

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXVII. Mitteilung)

Über die Oxydation des Dinitro- und Diaminoperylens

Von

KONRAD FUNKE

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Die Aufklärung der Konstitution von Derivaten des Perylens ist von Schwierigkeiten begleitet, wie sie bei allen Körpern von hohem Molekulargewicht und kompliziertem Bau auftreten. Durchsichtige Synthesen, Rückführung auf bekannte Körper und Abbau zu definierbaren Bruchstücken sind die üblichen Wege der Beweisführung. So ließen sich einwandfrei das 1,12¹ und 3,10-Chinon² synthetisieren, von denen das letztere auch aus Perylen³ selbst durch Oxydation gewonnen werden kann und hiemit eine der wichtigsten Stützen bei Deutung weiterer Umsetzungen bildet. Es lassen sich auch die nieder schmelzenden Dihalogenperylene mit konzentrierter Schwefelsäure in das 3,10-Chinon⁴ überführen; dieser Befund deutet darauf hin, daß die höher schmelzenden Dihalogenderivate die 3,9-Stellung einnehmen dürften, was dann durch die Isoviolanthronsynthesen bewiesen wurde⁵. Diese höher schmelzenden liefern mit konzentrierter

¹ ZINKE und DENG, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 125, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1922, S. 125; ZINKE und HANSELMAYER, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 231, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 231.

² ZINKE und SCHÜPPER, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 365, 379, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 365, 379.

³ ZINKE und UNTERKREUTER, Monath. Chem. 40, 1919, S. 407, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 407.

⁴ ZINKE, LINNER und WOLFBauer, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 328.

⁵ ZINKE, FUNKE und PONGRATZ, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 801.

Schwefelsäure ein drittes Chinon⁶, dem hiemit die 3,9-Struktur zukommt und das eine weitere wichtige Stütze bei der Konstitutionsaufklärung des Perylens bildet. Weitere Synthesen führen aus dem 4,4'-Dizyan-1,1'-binaphthyl zum 3,10-Dizyanperylen⁷ und aus dem Naphthidin zu einem Perylendiamin⁸, das jedoch mit keinem der beiden bekannten Perylendiamine übereinstimmt. Auf diesem Wege der Synthese ließ sich also für die Konstitutionsbestimmung des Dinitro- bzw. der Diaminoperylene⁹ nichts Positives aussagen.

Auf dem Wege der Rückführung auf bekannte Perylenkörper waren die Versuche mit dem Dinitro- und den Diaminoperylenen auch nicht von größerem Glück begleitet. Die Kalischmelze des Dinitroperylens führt zu einer vollkommenen Zerstörung des Moleküls, man erhält nur kohlige Produkte. Die Diazotierung des durch Reduktion erhaltenen Diaminoperylens bietet gewisse Schwierigkeiten, da seine Basizität so gering ist, daß an eine Reaktion in wässrig-saurer Lösung nicht zu denken ist. Außerdem schließt sich konzentrierte Schwefelsäure aus, da sie ganz besonders bei Vorhandensein von nitrosen Gasen in der Perylenreihe stets Oxydation und Chinonbildung bewirkt. Es wurde daher in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig gearbeitet, wobei nach stundenlangem Stehen und Kühlen des Reaktionsgemisches filtriert und die entstandene Lösung mit Wasser verkocht wird. Es konnte jedoch sofort festgestellt werden, daß das entstandene Produkt, ein Chinon, mit keinem der bekannten Chinone identisch ist. Seine Aufklärung konnte erst später erfolgen und wird weiter unten beschrieben.

Die Chlorierung des Dinitroperylens führt nicht zu dem Dichlordinitroperylen, das man durch Nitrierung des 3,9-Dichlorperylens erhält, sondern hierbei werden die Nitrogruppen durch Chlor ersetzt, es bildet sich, trotzdem die Versuche reichlich variiert wurden, immer das Hexachlorperylen¹⁰, in dem nur die Stellungen 3, 4, 9, 10 von 4 Chloratomen sichergestellt sind.

