

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXVI. Mitteilung)

Von

ALOIS ZINKE

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1932)

I. Über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Perylen.

Nach der Angabe von SCHOLL¹, SEER und WEITZENBÖCK löst sich Perylen in konz. Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Kohlenwasserstoff unverändert wieder ausgeschieden.

Diese Angabe, die auch in die chemische Literatur aufgenommen wurde², ist unseren Beobachtungen nach nicht ganz zutreffend.

Perylen löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit satter, tiefgrüner Farbe, die aber schon nach wenigen Sekunden über Blaugrün, Blau (mit roter Fluoreszenz) in Rotviolett (in dünnen Schichten Violettröt) übergeht. Auch ist deutlich Geruch nach Schwefeldioxyd wahrzunehmen, ein Beweis, daß der Kohlenwasserstoff eine oxydative Veränderung durch die Schwefelsäure erleidet.

Versuch a): 0.1 g fein gepulvertes Perylen wurde mit 10 g konz. Schwefelsäure übergossen und durch Rühren bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht. Während des Lösungsvorganges ließen sich die oben mitgeteilten Farbübergänge beobachten: Grün, Blaugrün, Blau (rote Fluoreszenz), schmutzig Blauviolett, Rotviolett. Schwefeldioxydentwicklung war deutlich wahrnehmbar. Nach einer Einwirkungsdauer von einer Minute wurde stark mit Wasser verdünnt. Man erhält eine grünlich-braungelbe, flockige Fällung, die sich beim Erwärmen zusammenballt und hiedurch leicht filtrierbar wird. Es wurde heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser sind bräunlichgelb gefärbt und fluoreszieren grün.

¹ Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2205.

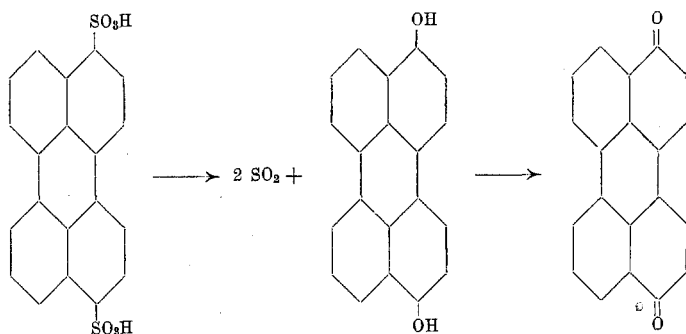
² P. PREIFFER, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 205.

Diese Färbung ist wohl auf die Anwesenheit geringer Mengen Sulfonsäuren des Perylens zurückzuführen, die sich durch Kochsalz aussalzen lassen und wahrscheinlich identisch sind mit den Perylendisulfonsäuren Ch. MARSCHALKS³.

Auch der Filtrerrückstand enthält noch saure Produkte, denn beim Behandeln mit verdünnter heißer Natriumkarbonatlösung erhält man eine schwach gelb gefärbte, grün fluoreszierende Lösung. Der von den sauren Bestandteilen befreite Rückstand gibt, mit heißer, verdünnter Natronlauge und Natriumhydrosulfit erwärmt, die charakteristische kirschrote Küpe des Perylen-3,10-chinons. Der nicht verküpbare größere Teil ist unverändertes Perylen, er läßt sich am zweckmäßigsten durch Sublimation reinigen.

Versuch b) wurde in gleicher Weise ausgeführt wie *a)*, die Fällung mit Wasser aber erst nach 36stündigem Stehen bei Zimmertemperatur vorgenommen. Bei der Aufarbeitung wurden die Sulfonsäuren in etwas größerer Menge erhalten, die Ausbeute an Perylen-3,10-chinon ist aber nicht besser. Der Hauptteil besteht wiederum aus unverändertem Perylen.

Die beiden Versuche beweisen, daß Perylen gegen Schwefelsäure empfindlich ist, worauf schon Ch. MARSCHALK³ aufmerksam machte. Perylen wird durch Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur zum Teil verändert, wobei sich geringe Mengen Sulfonsäuren und etwas Perylen-3,10-chinon bilden. Die Entstehung des letzteren erfolgt wahrscheinlich über die 3,10-Sulfonsäure nach dem Schema:



Durch Zusatz geringer Mengen Salpetersäure oder nitroser Gase zur Schwefelsäure kann man die Ausbeute an 3,10-Chinon

³ Chem. Centr. 1927, S. 1833.

fast quantitativ gestalten und die Bildung der Sulfonsäuren unterbinden.

