Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXIII. Mitteilung)

Von

Konrad Funke und Herbert Wolf

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

Nachdem die Reduktion des Dinitroperylens zum Diaminoperylen gelungen war [1], wurde auch die Reduktion der nitrierten 3, 9-Dihalogenperylene einem eingehenden Studium unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde vorerst zu dem bekannten 3, 9-Dichlor-4, 10-dinitroperylen (IV) [2] in analoger Weise das 3, 9-Dibrom-4, 10-dinitroperylen hergestellt. Auch in diesen beiden Fällen erwies sich das Phenylhydrazin als das geeignete Reduktionsmittel. Die Reduktion verläuft über einen Zwischenkörper, der in Blättchen kristallisiert und dessen Konstitution bisher nicht festgestellt werden konnte, zu den entsprechenden in Nadeln kristallisierenden 3, 9-Dihalogen-4, 10-diaminoperylenen (V).

Bei der Reindarstellung dieser Körper traten jedoch ganz unerwartete Erscheinungen auf. Da in Xylol diese beiden Halogenamine äußerst schwer löslich sind, in Nitrobenzol und Pyridin keine Kristallisationstendenz zeigen, wurde die Reinigung aus Anilin, aus dem sie in schönen Nadeln kristallisieren, vorgenommen. Dabei ergab sich bei mehrfachem Umkristallisieren, daß man zu keinem konstanten Analysenresultat gelangen konnte und der Halogengehalt stets abnahm. Bei längerem Kochen der beiden 3, 9-Dihalogen-4, 10-diaminoperylene mit Anilin zeigte es sich nun, daß die Halogene vollständig entfernt werden und man auf diese Weise zu einem neuen Diaminoperylen (VI) gelangt, dessen Aminogruppen sich also in den 4, 10-Stellen befinden müssen und das sich in allen Eigenschaften (wie Kristallform, Löslichkeit und Lösungsfarben) von dem früher gefundenen Diaminoperylen [3] unterscheidet. Die beiden 3, 9-Dihalogen-4, 10-dinitroperylene bleiben beim Kochen mit Anilin unverändert.

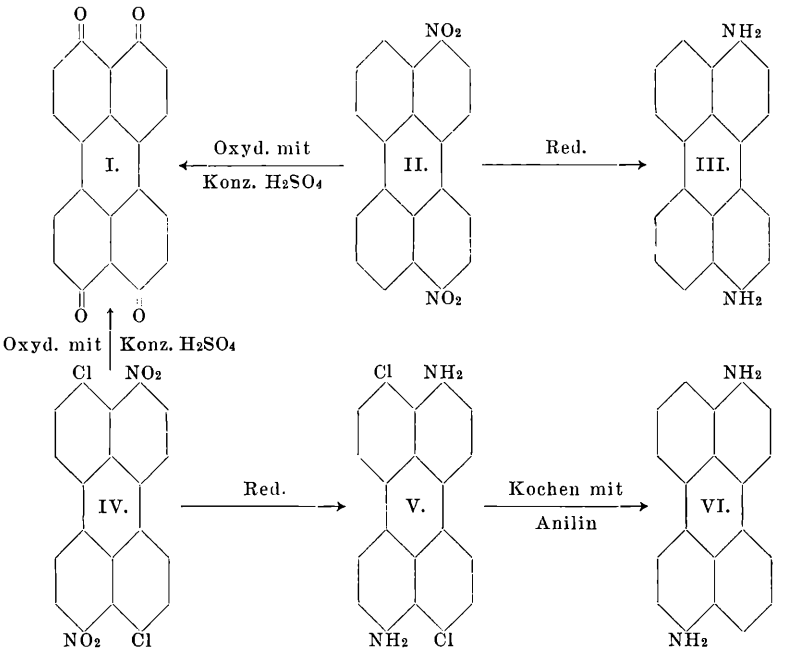
Dieses unerwartete Ergebnis stellt einen Analogiefall zu der großen Beweglichkeit des 1-Bromatoms in 1, 3-Brom-2-aminoanthrachinon dar [4]. Junghans fand, daß beim Kochen dieser Verbindung sowohl in Anilin bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure als auch mit Eisessig bei Gegenwart von Bromwasserstoff sich das 3-Brom-2-aminoanthrachinon bildet. Die

