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

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXVI. Mitteilung)

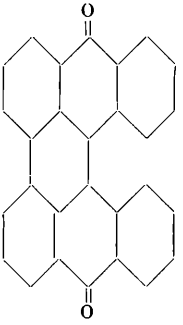
Von

Alois Zinke und Hans Kolmayr

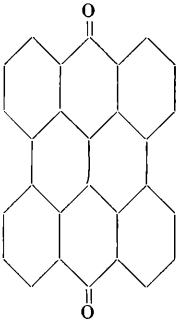
Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Wenn man vom Mesobenzodianthron (I) und vom Mesonaphthodianthron (II) absieht, sind nur solche den Perylenkomplex enthaltende, höher kondensierte Ringsysteme bekannt, die an den peri-Stellen des Perylensystems Ringe aufgepfropft haben.



I



II

Die Annelierung von Ringen an den peri-Stellen gelingt leicht. Derartige Perylenabkömmlinge sind schon in größerer Zahl bekannt[1]. Wir haben Versuche unternommen, ausgehend von Perylenderivaten Ringsysteme aufzubauen, die ähnlich wie in I und II an den 1, 2- und 11, 12-Stellen Ringe an den Perylenkomplex angegliedert enthalten. Dieser Gedanke ließ sich durch Übertragung der Akridon-[2] und Thiocanthon-Synthese[3] in die Perylenreihe verwirklichen.

Als Ausgangsmaterial wählten wir die Halogenverbindungen des 3, 10-Perylenchinons, da die Halogene in diesen Derivaten an zwei der Stellen 1, 2, 11, 12- sitzen müssen[4]. Für die

[1] Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 772.

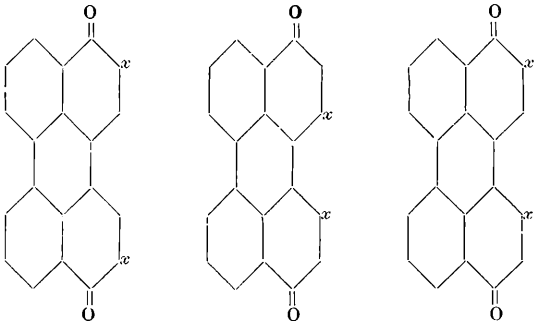
[2] Houben, a. a. O., S. 672.

[3] Houben, a. a. O., S. 689.

[4] A. Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. *44*, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak Wiss. Wien (IIb) *132*, 1923, S. 365.

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

Struktur der Dihalogenperylen-3, 10-chinone kommen, wenn sie einheitliche Verbindungen sind, ihrer Bildungsweise wegen die Formeln III, IV, V in Betracht, zwischen denen man nicht entscheiden kann.

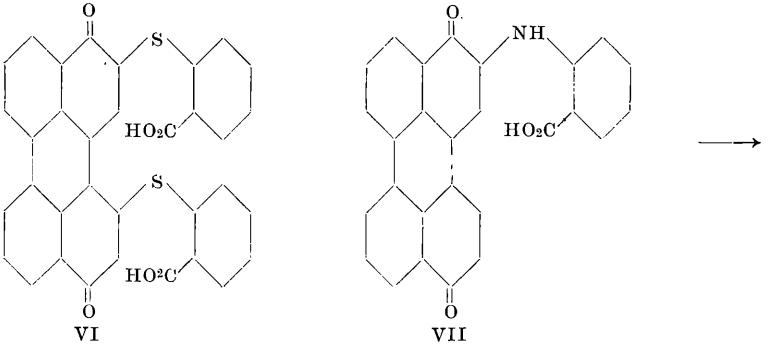


III IV V

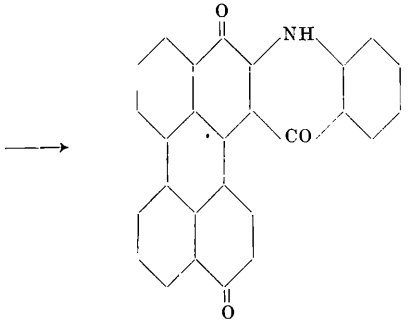
x = Br oder Cl

Gleichgültig, welche dieser Formeln zutrifft, müssen bei der Einwirkung von Thiosalizylsäure oder Anthranilsäure Säuren entstehen, die durch Wasserabspaltung Thioxanthone bzw. Akridone der Perylenreihe ergeben müssen, in denen die heterozyklischen Ringe an den Stellen 1, 2- bzw. 11, 12- an das Perylensystem angegliedert sind.

Bei der Einwirkung von Thiosalizylsäure auf Dibrom- oder Dichlorperylenchinon in amylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumkarbonat bildet sich ein in wässerigen Alkalien löslicher violettroter Körper, der der Analyse nach der erwarteten Perylen-3, 10-chinon-di-(-*o*-phenylmerkaptankarbonsäure) entspricht. (VI, Stellung der Substituenten willkürlich gewählt.) Die neue Verbindung kristallisiert aus Nitrobenzol in braunroten Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe, in Wasser, Ammoniak, Lauge mit roter Farbe lösen. Aus einer ammoniakalischen Lösung, die man allmählich mit Essigsäure ansäuert, wird Seide in violettroten Tönen gefärbt. Der Ringschluß, den wir nach verschiedenen Methoden ausführten, ergab immer amorphe, nicht küpende Produkte.