Versuch c): 0.4 g fein gepulvertes Perylen wurden in 40 g konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst, zur Lösung 1 Tropfen konz. Salpetersäure ($d = 1.4$) und ein Körnchen Ferrosulfat zugefügt und das ganze 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der dann mit Wasser gefällte grünlich-gelbbraune Niederschlag wurde durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser sind farblos. Der Rückstand enthält keine sauren Bestandteile, er ist leicht und vollständig mit kirschroter Farbe verküpfbar. Rohausbeute 0.4 g. Die Reinigung kann durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol vorgenommen werden. Man erhält das Perylen-3, 10-chinon in etwas dunklen, braungelben Nadeln.

II. Über Phenoxy-Verbindungen des Perylen-3, 10-chinons.

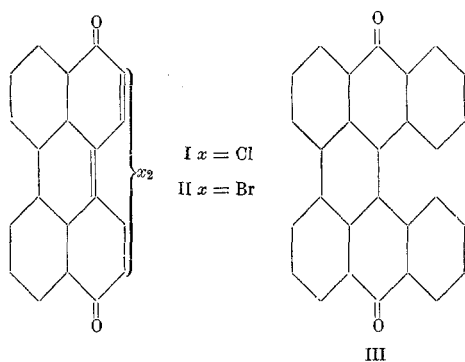
(Mit GOTTFRIED HAUSWIRTH.)

Dichlor- und Dibromperylene-3, 10-chinon⁴ (I) (II) sind Küpenfarbstoffe, die Baumwolle in lebhaften und schönen gelben Tönen färben. Die ausgezeichnete licht- und chlorechten Ausfärbungen weisen eine nur mittelmäßige Sodakochechtheit auf. Die geringe Beständigkeit der Färbungen gegen heiße Alkalien ist wohl auf die leichte Reduzierbarkeit der beiden Halogenchinone zurückzuführen. In der Kochprobe erfolgt teilweise Verküpfung durch die reduzierenden Eigenschaften der Baumwolle (Zellulose)⁵. Die leichte Reduzierbarkeit des Perylen-3, 10-chinons und seiner Halogenabkömmlinge hängt mit dem ziemlich ausgeprägten chinoiden Charakter dieser Verbindungen zusammen, der wohl durch die freien Äthylenbindungen der chinoiden Kerne bedingt ist⁶. Mesobenzodianthron (Helianthron III), das auch als Abkömmling des Perylen-3, 10-chinons aufgefaßt werden kann, gibt unseres Wissens kochechte Ausfärbungen. Im Helianthron ist der chinoiden Charakter durch die angegliederten aromatischen Ringe herabgemindert, die Äthylenbindungen der chinoiden Kerne gehören auch den aufgepfropften benzoiden Ringen an.

⁴ ZINKE u. MITARBEITER, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 408; 44, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 128, 1919, S. 408, 132, 1923, S. 365.

⁵ R. SCHOLL, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1313.

⁶ A. ZINKE u. A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 379.



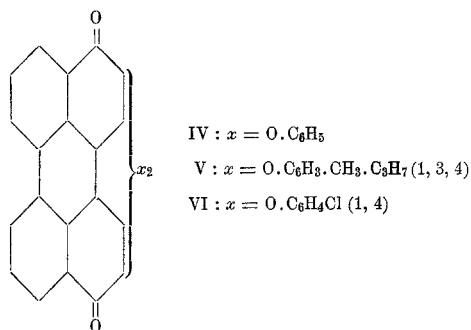
ZINKE und KOLMAYER⁷ versuchten durch Angliederung heterozyklischer Ringe an das Perylen-3, 10-chinon zu brauchbaren, dem Helianthron analog gebauten Produkten zu gelangen. Das von ihnen hergestellte Monoakridon der Perylen-3, 10-chinonreihe ist aber als Farbstoff unbrauchbar, da es keine wasserlösliche Küpe gibt.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck, zu prüfen, ob die leichte Reduzierbarkeit des Perylen-3, 10-chinons durch Einführung aromatischer Reste in die chinoiden Kerne vermindert werden kann. Dieser Gedanke ließ sich durch Austausch der Halogene in den Dihalogen-3, 10-chinonen gegen aromatische Reste verwirklichen. Am leichtesten gelingt der Austausch gegen Anilidoreste, er führt aber zu Produkten, die nur chlor- und kochunechte, blautichige Ausfärbungen geben. Aussichtsreicher schien die Einführung von Phenoxygruppen, die auf die bekannte Weise leicht gelingt. Auch war zu erwarten, daß Phenoxygruppen keine wesentlichen Verschiebungen der Farbtöne verursachen werden.