[1] K. Funke, F. Kirchmayr und H. Wolf, XX. Mitteilung (1929).
[2] A. Zinke, K. Funke und N. Lorber, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 578—579.
[3] K. Funke, F. Kirchmayr und H. Wolf, XX. Mitteilung (1929).
[4] Junghans, Ann. *399*, 1913, S. 316—352.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eliminierung gelingt nur, wenn eine Substanz vorhanden ist, die das Brom aufnehmen bzw. gegen Wasserstoff austauschen kann. Während jedoch bei diesem Aminoanthrachinon scheinbar nur das Bromderivat die starke Labilität aufweist, ist sie beim Perylen beim Chlorderivat und in noch verstärkterem Maße beim Bromderivat vorhanden, so daß Kochen mit Anilin ohne Zusatz von verdünnter Schwefelsäure genügt, um die Halogene durch Wasserstoff zu ersetzen. Ja, schon die Reduktion selbst muß äußerst vorsichtig vorgenommen werden, das Phenylhydrazin mit Xylol verdünnt werden, wenn man die Dehalogenierung vermeiden will. So gelang es nicht, das 3, 9-Dibrom-4, 10-diaminoperylen rein zu fassen, stets findet teilweise Debromierung statt.

Dadurch fanden auch die merkwürdigen Ergebnisse bei der Acetylierung und Benzoylierung der beiden 3, 9-Dihalogen-4, 10-diaminoperylene eine Aufklärung. Auch hier findet teilweise oder



vollständige Eliminierung der Halogenatome statt, wobei die Essigsäure und Benzoesäure Wasserstoff gegen Halogen liefern und der freiwerdende Halogenwasserstoff katalysierend wirken dürfte, analog dem Ergebnis von Junghans beim Kochen seines Anthrachinonkörpers mit Eisessig und Bromwasserstoff. Dementsprechend sind die Halogenwerte dieser Produkte teilweise etwas zu nieder, die C, H-Werte etwas zu hoch, beim 3, 9-Dibrom-4, 10-diaminoperylen findet bei der Benzoylierung sogar vollkommener Ersatz der Halogene durch Wasserstoff statt, wodurch man zu dem N-Benzoylprodukt des neuen halogenfreien 4, 10-Diaminoperylens (VI) gelangt.

Durch die Auffindung dieses neuen 4,10-Diaminoperylens (VI) ist nun auch, wenn man eine Wanderung der Substituenten ausschließt, die Stellungsfrage für das früher gefundene Diaminoperylen[5], das durch Reduktion aus dem direkt dargestellten Dinitroperylen erhalten wird, entschieden. Da sowohl das Dinitroperylen (II), wie das 3,9-Dichlor-4,10-dinitroperylen (IV) bei der Oxydation mit konz. Schwefelsäure das 3,4,9,10-Perylendichinon (I) liefern[6], kommen nur diese vier Stellen in Frage. Und da das eben gefundene als das 4,10-Diaminoperylen (VI) angesprochen werden muß, kommen für das erstgefundene nur mehr die 3,10-Stellen in Frage, denn die 3,4- oder 9,10-Stellen schließen sich, wie gezeigt wurde[5], aus. Bei der Dinitrierung des Perylens bildet sich also das 3,10-Dinitroperylen (II), das durch Reduktion in das 3,10-Diaminoperylen (II) übergeht.

Experimenteller Teil.

3,9-Dichlor-4,10-dinitroperylen

wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren[7] dargestellt. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man es in langen roten Nadeln.

