 12-dioxy-perylen; 3, 9-Dibenzoyl-perylen; 3, 9-Diphenyldivinyl-perylen; Perylen-3, 9-chinon; Perylen-1, 12-chinon; 3, 9-Dibenzoyl-perylen-1, 12-chinon; 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon und von 2, 11-Dibenzoyldioxy-perylen-3, 10-chinon sowohl in inerten Lösungsmitteln, als auch in 100%iger Schwefelsäure gelöst wiedergegeben. Im inerten Lösungsmittel unterscheiden sich die benzoiden Perylen-derivate charakteristisch von den verschiedenen Chinonen in der Struktur ihrer Absorptionskurven. In schwefelsaurer Lösung dagegen gleicht die Struktur des Perylens und seiner benzoiden Peri-Derivate der der 3,10-Chinone, woraus in Übereinstimmung mit der präparativ gewonnenen Erfahrung hervorgeht, daß die halochromen Anlagerungsprodukte durch Angriff der Schwefelsäure an den 3, 10-Stellen des Perylens entstehen.

A. ZINKE¹ untersuchte präparativ den Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure auf Perylen, das sich zunächst mit tiefgrüner Farbe löst, die aber nach wenigen Sekunden in rotviolett übergeht. Der größte Teil des Perylens läßt sich durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder unverändert ausfällen. Ein Anteil jedoch geht unter Schwefeldioxydentwicklung in 3, 10-Chinon über, woraus zu schließen ist, daß die Anlagerung der Schwefelsäure an das Perylen zu den halochromen Komplexen in erster Linie an den 3, 10-Stellen erfolgt.

Über Sitz und Struktur der Chromophore in halochromen Komplexen höher kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe liegen Ergebnisse aus der Arbeit von D. RADULESCU und F. BARBULESCU² über Naphthacen und seine Chinone vor. Diese Autoren fanden, daß in den halochromen Komplexen der Chinone

¹ A. ZINKE, Mh. Chem. **61** (1932) 1; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (116) **141** (1932) 369.

² D. RADULESCU und F. BARBULESCU, Z. physik. Chem, B, **5** (1929) 177.

durch die Anlagerung der Säureradikale an die CO-Gruppen der Chinone die charakteristische Chinonstruktur der aromatischen Kerne zur benzoiden zurückgebildet wird, da die Struktur der Absorptionskurven der halochromen Additionsprodukte der Chinone und der benzoiden Stammsubstanzen eine analoge ist.

Unter Berücksichtigung der strukturellen Eigenheiten des Perylens zeigt dieses grundsätzlich dasselbe Verhalten. Wie Fig. 1 zeigt, haben Perylen und seine Derivate mit unverändertem benzoiden Ringgefüge in inerten Lösungsmitteln Absorptionsspektren durchaus ähnlicher Struktur, die in 2 Hauptbanden *A* und *B* zerfallen, von denen die bei niedrigeren Wellenzahlen liegende Bande *A* die Farbe im sichtbaren bedingt. Der Einfluß der Substituenten beschränkt sich somit auf Änderung der Feinstruktur und geringe Lageverschiebungen dieser beiden Banden. Als Chromophor im weiteren Sinne ist demnach die charakteristische Kondensation der benzoiden Benzolkerne zum Perylenkern I anzusprechen. Die nähere Zuordnung der Banden *A* und *B* zu bestimmten Elektronen bespricht H. CONRAD-BILLROTH³.

Bei Chinonbildung wird die Kernstruktur charakteristisch geändert, was sich in Fig. 2 und 3 durch die deutlich veränderte Struktur der Absorptionskurven erkennen läßt. Vor allem tritt eine dritte, zwischen *A* und *B* liegende Bande *C* auf. Außerdem sind die Chinone zum Teil weitaus empfindlicher gegen Substitution als das Perylen, wie z. B. der Übergang von Perylen-3, 10-Chinon zu seinem 2, 11-Dioxy- bzw. Dibenzoyldioxy-Derivaten (Fig. 2) zeigt, wo durch die Substitution die Absorptionskurve vollkommen verwaschen wird.