Die Versuche wurden bisher mit folgenden Phenolen ausgeführt: Phenol, *p*-Chlorphenol, Thymol, α - und β -Naphthol. Kristallisierte Reaktionsprodukte konnten nur mit β -Chlorphenol und β -Naphthol erhalten werden, die Einwirkungsprodukte der übrigen genannten Phenole auf Dichlorperylen-3, 10-chinon waren amorph. Alle Reaktionsprodukte (ausgenommen der Chlorphenoxykörper) erwiesen sich als halogenfrei, ein Beweis, daß die Chloratome gegen entsprechende Phenoxygruppen ausgetauscht sind. Die mit Phenol (IV), Thymol (V) oder *p*-Chlorphenol (VI) erhaltenen Verbindungen sind leicht mit roter Farbe verküpfbar,

⁷ Monatsh. Chem., 53 u. 54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 361, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 361.

die Ausfärbungen mit den beiden erstgenannten Verbindungen sind braun, das Di(*p*-chlorphenoxy-)perylene-3, 10-chinon färbt Baumwolle aus roter Küpe ockergelb. Leider sind die Echtheitseigenschaften dieser Ausfärbungen nicht besser als jene mit den Halogen-3, 10-chinonen erhaltenen. Die Struktur der Phenoxyverbindungen geht aus der Bildungsweise hervor, sie entspricht den Formeln IV—VI.



Die beiden Naphthoxyverbindungen sind nicht verküppbar. Näher untersucht wurde nur das mit β -Naphthol erhaltene Produkt. Es ist halogenfrei, leicht kristallisierbar, seine Analysenwerte führen merkwürdigerweise zur Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Vielleicht ist die Nichtverküppbarkeit dieser Verbindung darauf zurückzuführen, daß auch ein Chinonsauerstoff in Reaktion getreten ist.

Beschreibung der Versuche.

Di-phenoxy-perylene-3, 10-chinon.

In eine Schmelze von 25 g Phenol wurden 5 g fein gepulvertes Dichlorperylene-3, 10-chinon eingetragen, 4 g wasserfreies Kaliumkarbonat und eine kleine Menge Kupferpulver zugefügt und das Gemenge bei aufgesetztem Steigrohr drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Schmelze färbt sich violettstichig rotbraun. Man verdünnt mit Alkohol, gießt die Flüssigkeit in verdünnte Lauge, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht das braune Reaktionsprodukt gründlich mit Wasser.

Die Substanz ist in Alkohol, Azeton und Eisessig auch in der Kochhitze fast unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Xylol, leicht in heißem Nitrobenzol. Die Küpe ist weinrot, die Ausfärbung auf Baumwolle nach dem Verhängen braun. In konzentrierter Schwefel-

säure löst sich die Substanz schon in der Kälte mit tiefblauer Farbe auf.

Zur Analyse wurde die Verbindung durch Umlösen aus Xylol gereinigt. 4·065 mg Substanz gaben 12·370 mg CO₂ und 1·400 mg H₂O.

C₃₂H₁₈O₄. Ber. C 82·38, H 3·90%.

Gef. C 82·99, H 3·85%.

Einwirkung von Thymol auf Dichlor-perylen-3,10-chinon.

20 g Thymol, 4 g Dichlorperylenechinon, 3 g wasserfreies Kaliumkarbonat und eine Spur Kupferpulver wurden 2½ Stunden im Ölbad auf 230 bis 240° erhitzt. Aufarbeitung wie früher.

Das dunkelbraune Reaktionsprodukt kühlt mit roter Farbe, Baumwolle wird braun gefärbt. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist violettblau. In den tiefer siedenden Mitteln ist die Verbindung schwer löslich, in siedendem Nitrobenzol leicht mit brauner Farbe löslich. Kristallisiert konnte das Produkt nicht erhalten werden.

Di(*p*-chlorphenoxy-)perylen-3,10-chinon.