VI VII



VIII

Die Einwirkung von Anthranilsäure auf Dibrom- oder Dichlorperylenchinon bei Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumkarbonat in siedendem Nitrobenzol führt zu einer halogenfreien Perylen-3, 10-chinon-monoanilido-*o*-karbonsäure (VII, Stellung des Substituenten willkürlich gewählt), die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Säure wird durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in das gut kristallisierende Mono-akridon (VIII) verwandelt.

Da beide Verbindungen halogenfrei sind und nur einen Anthranilsäurerest enthalten, muß das zweite Bromatom des Dibromperylenchinons abgespalten worden sein. Für die Konstitution der Säure bzw. des Akridons sind zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: eine Verknüpfung zweier Perylenreste durch Abspaltung von zwei Bromatomen oder Ersatz eines Bromatoms durch Wasserstoff. Die zweite Annahme ist jedenfalls die wahrscheinlichere, da eine Reihe von Analogiefällen sowohl beim Perylen, wie auch bei anderen höheren Ringsystemen bekannt sind. G. Goldschmiedt und R. Wegscheider[5] führen als gemeinsame Eigenschaft der von ihnen beschriebenen Derivate des Pyrens (Sulfonsäuren, Nitrile, Karbonsäuren) an, daß dieselben mit großer Leichtigkeit die Substituenten unter Rücksubstitution von Wasserstoff wieder abspalten. 1-Chloranthrachinon[6] wird durch Kochen in Nitrobenzol mit Natriumazetat und Kupferpulver in Anthrachinon verwandelt, 1, 3-Dibrom-2-diazetylaminoanthrachinon[7] geht in der gleichen Reaktion in 2-Diazetyl-aminoanthrachinon über. Aus Bz-4-Methyl-Bz-3-chlor-1, 2-benzanthrachinon[8] entsteht in der alkoholischen Kalischmelze unter Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff Methylbenzanthrachinon.

---

[5] Monatsh. Chem. *4*, 1883, S. 237, 260, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *92*, 1883, S. 237, 360.

[6] Ullmann und Minajeff, Ber. D. ch. G. *45*, 1912, S. 637.

[7] R. Scholl, Ber. D. ch. G. *40*, 1907, S. 1700.

[8] Scholl, Seer und Zinke, Monatsh. Chem. *41*, 1920, S. 583, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *129*, 1920, S. 583.

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

Auch in der Perylenreihe sind ähnliche Fälle bekannt. Dihalogendiaminoperylene[9] werden durch kochendes Anilin in Diaminoperylen übergeführt. Im 3, 9-Dichlor-4, 10-diazetylperylen[10] werden die Azetylgruppen durch Behandeln mit heißer konzentrierter Schwefelsäure abgespalten und durch Wasserstoff, die Chloratome durch Sauerstoff ersetzt. Das angeführte Material rechtfertigt wohl die Annahme, daß auch bei der Einwirkung von Anthranilsäure auf Dibromperylenchinon unter den oben beschriebenen Bedingungen ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird. Da nur ein Bromatom abgespalten wird, das andere mit der Anthranilsäure reagiert, ist es möglich, daß die Bromatome im Dibromperylenchinon unsymmetrische Stellung innehaben und demnach die Formel V zutrifft. (Das gleiche gilt natürlich auch für das Dichlorperylenchinon.) Auch bei den Halogenanthrachinonen sind die α-ständigen beweglicher.

Eigenartig ist der Verlauf der Halogeneinwirkung auf die Perylen-3, 10-chinon-di(-*o*-phenylmerkaptankarbonsäure). Sowohl bei der Chlorierung wie auch bei der Bromierung in nitrobenzolischer Lösung werden die Thiosalizylsäurereste abgespalten und durch Halogen ersetzt. Man gelangt auf diesem Wege zu den Ausgangsmaterialien zurück.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Thiosalizylsäure auf Dihalogenperylen-3, 10-chinon.

1 *g* Dibromperylenchinon (oder Dichlorperylenchinon), 1 *g* Thiosalizylsäure und 1 *g* Pottasche wurden in 20 cm^3 Amylalkohol unter Rückfluß im Ölbade auf 150° erhitzt. Die ursprünglich gelbrote Lösung färbt sich rot, dann rotviolett und nach etwa eineinhalb Stunden violett. Nach dreieinhalbstündigem Erhitzen wurde heiß genutscht und das violette Reaktionsprodukt mit Amylalkohol gewaschen. Das Produkt löst sich in Wasser und wässerigen Alkalien mit roter Farbe. In Alkohol, Azeton und Benzol ist es unlöslich, in siedendem Nitrobenzol schwer mit roter, in siedendem Anilin mit violettroter Farbe löslich. Zur Reinigung wurde die Säure mehrmals aus der 225fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Moosartig verwachsene Kristallbüschel.