Wenig ändert sich jedoch der Kurvencharakter bei den 1, 12-Chinonen durch Substitution, wie aus Fig. 3 hervorgeht. Man kann aus der Analogie des unsubstituierten 1, 12-Chinons zu dem 3, 9-Dibenzoyl-perylen-1, 12-chinon wohl sagen, daß dieses von ZINKE, PENECKE und HANUS⁴ durch Oxydation des 3, 9-Dibenzoyl-1, 12-dioxy-perylens erhaltene Produkt tatsächlich ein 1, 12-Chinon sein dürfte in Übereinstimmung mit seinen chemischen Eigenschaften und dem auf präparativen Wege erbrachten Konstitutionsnachweis der genannten Autoren. Das schwache aber

³ H. CONRAD-BILLROTH, Z. physik. Chem. B 15 (1931) 1.

⁴ A. ZINKE, W. PENECKE und FR. HANUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) 625.

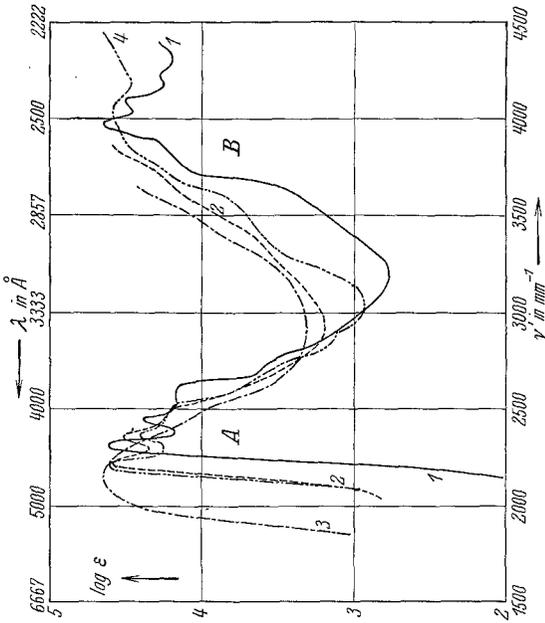


Fig. 1.

- 1) Perylen in Heptan
- 2) 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyl-tetraoxy-perylen in Dekalin
- 3) 3, 9-Dibenzoyl-perylen in Benzol
- 4) 3, 9-Diphenyl-divinyl-perylen in Heptan

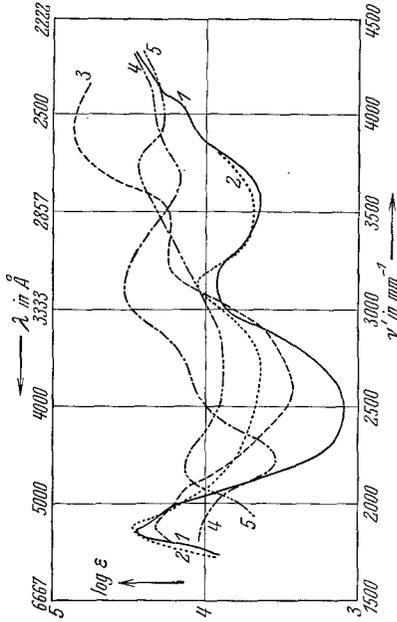


Fig. 4.

- 1) Perylen bei 20°
 - 2) Perylen bei -10°
 - 3) 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyl-tetraoxy-perylen
 - 4) 3, 9-Dibenzoyl-perylen
 - 5) 3, 9-Diphenyl-divinyl-perylen
- in 100% Schwefelsäure

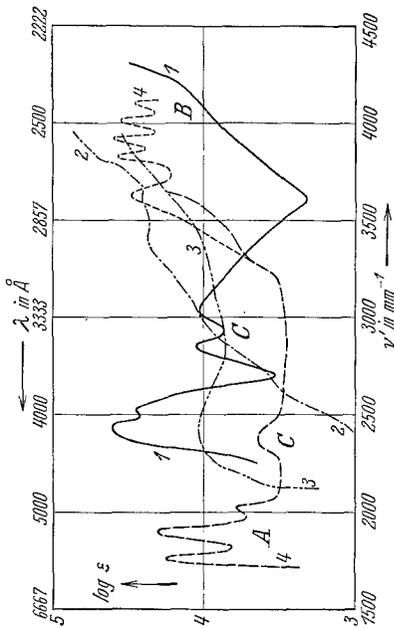


Fig. 2.