In eine Schmelze von 20 g *p*-Chlorphenol und 4 g wasserfreiem Kaliumkarbonat wurden 4 g fein gepulvertes Dichlorperylene-3,10-chinon eingetragen, eine Spur Naturkupfer C zugefügt und das Gemenge im Ölbad drei Stunden auf 200—220° erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

Das Reaktionsprodukt, ein gelbbraunes Pulver, kühlt leicht mit violettroter Farbe, Baumwolle wird ockergelb ausgefärbt. In Alkohol und in Azeton ist die Verbindung auch in der Kochhitze unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Xylol oder Eisessig, leicht löslich in heißem Nitrobenzol. Zur Reinigung kristallisiert man aus siedendem Xylol oder aus der 20fachen Menge Nitrobenzol um. Ziegelrote Nadeln. Die reine Verbindung löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Durch kochende Salpetersäure ($d = 1.4$) wird das Di(*p*-chlorphenoxy-)perylen-3,10-chinon zur Phenanthren-1,8,9,10-tetrakarbonsäure abgebaut⁸.

4·080 mg Substanz gaben 10·710 mg CO₂ und 1·150 mg H₂O

7·075 mg „ „ 3·755 mg AgCl.

C₃₂H₁₆O₄Cl₂. Ber. C 71·77, H 3·01, Cl 13·25%.

Gef. C 71·59, H 3·16, Cl 13·13%.

⁸ A. ZINKE, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 405; bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 1071.

Einwirkung von β -Naphthol auf Dichlorperylen-3,10-chinon.

3 g gepulvertes Dichlorchinon wurden mit 20 g β -Naphthol, 4 g wasserfreiem Kaliumkarbonat und einer Spur Kupferpulver dreieinhalb Stunden im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Aufarbeitung wie früher.

Das erhaltene Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte nicht auf, beim Erwärmen geht es mit schmutziggrüner Farbe in Lösung. In siedendem Nitrobenzol ist es gut löslich, beim Erkalten kristallisiert die Verbindung aus der violett-roten Lösung in kleinen, dunkelbraunen Nadelchen aus. Die Substanz ist nicht verküppbar.

3·980 mg Substanz gaben 12·790 mg CO₂ und 1·380 mg H₂O

4·073 mg „ „ 13·07 mg CO₂ und 1·48 mg H₂O

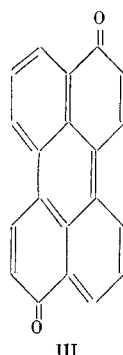
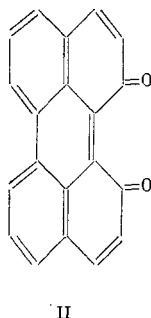
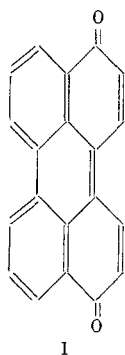
C₄₀H₂₀O₃. Ber. C 87·56, H 3·68%.

Gef. C 87·64, 87·52, H 3·88, 4·07%.

III. Über Derivate des Perylen-3,9-chinons.

(Mit GOTTFRIED HAUSWIRTH.)

Von den drei bekannten Chinonen des Perylens: 3,10-Chinon (I), 1,12-Chinon (II) und 3,9-Chinon (III), ist das letztgenannte noch am wenigsten untersucht. Um es besser zu charakterisieren,



haben wir sein Verhalten gegen Halogene und gegen Salpetersäure geprüft. Die Arbeiten werden durch den Umstand erschwert, daß das 3,9-Chinon nur schwer in größerer Menge frei von Perylen-3,4,9,10-dichinon zu erhalten ist⁹.

⁹ A. ZINKE u. W. HIRSCH, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 181, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 181.

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Perylen-3, 10-chinon entstehen Tetrahalogenadditionsprodukte, die leicht 2 Mol. Halogenwasserstoff abspalten und in gut kristallisierende Di-halogensubstitutionsverbindungen übergehen¹⁰. Ähnlich verhält sich das 1, 12-Chinon, das von W. PENECKE¹¹ eingehender untersucht wurde. Auch dieses Chinon gibt zunächst Additionsprodukte, die leicht in einheitliche Substitutionsverbindungen überführbar sind.

Das 3, 9-Chinon nimmt ebenfalls leicht Brom und Chlor auf unter Bildung sehr schön kristallisierender Verbindungen. Diese sind aber den Analysenergebnissen nach nicht einheitlich. Chlor wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur in nitrobenzolischer Lösung rasch addiert, wobei zunächst ein in hellgelben, lanzettförmigen Nadeln kristallisierendes Additionsprodukt entsteht, das aber sehr zersetzlich ist. Schon bei schwachem Erwärmen spaltet es Chlorwasserstoff ab. Beim Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man eine in dunklen Nadelchen ausfallende Substanz, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, in siedendem Nitrobenzol mit roter Farbe und starker roter Fluoreszenz löst. Den Analysenergebnissen nach ist sie aber nicht einheitlich, die Halogenwerte sind schwankend und liegen zwischen den Werten für ein Dichlor- und ein Trichlorperylen-3, 9-chinon. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Bromierung erzielt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein werden die Chlorierungsprodukte zur Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure abgebaut, ein Beweis, daß die Chloratome in den chinoiden Kernen sitzen.

Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf 3, 9-Chinon ergab eine Dinitroverbindung, die aber auch nur schwer einheitlich zu bekommen ist. Da diese Verbindung durch Schütteln mit Chlorkalklösung zur Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure abgebaut wird, müssen die Nitrogruppen in den chinoiden, die Karbonylgruppen enthaltenden Kernen sitzen.

Das Dinitroderivat verküpt mit roter Farbe. Durch Ausblasen der Küpe mit Luft erhält man das Diamin, das ebenfalls aus Nitrobenzol kristallisierbar ist.

Im Gegensatz zum 3, 10- und 1, 12-Chinon und ihren Derivaten zeigen das 3, 9-Chinon und seine Abkömmlinge in Lösung Fluoreszenzerscheinungen. Die Ursache liegt vielleicht im Bau

¹⁰ A. ZINKE u. MITARBEITER, *Monatsh. Chem.* 44, 1923, S. 365, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 132, 1923, S. 305.

¹¹ Dissertation, Graz, Technische Hochschule 1929.

dieser Verbindungen. Das 3, 10- und 1, 12-Chinon sind Phenanthrenderivate (I und II), das 3, 9-Chinon ist aber gemäß Formel III ein Abkömmling des Anthrazens. Den Zusammenhang mit Anthrazen zeigt auch der Abbau zur Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure¹². Aus Formel III geht auch hervor, daß die beiden chinoiden, die Carbonyle enthaltenden Kerne nicht gleichartig sind. Der eine Kern ist ortho-chinoid, der andere para-chinoid. Die Verschiedenheit der Kerne geht auch, wie später gezeigt werden soll, aus dem Verlauf der Hydrierung des 3, 9-Chinons hervor.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Chlor auf Perylen-3, 9-chinon.

Von den vielen verschiedenen Versuchen, die wir ausführten, sei der folgende beschrieben:

In eine Suspension von 0.3 g 3, 9-Chinon in 15 g Nitrobenzol, der eine Spur Jod und etwas Eisenfeile beigelegt waren, wurde bei Zimmertemperatur ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Das Chinon geht in Lösung, nach 1½stündigem Einleiten schieden sich hellgelbe, lanzettförmige Nadelchen ab. Zur Vervollständigung der Abscheidung wurde mit tiefsiedendem Petroläther verdünnt. Die hellgelben, sehr zersetzlichen Kristalle des Additionsproduktes geben beim Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol dunkelviolette Nadeln. Diese lösen sich in kalter konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser werden violette Flocken gefällt. In Alkohol ist das Chlorprodukt unlöslich, in Eisessig und Xylol in der Siedehitze wenig mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz löslich, leichter löst es sich in kochendem Nitrobenzol (violett, in dünnen Schichten blau mit roter Fluoreszenz) und fällt aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen Kriställchen aus. Die Küpe ist rot und fluoresziert intensiv gelbgrün.

4.994 mg Substanz gaben 4.85 mg AgCl.

$C_{20}H_8O_2Cl_2$. Ber. Cl 20.21%.

Gef. Cl 24.03%.

Bei der Bromierung des 3, 9-Chinons in Nitrobenzol oder Benzol bei Wasserbadtemperatur erhält man ein aus Nitrobenzol in dunklen Nadelchen kristallisierendes Produkt, das in Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe löslich ist. Die Brombestimmung ergab schwankende Werte: 39.46 und 41.26% Br.

¹² A. ZINKE u. R. WENGER, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 55, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 653.

Abbau des Chlorproduktes zu Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure.

In eine auf dem siedenden Wasserbade erwärmte Lösung von 0.1 g Chlor-3, 9-chinon in 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure wird unter Rühren in kleinen Anteilen 1 g Braunstein eingetragen. Die ursprünglich blaue Lösung wird über Rot fast farblos. Nach zweistündigem Erhitzen wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat fällt beim Stehen die Anthrachinon-1, 5-dikarbonsäure in fast weißen Nadeln aus. Sie wurde durch Überführen in das Dilakton der Hydrochinonsäure charakterisiert.