4·382 *mg* Substanz gaben 11·170 *mg* CO_2 und 1·300 *mg* H_2O
3·830 *mg* 9·790 *mg* CO_2 1·250 *mg* H_2O
8·557 *mg* „ 6·510 *mg* $BaSO_4$.

Ber. $C_{34}H_{18}O_6S_2$: C 69·59, H 3·09, S 10·95 %.
Gef.: C 69·52, 69·72, H 3·32, 3·65, S 10·44 %.

---

[9] K. Funke u. H. Wolf, Monatsh. Chem., XXIII. Mitt., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), XXIII. Mitt.

[10] A. Zinke und W. Hirsch, Monatsh. Chem., XXV. Mitt., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), XXV. Mitt.

Bei der Kondensation der Säure in Nitrobenzol mit Phosphorpentachlorid oder durch Verbacken mit Aluminiumchlorid entsteht ein dunkles Pulver, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. In Lauge ist es unlöslich, durch Natriumhydrosulfit wird es nicht verküpt.

Einwirkung von Brom auf die Säure.

0·4 *g* Säure wurden in 70 *g* Nitrobenzol mit 1 *g* Brom versetzt und das Reaktionsgemisch eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Kristalle durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Es enthält Brom und ist in allen Eigenschaften mit dem Dibromperylen-3, 10-chinon identisch.

4·115 *mg* Substanz gaben: 8·300 *mg* CO_2 und 0·860 *mg* H_2O
3·890 *mg* 7·860 *mg* „ 0·700 *mg* H_2O.

Ber. $C_{20}H_8O_2Br_2$: C 54·55, H 1·84%.
Gef.: C 55·01, 55·11, H 2·34, 2·01%.

Einwirkung von Chlor auf die Säure.

In eine Suspension von 0·2 *g* Säure in 25 *g* Nitrobenzol wurde unter Erwärmen am siedenden Wasserbade ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Nach 25 Minuten langem Einleiten entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten gelbe und gelbbraune Nadeln abscheiden. Das Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Die erhaltene Substanz war in allen Eigenschaften dem Dichlor-3, 10-perylenchinon gleich.

4·00 *mg* Substanz gaben 10·100 *mg* CO_2 und 0·890 *mg* H_2O
8·525 *mg* „ „ 6·920 *mg* AgCl.

Ber. $C_{20}H_8O_2Cl_2$: C 68·38, H 2·30, Cl 20·21%.
Gef.: C 68·86, H 2·49, Cl 20·09%.

Einwirkung von Anthranilsäure auf Dihalogenperylen-3, 10-chinon.

2 *g* Dibromperylenchinon (oder Dichlorperylenchinon), 2 *g* Anthranilsäure, 0·7 *g* Kaliumkarbonat und 0·7 *g* Kupferpulver werden in 70 cm^3 Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Erwärmen färbt sich die Lösung grün, gegen Ende der Reaktion olivgrün. Nach eineinhalbstündigem Erhitzen läßt man erkalten, saugt das abgeschiedene Reaktionsprodukt ab und wäscht mit Alkohol. Zur Reinigung kocht man zunächst mit verdünnter Salzsäure aus, löst in Ammoniak und fällt die Säure durch Ansäuern mit Salzsäure aus. Dunkles, violettschwarzes Pulver. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit tiefgrüner Farbe, in den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Aus einer Lösung in Nitrobenzol scheidet sie sich nur amorph

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

ab. Die alkalische Lösung wird durch Zusatz von Natriumhydrosulfit rot. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus einem Nitrobenzol-Xylolgemisch (2 : 1) mehrmals umgelöst.

4·840 *mg* Substanz gaben 13·640 *mg* CO_2 und 1·405 *mg* H_2O
5·595 *mg* „ „ 0·159 *cm*³ N, $t = 24^0$, 717 *mm*.

Ber. $C_{27}H_{15}O_4N$: C 77·49, H 3·85, N 3·35%
Gef.: C 76·86, H 3·24, N 3·08%

Kondensation der Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

1 *g* Säure wurde mit der 50fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure durch eine Stunde am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der intensiv braunrot gefärbten Lösung das Akridon durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden. Braunrote, amorphe Flocken. Das gut mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung mehrmals aus der 300fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält braunrote, prismatische Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein roter Farbe lösen. Die Substanz ist nicht verküpbar, ändert jedoch ihre Farbe beim Behandeln mit heißer, verdünnter Lauge und Natriumhydrosulfit in Grün. In den tiefer siedenden organischen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich.

4·790 *mg* Substanz gaben 14·240 *mg* CO_2 und 1·225 *mg* H_2O
3·196 *mg* 9·470 *mg* CO_2 0·850 *mg* H_2O
5·176 *mg* „ 0·177 *cm*³ N, $t = 22^0$, 720 *mm*.

Ber. $C_{27}H_{13}O_3N$: C 81·18, H 3·28, N 3·51%.
Gef.: C 81·08, 80·81, H 2·86, 2·98, N 3·74%.

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_Supp

Autor(en)/Author(s): Zinke Alois, Kolmayr Hans

Artikel/Article: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XX V I . Mitteilung) 361-366