12·311 *mg* Substanz gaben 8·63 *mg* AgCl.
8·162 *mg* 5·73 *mg* AgCl.
2·787 *mg* „ 0·174 cm^3 N (25° 739 *mm*).

Ber. für $C_{20}H_8O_4Cl_2N_2$: Cl 17·26, N 6·82%.
Gef.: Cl 17·34, 17·37, N 6·95%.

3,9-Dichlor-4,10-diaminoperylen.

1 *g* 3,9-Dichlor-4,10-dinitroperylen wird mit 7 *g* Phenylhydrazin und 5 cm^3 Xylol versetzt und zum schwachen Sieden erhitzt. Das hellrote Nitroprodukt geht bald in Lösung, die rote Lösungsfarbe geht in Dunkelkarminrot über und nach dreiviertelstündigem Sieden scheidet sich der in Blättchen kristallisierende Zwischenkörper aus. Nach einer Gesamtreaktionsdauer von dreieinhalb Stunden, wenn eine herausgenommene Probe in Xylol gelöst nur mehr Nadeln auskristallisieren läßt und die Lösung in konz. Schwefelsäure hellblaue Fluoreszenz zeigt, wird unterbrochen, mit Xylol verdünnt, genutscht, mit Xylol, Alkohol das Phenylhydrazin gut weggewaschen und getrocknet. Makroskopisch: braunviolette Nadeln mit kupferrotem Metallglanz. Rohausbeute 0·6 *g*. Als das einzig geeignete Lösungsmittel erwies sich das Xylol, in dem sich der neue Körper erst in der 800fachen Gewichtsmenge mit tiefroter Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz löst und daraus in langen orangeroten Nadeln kristallisiert. In

K. Funke, F. Kirchmayr und H. Wolf, XX. Mitteilung.
A. Zinke, W. Hirsch und Brozek, XIX. Mitteilung.
[7] A. Zinke, K. Funke und N. Lorber, Ber. D. ch. G. *60*, 1927, S. 578—579.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Anilin löst er sich mit braunroter Farbe und kristallisiert daraus in langen gelben Nadeln, doch ergaben die Analysen, daß schon kürzestes Kochen die Dehalogenierung einleitet. Aus Pyridin und Nitrobenzol, worin er sich mit roter Farbe löst, kristallisiert er nicht. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist anfänglich in der Kälte braunrot mit starker himmelblauer Fluoreszenz und geht beim Erwärmen in Granatrot mit roter Fluoreszenz über.

3·795 *mg* Substanz gaben 1·18 *mg* H_2O, 25·49 *mg* CO_2.
5·212 *mg* 1·53 *mg* H_2O, 13·12 *mg* CO_2.
5·084 *mg* 0·362 *cm*³ N (26° 727 *mm*).
4·280 *mg* 0·304 *cm*³ N (26° 727 *mm*).
3·702 *mg* 3·05 *mg* AgCl.
7·58 *mg* „ „ 6·17 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{12}Cl_2N_2$: C 68·38, H 3·44, Cl 20·20, N 7·98%.
Gef.: C 68·92, H 3·48, Cl 20·38, N 7·78%.
C 68·65, H 3·29, Cl 20·13, N 7·76%.

3,9-Dichlor-4,10-diacetyl-diaminoperylen.

0·2 *g* feinst gepulvertes 3,9-Dichlor-4,10-diaminoperylen werden 10 Minuten mit 30 *cm*³ Essigsäureanhydrid gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb mit grüner Fluoreszenz und das neue Produkt setzt sich in gelbbraunen Flocken ab. Zur Reinigung wird es aus Nitrobenzol umkristallisiert und daraus in gelbbraunen Nadeln erhalten. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün mit intensiv grüner Fluoreszenz und geht beim Erwärmen in Granatrot mit roter Fluoreszenz über.