⁶ ZINKE, SPRINGER und SCHMID, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; ZINKE und HIRSCH, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 183.

⁷ WEITZENBÖCK und SEER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1994.

⁸ FUNKE, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 184, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 612.

⁹ FUNKE, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 221; 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1173; 138, 1929, S. 169.

¹⁰ ZINKE, FUNKE und LORBER, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 580.

Auch die optische Untersuchung¹¹ kann über die Konstitution des Dinitro- bzw. Diaminoperylens keine Entscheidung treffen, da sich Spektren von bekannten 3, 9-Derivaten untereinander mehr als von diesen beiden Körpern unterscheiden.

Nur Überlegungen, die man auf Grund indirekter Beweisführung anstellen kann, schufen Klarheit. Sowohl das Dinitro- (I) wie das aus ihm hergestellte Tetranitro-, das Tetrachlor-, das 3, 9-Dichlor-dinitro-perylen sowie das 3, 9-Chinon lassen sich mit konzentrierter Schwefelsäure in ein Dichinon¹² überführen, in dem die Stellungen 3, 9 hiemit fixiert sind. Andererseits läßt sich das Reduktionsprodukt aus dem Tetranitroperylen in Perimidinderivate verwandeln, woraus hervorgeht, daß die beiden anderen Substituenten nur in den 4, 10-Stellungen sitzen können, da sonst ein Ringschluß unmöglich wäre. Das heißt also rückschließend, daß das Dichinon (III), das Tetranitro- und Tetrachlorperylen 3, 4, 9, 10-Struktur besitzen, daß die Nitrogruppen im 3, 9-Dichlordinitroperylen sich ebenso in den 4, 10-Stellungen befinden müssen. Aus dem Reduktionsprodukt des letzten lassen sich die Halogene entfernen und es hinterbleibt das 3, 9-Diaminoperylen, das sich von dem anderen Diaminoperylen wesentlich unterscheidet. Für dieses bleibt also nur die 3, 10-Struktur über¹³ (I).

Wie hat man sich also die Bildung des 3, 4, 9, 10-Dichinons aus diesem 3, 10-Dinitroperylen zu erklären? Sie kommt zustande, wenn man das Dinitroperylen mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150° und achtstündiger Reaktionsdauer behandelt. Um Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde die Oxydation unter gelinderen Bedingungen durchgeführt, u. zw. mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Es war zu erwarten, daß die Oxydation an den beiden anderen reaktionsfähigsten, freien 4, 9-Stellen angreifen würde und auf diese Art zuerst ein 3, 10-Dinitro-4, 9-chinon entstehen würde. Tatsächlich verläuft die Reaktion anders.

Aus dem Rohprodukt des Oxydationsvorganges lassen sich

¹¹ DADIEU, Z. physikal. Chem. (B) 2, 1929, S. 253; CONRAD-BILLROTH, Z. physikal. Chem. (B) 15, 1931, S. 1.

¹² ZINKE, HIRSCH und BROZEK, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 205, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1157; ZINKE und HIRSCH, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.