- 1) — Perylen-3, 10-chinon in Methanol (Conrad Billroth)
- 2) - - - 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon in Dekalin
- 3) - - - 2, 11-Dibenzoyl-dioxy-perylen-3, 10-chinon in Dekalin
- 4) Perylen-3, 9-Chinon { — in Benzol
- - - in Methanol (Conrad-Billroth)

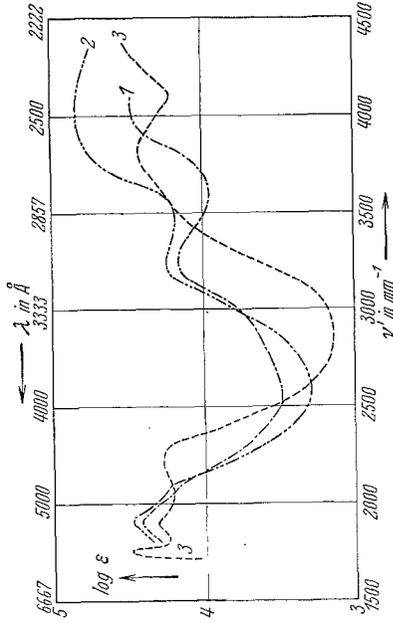


Fig. 5.

- 1) - - - 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon
 - 2) - - - 2, 11-Dibenzoyl-dioxy-perylen-3, 10-chinon
 - 3) - - - Perylen-3, 9-chinon
- } in 100% Schwefelsäure

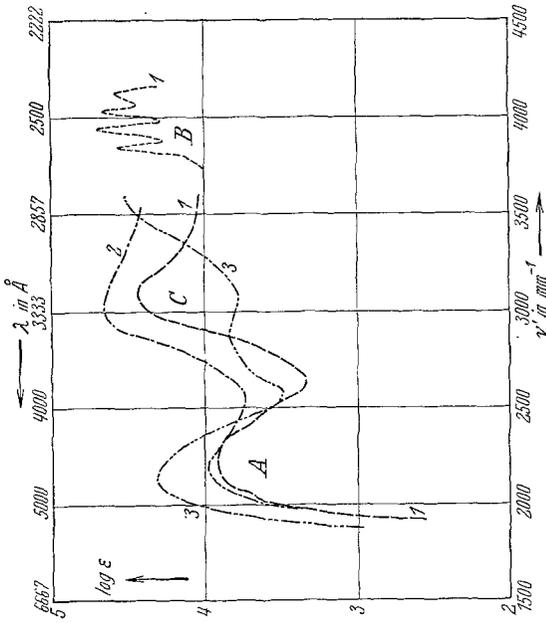


Fig. 3.
 1) Perylen-1, 12-chinon { ——— in Benzol
 ——— in Methanol (Conrad-Billroth)
 2) - - - - - 3, 9-Dibenzoyl-perylen-1, 12-chinon in Benzol
 3) - · - · - 3, 9-Dibenzoyl-1, 12-dioxy-perylen in Benzol

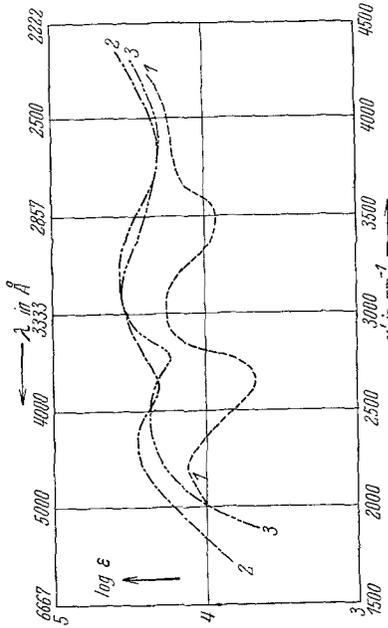


Fig. 6.
 1) ——— Perylen-1, 12-chinon
 2) - - - - - 3, 9-Dibenzoyl-perylen-1, 12-chinon
 3) - · - · - 3, 9-Dibenzoyl-1, 12-dioxy-perylen } in 100% Schwefelsäure

doch deutliche Auftreten der Bande *C* auch beim 3,9-Dibenzoyl-1,12-dioxyperylen erscheint dagegen als ein Hinweis, daß diese Substanz nicht rein benzoider Natur ist, sondern wahrscheinlich zum Teil schon zum 1,12-Chinon oxydiert vorgelegen hat.