? - Dinitro-perylen-3, 9-chinon.

0.8 g 3, 9-Chinon wurden mit einem Gemisch von 50 cm³ konz. Salpetersäure und 50 cm³ Eisessig zum Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Kochen läßt man die braune Lösung erkalten, saugt den abgeschiedenen braunen Körper ab und wäscht gut mit Wasser aus. Rohausbeute 0.4—0.5 g. Zur Reinigung kristallisiert man mehrmals aus der hundertfachen Menge Nitrobenzol um. Kleine, braune Nadelchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetteroter, in siedendem Nitrobenzol mit roter Farbe lösen. In siedendem Xylol und in Eisessig ist die Nitroverbindung fast unlöslich, in siedendem Anilin mit braunroter Farbe löslich. Die Lösung in Anilin wird nach kurzem Kochen tief olivgrün (Anilidbildung).

3.99 mg Substanz gaben 9.32 mg CO₂ und 0.79 mg H₂O

5.775 mg „ „ 0.346 cm³ N, $t = 24^\circ$, 734 mm.

C₂₀H₈O₆N₂. Ber. C 64.51, H 2.16, N 7.53%.

Gef. C 63.70, H 2.22, N 7.19%.

? - Diamino-perylen-3, 9-chinon.

0.35 g reines Dinitroperylen-3, 9-chinon wurden, suspendiert in 135 cm³ 1%iger Natronlauge, mit 1 g Natriumhydrosulfit auf dem siedenden Wasserbade verküpt. Nach beendeter Reduktion wurde die violetterote Küpe rasch filtriert und das Diamin durch Einblasen eines Luftstromes abgeschieden. Zur Reinigung wurde das mit Wasser und Alkohol gewaschene Rohprodukt aus siedendem Nitrobenzol mehrmals umkristallisiert. Lösungsfarbe in siedendem Nitrobenzol: Stahlblau; Abscheidung beim Erkalten: dunkle, fächerförmige Kristalle. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich das Diamin mit roter Farbe, auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung braun, viel Wasser scheidet das freie Amin in blaugrünen Flocken ab.

Mikro-Kjeldahl N-Bestimmung:

6.511 mg Substanz verbrauchten 4.387 cm³ n/100 HCl.

C₂₀H₁₂C₂N₂. Ber. N 8.98.

Gef. N 9.44%.

Abbau des ?-Dinitroperylene-3,9-chinon zur Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure.

1 g Dinitroverbindung wurde mit wenig Wasser fein verrieben, 200 cm³ Chlorkalklösung¹³ zugefügt und das Ganze 10 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann filtriert man, säuert das Filtrat mit verd. Salzsäure an, wobei die Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure in weißen Nadeln ausfällt. Zur Reinigung fällt man mehrmals aus Ammoniak um.

4·580 mg Substanz gaben 10·87 mg CO₂ und 1·13 mg H₂O.

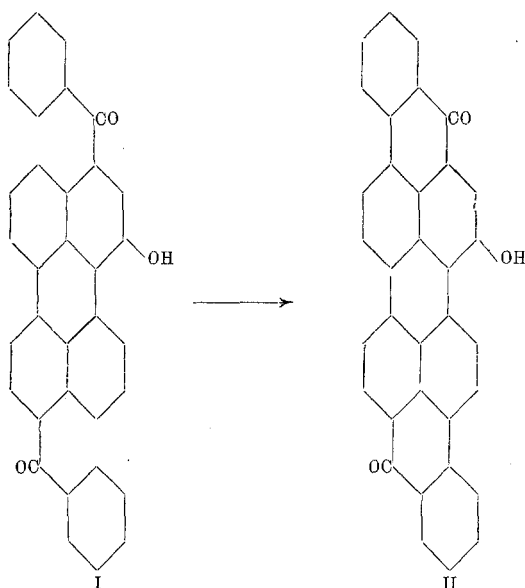
C₁₈H₈O₆. Ber. C 64·85, H 2·72%.

Gef. C 64·73, H 2·76%.

IV. Verschiedene Versuche.

1-Monooxy-?-Dibenzoylperylene.

Die Versuche hatten zum Ziel über ein entsprechendes Monooxy-dibenzoylperylene (I) zum Oxyisoviolanthron (II) zu gelangen.