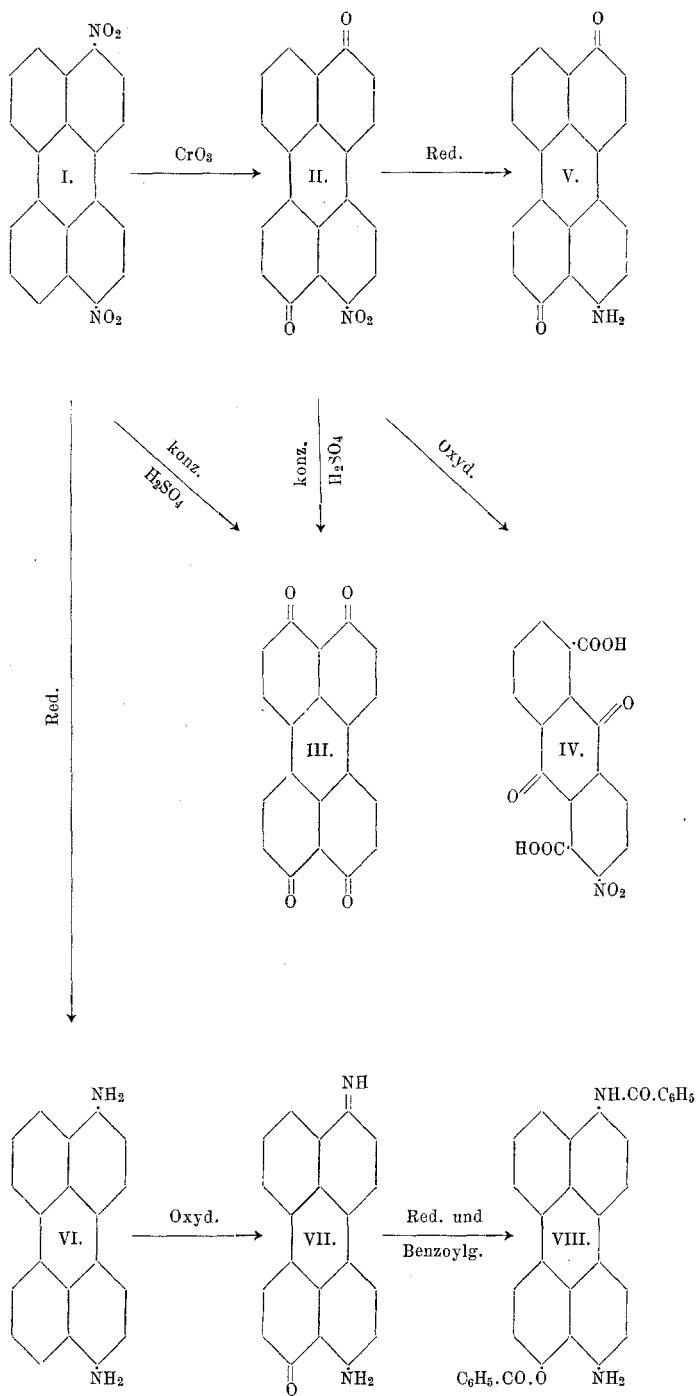
¹³ FUNKE, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 169.

nämlich ein Chinon und eine Säure isolieren. Die Analyse des in feinen, braunen Nadeln kristallisierenden Chinons besagt, daß eine Nitrogruppe bei der Oxydation abgespalten wurde, daß also ein Mononitroperylenechinon vorliegt. Dieses kann, da es aus einem 3, 10-Derivat unter Ersatz eines Substituenten durch Sauerstoff entstanden ist, nur das 10-Nitro-3, 9-chinon (II) sein. In bester Übereinstimmung damit steht, daß es in Nitrobenzol schwer löslich ist und diese Lösung grüne Fluoreszenz zeigt, während das 3, 10-Chinon und seine Derivate diese Eigenschaften nicht haben.

Stellt nun dieses 10-Nitro-3, 9-chinon (II) wirklich die Zwischenstufe der Oxydationsreaktion vom 3, 10-Dinitroperylen (I) zum Dichinon (III) dar? Ließe sich die Überführung in das Dichinon verwirklichen, so wäre sie zugleich ein Beweis für die Struktur dieses Chinons: Denn bisher hat sich wohl das 3, 9-, nicht aber das 3, 10-Chinon in das 3, 4, 9, 10-Dichinon überführen lassen. Wenn man das neue Produkt unter denselben Bedingungen wie das Dinitroperylen, d. h. mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150° weiterbehandelt, bildet sich in guter Ausbeute und großer Reinheit das erwartete Dichinon. Der Prozeß der Dichinonbildung verläuft demnach in zwei Stufen, wobei zuerst *eine* Nitrogruppe, dann die zweite durch die Sulfogruppe, dann diese durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, ganz analog der Bildung des Anthrazenblaus aus 1, 5-Dinitroanthrachinon¹⁴, nur ist in der Perylenreihe die Hydrochinonstufe wenig beständig und wird in diesem Falle zur Chinonstufe weiteroxydiert.