In schwefelsaurer Lösung erleiden die Absorptionsbanden aller dieser Stoffe eine wesentliche Umformung, es zeigt sich also eine deutliche Halochromie. Die Derivate mit benzoidem Benzolkern (Fig. 4) weisen nunmehr auch eine dritte Bande zwischen *A* und *B* auf. Wie Fig. 4 zeigt, unterscheiden sich die Absorptionskurven des bei -10° und bei Zimmertemperatur aufgenommenen Perylens merklich voneinander. Die Anlagerungsgleichgewichte sind also temperaturabhängig. Es läßt sich nicht unterscheiden, ob das den Chinonen ähnliche Kurvenbild durch teilweise reversible Bildung von Chinonen herrührt, oder ob durch die Bildung halochromer Komplexe eine der chinoiden ähnliche Kernstruktur bewirkt wird. Deutlich wird aber, daß in schwefelsaurer Lösung die Absorptionskurve des Perylens weitestgehende Ähnlichkeit mit der der 3,10-Chinone und einigermaßen auch mit der des 3,9-Chinons (Fig. 5) hat. Daraus geht in Übereinstimmung mit den eingangs besprochenen präparativen Untersuchungen von A. ZINKE¹ hervor, daß die Anlagerung der Schwefelsäure an Perylen in 3,10-, vielleicht auch in 3,9-Stellung, jedenfalls aber an den sogenannten „Peri“-Stellen (3,4,9,10) erfolgt, aber sicher nicht in bemerkenswertem Masse in 1,12-Stellung, da mit der Absorptionskurve der 1,12-Chinone in Schwefelsäure (Fig. 6) keine Ähnlichkeit besteht. Analog verhalten sich die nur an den Peristellen substituierten Derivate (Fig. 4). Das 3,9-Dibenzoyl-1,12-dioxyperylen dagegen nimmt in schwefelsaurer Lösung die Struktur seines Oxydationsproduktes, des 3,9-Dibenzoylperylen-1,12-chinons an (Fig. 6), weil offenbar die Hydroxylgruppen den Angriff der Schwefelsäure auf die 1,12-Stellen lenken.

Experimenteller Teil.

Angaben über die von uns verwendete Methode zur photographischen Absorptionsphotometrie finden sich bei M. PESTEMER und E. MAYER-PITSCH⁵. Die Lage der Bandenmaxima sowie die Konzentrationen der verwendeten Lösungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Als inertes Lösungsmittel konnte das sonst übliche Heptan oder Hexan wegen der zu geringen Löslichkeit der Substanzen nur in wenigen Fällen ver-

⁵ M. PESTEMER und E. MAYER-PITSCH, Mh. Chem. **70**, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146**, (1937) 109.

Tabelle 1: Lage der Bandenmaxima

Die Ziffern bedeuten die Wellenzahlen ν' in mm^{-1} , die Ziffern in Klammer den Logarithmus des dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$.

Fig. Nr.	Substanz	Lösungsmittel	Konzentration in Millimo/Ltr.	Lage der Bandenmaxima
1	Perylen	Heptan	0'318	2302 (4'55); 2445 (4'37); 3962 (4'64)
4	Perylen	100% Schwefelsäure	0'483	1860 (4'47); 3120 (3'91)
1	3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxy- perylene	Dekalin	0'0639	2225 (4'58); 2350 (4'51)
4	3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxy- perylene	100% Schwefelsäure	0'102	1900 (4'33); 3280 (4'23) 3920 (4'82)
1	3, 9-Dibenzoyl-perylene	Benzol	0'0558	2160 (4'65)
4	3, 9-Dibenzoyl-perylene	100% Schwefelsäure	0'0813	3120 (4'53)
3	3, 9-Dibenzoyl-1, 12-dioxy- perylene	Benzol	0'0553	2140 (4'33); 2900 (3'83)
6	3, 9-Dibenzoyl-1, 12-dioxy- perylene	100% Schwefelsäure	0'0573	2490 (4'37); 3120 (4'54)
1	3, 9-Diphenyldivinyl-perylene	Heptan	0'0619	2220 (4'59); 2360 (4'49); 4065 (4'68)
4	3, 9-Diphenyldivinyl-perylene	100% Schwefelsäure	0'0605	2175 (4'17); 3780 (4'47)
2	Perylen-3, 9-chinon	Benzol	0'347	1756 (4'24); 1900 (4'33); 2348 (3'71)
5	Perylen-3, 9-chinon	100% Schwefelsäure	1'103	1740 (4'54); 3794 (4'54)
2	2, 11-Dioxy-perylene-3, 10-chinon	Dekalin	0'0513	3416 (4'37)
5	2, 11-Dioxy-perylene-3, 10-chinon	100% Schwefelsäure	0'0537	1900 (4'41); 3245 (4'16)
2	2, 11-Dibenzoyldioxy-perylene- 3, 10-chinon	Dekalin	0'0538	2420 (4'03)
5	2, 11-Dibenzoyldioxy-perylene- 3, 10-chinon	100% Schwefelsäure	0'0661	1910 (4'48); 3260 (4'25); 4060 (4'84)
3	Perylen-1, 12-chinon	Benzol	0'108	2230 (3'91); 3080 (4'43)
6	Perylen-1, 12-chinon	100% Schwefelsäure	0'124	2218 (4'13); 3030 (4'26)
3	3, 9-Dibenzoyl-perylene- 1, 12-chinon	Benzol	0'0527	2180 (3'98); 3000 (4'66)
6	3, 9-Dibenzoyl-perylene- 1, 12-chinon	100% Schwefelsäure	0'0517	2320 (4'45); 3150 (4'56)