3·208 *mg* Substanz gaben 1·04 *mg* H_2O, 7·82 *mg* CO_2.
3·528 *mg* 1·23 *mg* H_2O, 8·66 *mg* CO_2.
3·860 *mg* 2·40 *mg* AgCl.
3·486 *mg* „ 2·20 *mg* AgCl.

Ber. für $C_{24}H_{16}O_2N_2Cl_2$: C 66·20, H 3·71, Cl 16·30%.
Gef.: C 67·15, H 3·66, Cl 15·38%.
C 66·95, H 3·90, Cl 15·61%.

3,9-Dichlor-4,10-dibenzoyldiaminoperylen.

0·2 *g* 3,9-Dichlor-4,10-diaminoperylen werden in Xylol zur Lösung gebracht, tropfenweise mit 2 *cm*³ Benzoylchlorid versetzt und kurze Zeit gekocht. Die rote Lösungsfarbe schlägt in Gelb mit grüner Fluoreszenz um, das benzoylierte Dichlordiamin fällt sofort in gelben Flocken aus. Zur Analyse wird es aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei es sich in gelben Nadeln ausscheidet. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist anfänglich himmelblau, dann grün mit schwach roter Fluoreszenz und geht beim Erwärmen in Granatrot mit roter Fluoreszenz über.

5·286 *mg* Substanz gaben 1·73 *mg* H_2O, 14·16 *mg* CO_2.
6·717 *mg* „ 2·30 *mg* H_2O, 18·02 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{34}H_{20}Cl_2N_2O_2$: C 72·97, H 3·60%.
Gef.: C 73·06, H 3·66%.
C 73·16, H 3·83%.

3,9-Dibrom-4,10-dinitroperylen.

5 *g* feinst gepulvertes 3,9-Dibromperylen werden in 125 *g* Eisessig suspendiert, dazu eine Lösung von 4 *g* Kaliumnitrat in 10 cm^3 Wasser gegeben und nun in die am Wasserbad erwärmte Flüssigkeit binnen einer Stunde unter Rühren ein Gemisch von 4·5 *g* konz. Schwefelsäure und 20 *g* Eisessig eingetropft. Die Suspension verfärbt sich bald und nimmt eine intensiv rote Farbe an (etwa heller rot als beim analogen Chlorderivat). Nachdem alle Schwefelsäure eingeflossen ist, wird noch eine halbe Stunde am Wasserbad weiter gerührt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 5·5 *g*. Zur Reinigung wird aus der 20fachen Gewichtsmenge Nitrobenzol umkristallisiert. Ausbeute 3 *g*. Das 3,9-Dibrom-4,10-dinitroperylen ist in den nieder siedenden Lösungsmitteln sehr schwer, in Nitrobenzol und Anilin leicht löslich und kristallisiert daraus in prächtigen, langen, hellroten Nadeln. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist violett und geht beim Erwärmen in Bordeauxrot über.

12·499 *mg* Substanz gaben 9·270 *mg* AgBr.
12·747 *mg* 9·58 *mg* AgBr.
5·050 *mg* „ 0·252 cm^3 N (25°, 740 *mm*).

Ber. für $C_{20}H_8O_4N_2Br_2$: N 5·60, Br 31·97%.
Gef.: N 5·56, Br 31·56, 31·98%.

3,9-Dibrom-4,10-diaminoperylen.

1 *g* 3,9-Dibrom-4,10-dinitroperylen wird in einer Lösung von 7 *g* Phenylhydrazin in 7 cm^3 Xylol zweieinhalb Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der Verlauf der Reaktion ist ähnlich der Reduktion des Chlorderivates. Auch die Eigenschaften des Bromamins sind ähnlich denen des Chloramins, nur ist die Fluoreszenz der braunroten Schwefelsäurelösung blaugrün. Zur Umkristallisation benötigt man hier die 1500fache Gewichtsmenge Xylol. Das makroskopische und mikroskopische Kristallbild ist gleich dem des Chlorderivates. Die Analysen zeigen, daß schon bei der Reduktion teilweise Debromierung stattfindet.