Durch Verbacken von 1,12-Dibenzoyldioxyperylene mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und Braunstein¹⁴ oder durch Verbacken von 1,12-Perylenchinon¹⁵ mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bildet sich ein Farb-

¹³ Die Chlorkalklösung wurde dargestellt nach der Vorschrift von TH. ZINKE, Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 405.

¹⁴ A. ZINKE u. FR. HANSELMAYER, Noch nicht veröffentlichte Versuche.

¹⁵ W. PENECKE, Diss. Graz.

stoff, der Baumwolle aus blauer Küpe in lebhaften grünen Tönen färbt. Dieser Farbstoff ist jedenfalls ein Dioxyisoviolanthron. Auf ähnliche Weise hofften wir, ausgehend vom Monooxyperylen, zu einem Monooxyisoviolanthron gelangen zu können.

Ein 1-Monooxy-dibenzoylperylene ließ sich aus 1-Oxyperylen durch die FRIEDEL-CRAFTSCHE Reaktion leicht darstellen. Beim Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bildet sich aber auch bei Zusatz von Braunstein kein Farbstoff. Offenbar nehmen die Benzoylgruppen nicht die für einen Ringschluß zu Isoviolanthron nötigen Stellen ein.

0.3 g 1-Monooxyperylen (dargestellt nach WEITZENBÖCK und SEER¹⁶ wurden mit 0.5 g AlCl_3 und 0.3 g Benzoylchlorid in 8 cm^3 Schwefelkohlenstoff unter Feuchtigkeitsabschluß zunächst über Nacht im Eisschrank stehengelassen, dann unter Rückfluß zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Durch Zersetzen der weinroten Reaktionsmasse mit Wasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs erhält man einen braungelben Körper.

Das Produkt wurde zur Reinigung zunächst mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann mehrmals aus siedendem Toluol umkristallisiert. Gelbe, prismatische Nadeln vom Fp. 227—228° (unkorr.). Die neue Verbindung löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. In Alkohol, Äther, Azeton und Eisessig ist sie auch in der Siedehitze fast unlöslich, in kochendem Benzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol mit gelber Farbe löslich.

4.292 mg Substanz gaben 13.505 mg CO_2 und 1.700 mg H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 85.68, H 4.24%.

Gef. C 85.82, H 4.43%.

Beim Verbacken der neuen Monooxy-dibenzoylverbindung mit der vierfachen Menge AlCl_3 entsteht ein dunkelbraunes Produkt, das in Schwefelsäure mit braunroter Farbe, in siedendem Alkohol und in Nitrobenzol mit brauner Farbe löslich ist. Es ist in Natronlauge unlöslich und nicht verküppbar. Auch Zusatz von Braunstein zur Backschmelze ändert nichts an diesem Ergebnis.

Grignardierungsversuche in der Perylenreihe.

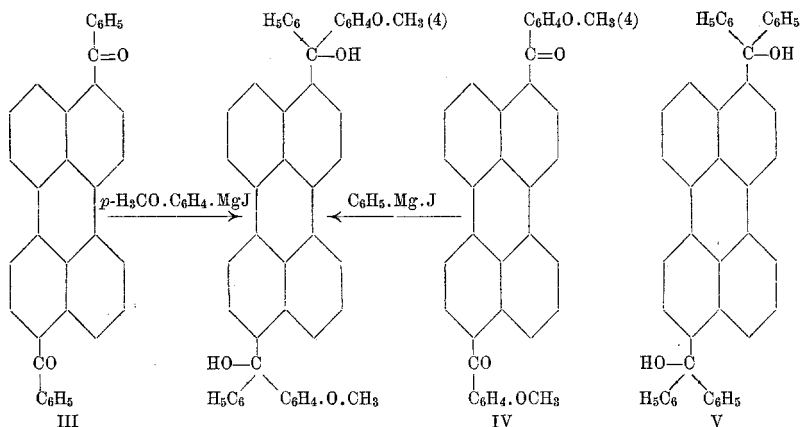
(Mit W. BLANK.)

Gelegentlich der Darstellung des 3¹, 9¹-Diphenyl-3¹, 9¹-dioxy-3, 9-diäthylperylens¹⁷ wurden auch einige andere Grignardierungsversuche in der Perylenreihe ausgeführt.

¹⁶ Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1994.

¹⁷ A. ZINKE, O. BENNDORF u. W. BLANK, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 160, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 430.