Das neue Mononitrochinon läßt sich mit Natriumhydrosulfit in der Küpe zum 10-Amino-3, 9-chinon (V) reduzieren, das in prachtvollen, metallisch glänzenden, violetten Nadeln kristallisiert und sich durch Benzoylierung und Azetylierung der Aminogruppe charakterisieren ließ. Diese beiden Derivate sind allerdings so schwer löslich, daß sie sich nur in Form der Benzoate ihrer Hydrochinone reinigen und zur Analyse bringen lassen. Das freie 10-Aminoperylen-3, 9-chinon färbt aus kirschroter Küpe Baumwolle in olivbraungrünen Tönen, die Benzoyl- und Azetyl-derivate aus rotvioletter Küpe in orangebraunen bzw. braunen Tönen an. Die beiden Derivate sind sogar in konzentrierter Schwefelsäure beständig.

¹⁴ HOUBEN, Das Anthrazen und die Anthrachinone, 1929, S. 314.



Bei dem Versuch, das 3,10-Diaminoperylen (VI) mit Hilfe der Diazotierung in das 3,10-Chinon überzuführen, entstand ein anderes Chinon, dessen Aufklärung noch notwendig schien. Da bei dieser Reaktion die salpetrige Säure nur oxydierende Wirkung zeitigte, wurde die Oxydation in größerem Umfange studiert. Sie wurde mit konzentrierter Schwefelsäure allein oder unter Zusatz von Braunstein sowie mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt. Es resultiert in allen Fällen ein und dasselbe Produkt, das in allen Lösungsmitteln vollständig unlöslich und hie-mit direkt der Untersuchung unzugänglich ist.

Durch Reduktion in der Küpe, die tiefrot gefärbt ist, und durch nachfolgende Benzoylierung kann ein prächtig kristallisierendes, gelbbraunes Benzoat isoliert werden, das bei 330° C schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Nach diesen Eigenschaften ist es mit keinem der bisher bekannten Benzoate dieser Reihe identisch. Voraussehen ließ sich, daß bei kräftiger Oxydation die Aminogruppen wegoxydiert würden und das 3,10-Chinon entstünde. Bei großer Resistenz der Aminogruppen aber könnte die Oxydation in den freien 4,9-Stellungen angreifen, wobei es zur Bildung eines 3,10-Diaminoperylen-4,9-chinons kommen müßte.

Die Analyse des Benzoates besagt, daß das entstandene Chinon stickstoffhaltig ist; ja der verhältnismäßig hohe Gehalt von 6% Stickstoff zeigt an, daß beide Stickstoffatome im Molekül erhalten geblieben sind. Die Brombenzoylierung ergibt, daß nur zwei Benzoylreste eintreten, daß also eventuell intakt gebliebene Aminogruppen in der Küpe nicht mitbenzoyliert werden, welche Beobachtung schon anlässlich der Benzoylierung des verküpten Diaminoperylen-3,10-chinons gemacht werden konnte¹⁵. Für ein 3,10-Diaminoperylen-4,9-chinon kommen die Analysenwerte nicht in Frage. Es kann nur *ein* Sauerstoff im Molekül vorhanden sein. So gibt für die Oxydation des 3,10-Diaminoperylens der Verlauf der Oxydation beim 3,10-Dinitroperylen einen Hinweis derart, daß auch hier die Oxydation in den 3,9-Stellen anzugreifen scheint. Bei Durchrechnung aller Möglichkeiten stellt sich heraus, daß es sich nur um ein Dibenzoat (VIII) des 10-Amino-3,9-perylenchinonmonimins (VII) handeln kann. Die Chinonimine

¹⁵ FUNKE, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 353, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 273.

scheinen also in der Perylenreihe sehr beständig zu sein, denn das freie Tetraaminoperylen ist so unbeständig, daß es sich schon durch den Luftsauerstoff zu einem Chinondiimin rückoxydiert¹². Beim 3,10-Diaminoperylen erfolgt also die Oxydation auch in den 3,9-Stellungen, die 10-Aminogruppe bleibt intakt und muß daher nachweisbar sein. Wenn man das unlösliche Oxydationsprodukt, das sich mit konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe und brauner Fluoreszenz löst, mit Benzoylchlorid kocht, bildet sich ein unlösliches Benzoylderivat, das sich nun in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe löst. Die Farbänderung kann also nur durch die Einführung des Benzoylrestes in die Aminogruppe bewirkt worden sein. Die Küpe ist nun zum Unterschied von der roten Küpe des unbenzoylierten 10-Aminoperylen-3,9-chinonmonimins violettrot, das Benzoat schmilzt bei 315° C und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Nach der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure stellt sich die violette Farbe wieder ein.