6·743 *mg* Substanz gaben 5·565 *mg* AgBr.
6·198 *mg* „ 5·190 *mg* AgBr.
7·025 *mg* „ „ 5·839 *mg* AgBr.
Ber. für $C_{20}H_{12}Br_2N_2$: Br 36·33%.
Gef.: Br 35·12, 35·63, 35·37%.

4,10-Diaminoperylen.

2 *g* 3,9-Dichlor- oder 3,9-Dibrom-4,10-diaminoperylen werden in 30 cm^3 Anilin eine Stunde gekocht. Die braunrote Lösungsfarbe geht dabei in ein schmutziges Braun über. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das 4,10-Diaminoperylen in tief stahlblauen Stäbchen aus, die im durchfallenden Licht gelbbraune

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Farbe haben. Der Strich ist braun. Weitere Mengen können durch Ausfällen mit Alkohol gewonnen werden. In Xylol löst sich der neue Körper mit olivgrüner Farbe und schwach sattgrüner Fluoreszenz, in Pyridin schmutzigbraun und kristallisiert aus beiden wie bei der Gewinnung aus Anilin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist hellviolett, die erst beim Erhitzen hellbraune Fluoreszenz bekommt.

4·340 *mg* Substanz gaben 1·81 *mg* H_2O, 13·49 *mg* CO_2.
4·565 *mg* 2·20 *mg* H_2O, 14·20 *mg* CO_2.
3·468 *mg* 0·310 cm^3 N (22°, 723 *mm*).
4·103 *mg* 0·357 cm^3 N (21°, 726 *mm*).

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$: C 85·07, H 5·00, N 9·93%.
Gef.: C 84·77, H 4·67, N 9·84%.
C 84·84, H 5·39, N 9·65%.

4,10-Dibenzoyldiaminoperylen.

0·2 *g* 3,9-Dibrom-4,10-diaminoperylen werden in Xylol gelöst, hierauf tropfenweise 2 cm^3 Benzoylchlorid zugegeben und 10 Minuten gekocht. Die Lösungsfarbe geht von Rot in Gelb über und das gelbe Benzoylprodukt fällt sofort aus. Beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol wird es in schönen gelben Nadeln erhalten. Die Analysen zeigen, daß nicht das erwartete 3,9-Dibrom-4,10-dibenzoyldiaminoperylen vorliegt, sondern daß bei der Reaktion das Produkt debromiert wird; das negative Resultat der Beilsteinprobe bestätigt dies. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett in dicker Schicht, Grünblau in dünner Schicht mit rotvioletter Fluoreszenz übergeht.

3·781 *mg* Substanz gaben 1·53 *mg* H_2O, 11·52 *mg* CO_2.
5·055 *mg* 2·02 *mg* H_2O, 15·35 *mg* CO_2.

Ber. für $C_{34}H_{22}O_2N_2$: C 83·23, H 4·53%.
Gef.: C 83·09, 82·82, H 4·53, 4·47%.

4,10-Di-*p*-Brombenzoyl-diaminoperylen.

0·2 *g* 4,10-Diaminoperylen werden in 2 *g* *p*-Brombenzoylchlorid zur Lösung gebracht und 15 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Aus der erstarrten, orangegelben Reaktionsmasse wird mit Alkohol das überschüssige *p*-Brombenzoylchlorid herausgelöst und das ungelöste Reaktionsprodukt aus Nitrobenzol umkristallisiert, woraus es in gelben Nadeln erhalten wird. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gleich der des Benzoylproduktes.

6·176 *mg* Substanz gaben 3·45 *mg* AgBr.
Ber. für $C_{34}H_{20}O_2N_2Br_2$: Br 24·66%.
Gef.: 23·77%.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Funke Konrad, Wolf Herbert

Artikel/Article: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. 169-174