Versuche mit 3,9-Dibenzoylperylene (III) und ? 3,9-Dianisoylperylene (IV) hatten den Zweck, die Stellung der Aroylgruppen im Dianisoylperylene durch folgende Reaktionen zu erweisen:



Die beiden Aroylperylene reagierten aber mit den entsprechenden Arylmagnesiumhalogenverbindungen nicht.

Ein 3,9-Di-(diphenyl-oxymethyl-)perylene (V) ließ sich hingegen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 3,9-Dibenzoylperylene gewinnen.

Zu einer aus 16.5 g Monobrombenzol, 2.4 g Magnesiumspänen und 50 cm^3 wasserfreiem Äther bereiteten Phenylmagnesiumbromidlösung fügt man eine Suspension von 1 g fein gepulvertem Dibenzoylperylene in 40 cm^3 Äther zu und kocht zur Beendigung der Reaktion 7 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Absitzen trennt man durch Dekantieren vom ungelösten Anteil (unverändertes Dibenzoylperylene), zersetzt die ätherische Lösung mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure und äthert die wässrige Schichte mehrmals aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden zur Trockene eingedampft, der Rückstand durch Alkohol von leichter löslichen Verunreinigungen befreit. Zur Reinigung löst man das so erhaltene Produkt in der 2000fachen Menge Azeton, engt die filtrierte Lösung auf das halbe Volumen ein und versetzt bis zur Trübung mit heißem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in gelben, prismatischen Kristallen ab. Fp. nach mehrmaligem Umkristallisieren 327—328° (unkorr.). In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung mit grüner Farbe, in Alkohol, Eisessig, Benzol ist sie auch in der Siedehitze unlöslich, in siedendem Nitrobenzol gut löslich.

4·340 mg Substanz gaben 14·19 mg CO₂ und 2·13 mg H₂O
 4·120 mg „ „ 13·53 mg CO₂ und 1·94 mg H₂O
 3·829 mg „ „ 12·58 mg CO₂ und 1·95 mg H₂O.

C₄₆H₃₂O₂. Ber. C 89·57, H 5·23%.

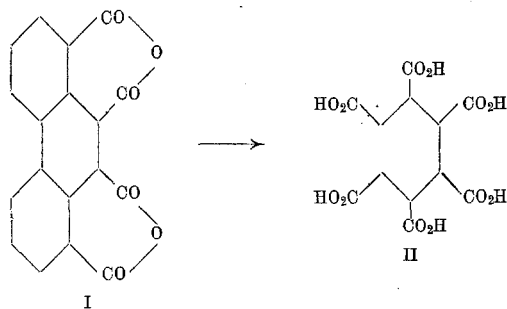
Gef. C 89·17, 89·56, 89·60, H 5·49, 5·27, 5·70%.

Auch die Grignardierung von 3,10-Perylenchinon mit Phenylmagnesiumbromid und mit Methylmagnesiumjodid wurde versucht. Es trat jedoch keine Reaktion ein, das Chinon wird zum Teil zum Hydrochinon reduziert.

Abbau des Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäuredianhydrids zur Mellithsäure.

(Mit VERA GRIMM.)

Wie in der XXXII. Mitteilung¹⁸ gezeigt wurde, läßt sich Perylen über Perylen-3, 10-chinon und Benzanthron-2-dikarbonsäure-5, 10 zum Phenanthrentetrakarbonsäuredianhydrid (I) abbauen. Durch Oxydation von Perylen-3, 4, 9, 10-dichinon mit konz. Salpetersäure im Rohr entsteht Mellithsäure (II). Um diese beiden Wege zu verknüpfen und zu erweisen, daß im Phenanthrentetrakarbonsäuredianhydrid ein hexasubstituiertes Benzolderivat vorliegt, haben wir auch das Dianhydrid zu Mellithsäure abgebaut.



0·5 g fein gepulvertes, reines Dianhydrid (I) wurden mit 6 cm³ rauchender Salpetersäure im Rohr 8 Stunden auf 250° erhitzt. Das Oxydationsprodukt, farblose, glänzende, prismatische Kristalle, wurde unter Verwendung einer Glasfilternutsche abgesaugt, mit Salpetersäure gewaschen und bei 120° getrocknet. Es ist analysenreine Mellithsäure. Fp. im geschlossenen Röhrchen 290° (unkorr.).

3·876 mg Substanz gaben 5·99 mg CO₂ und 0·58 mg H₂O.

C₁₂H₆O₁₂. Ber. C 42·10, H 1·77%.

Gef. C 42·15, H 1·67%.

¹⁸ Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 405—420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 1071—1086.