wendet werden. Wir zogen statt dessen Dekalin heran, das mehrere Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbad erwärmt wurde, von der braun gefärbten Säure abgossen und so oft mit frischer versetzt wurde, bis keine sofortige Veränderung der Schwefelsäure mehr auftrat. Dieses soweit gereinigte

Dekalin wurde mit metallischem Natrium gekocht, über Natrium abdestilliert und die Fraktion zwischen 184 und 186° herausgenommen. Nach etwa 10-maliger Wiederholung der gesamten Operationen war das Dekalin bis über 4000 mm^{-1} hinreichend durchlässig.

Wenn die Löslichkeit auch in Dekalin zu gering war, mußten wir uns mit dem Durchlässigkeitsgebiet von Benzol (MERCK mit konstantem Brechungsindex) bis 3600 mm^{-1} begnügen.

Schwefeltrioxyd-monohydrat (MERCK reinst) erwies sich im gesamten Sichtbaren und Quarz-U. V. als vollkommen durchlässig.

Die gesamten untersuchten Substanzen wurden uns aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz durch Herrn Prof. Dr. A. ZINKE mit dem höchsten durch Umkristallisieren zu erreichenden Reinheitsgrad zur Verfügung gestellt. Das nach A. ZINKE⁶ hergestellte Perylen besitzt nach den ersten Aufnahmen von M. PESTEMER und J. CECELSKY⁷ außer den in Fig. 1 wiedergegebenen hohen Banden zwei niedrige Vorbanden bei $\log \epsilon = 2.46$ und $\nu' = 1973$ und 2108 mm^{-1} . Diese Banden fehlen bei dem von der I. G.-Farben, Leverkus, hergestellten Perylen. Nachdem E. HERTEL und H. W. BERGK⁸ gezeigt haben, daß Perylen erst durch Hochvakuumsublimation im Argonstrom von einem die Kristallisation beeinflussenden Begleitstoff getrennt werden kann, wandten wir dieses Verfahren auch zur Reinigung unseres Perylens an. Es zeigte sich, daß die beiden Vorbanden nach dreimaliger Hochvakuumsublimation verschwinden, also einem Begleitstoff des Perylens angehören, der auch durch oftmaliges Umkristallisieren nicht abgetrennt wird. Die in Fig. 1 wiedergegebenen Absorptionsbanden blieben bei diesen Reinigungsverfahren praktisch unverändert erhalten.

Herrn Prof. Dr. A. ZINKE danken wir herzlich für die Überlassung des Untersuchungsmaterials, sowie für Anregungen und Diskussion bei dieser Arbeit. Der Gesellschaft für LINDES Eismaschinen, Höllriegelskreuth, sind wir für überlassenes Argon zur Hochvakuumsublimation zu Dank verpflichtet.

⁶ A. ZINKE u. R. DENGK, Mh. Chem. 43 (1922) 125; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 131 (1922) 77.

⁷ M. PESTEMER und J. CECELSKY, Mh. Chem. 59 (1932) 113; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 140 (1931) 541.

⁸ E. HERTEL und K. W. BERGK, Z. physik. Chem. B 33 (1936) 332.