Behandelt man das 3,10-Diaminoperylen mit Oleum von 25%igem Schwefeltrioxydgehalt, so wird wahrscheinlich das sich zuerst bildende Chinonimin sulfoniert, es tritt *eine* Sulfogruppe ein, das entstandene Produkt ist lauge- und ammoniaklöslich und färbt Wolle in satten braunen Tönen an.

Bei der Oxydation des 3,10-Dinitroperylens konnte neben dem 10-Nitroperylen-3,9-chinon auch eine Säure isoliert werden. Es schien sich also auch der Weg des Abbaues zu eröffnen, der bei den anderen Chinonen zu so schönen Resultaten geführt hatte¹⁶. Gegen Chromsäure unter denselben Bedingungen, wie sie zur Gewinnung dieses Mononitrochinons verwendet wird, und Chlorkalklösung, wie sie zum Abbau des in den chinoiden Kernen halogenierten 3,9-Chinons benutzt wurde, ist jedoch dieses Nitrochinon beständig. Nur mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein läßt sich in allerdings nur sehr geringer Ausbeute eine Säure isolieren, die mit der während des Prozesses entstandenen und mit Lauge aus dem Rohprodukt isolierten Säure identisch ist. Sie löst sich in Alkalien mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz und spaltet beim Erhitzen unter Aufblähen nitrose Gase ab. Sie läßt sich jedoch leider nicht kristallisieren

¹⁶ ZINKE, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143; 57, 1931, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413; 139, 1930, S. 1071.

und liefert mit Zinkstaub kein Destillat. Der Gesamtbefund deutet darauf hin, daß in dieser Säure die 2-Nitro-anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (IV) vorliegt. Für die für eine weitere Bearbeitung wenig erfreulichen Eigenschaften dieser Säure ist jedenfalls die Nitrogruppe verantwortlich zu machen. Es wurde daher auch das 4-Aminoperylen-3,9-chinon einem Abbauversuch mit Chlorchinquin unterworfen. Trotz dreitägigem Schütteln erwies sich auch die Aminoverbindung gegen diese Einwirkung beständig.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß durch diese Oxydationsversuche der indirekte Beweis der 3,10-Struktur des Dinitro- bzw. Diaminoperylens erhärtet wird. Es wird die Bildung des 3,4,9,10-Dichinons aus 3,10-Dinitroperylene aufgeklärt, indem eine Zwischenstufe, das 10-Nitroperylene-3,9-chinon (II), gefaßt werden konnte. Bei der Oxydation von 3,10-Derivaten werden die 3,9-Stellungen angegriffen, es bilden sich Derivate des 3,9-Chinons bzw. des 3,9-Chinonmonimins (VII), es scheint also in den 3,10-Derivaten die Dihydroanthrazenstruktur des Perylens vorzuliegen.

Experimenteller Teil.

10-Nitroperylene-3,9-chinon (II).

12 g 3,10-Dinitroperylene werden in 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 1200 cm³ Wasser zur Fällung gebracht. Dieser Suspension fügt man 60 g Chromsäure zu und erwärmt 4½ Stunden am Wasserbad. Der zu Boden gesunkene Reaktionskörper wird abgenutscht und nach gründlicher Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser und verdünntem Ammoniak getrocknet. Ausbeute 7 g. Zur ersten Reinigung wird einmal aus 300 cm³ Nitrobenzol umkristallisiert, wobei sich das Nitrochinon in kugeligen Aggregaten ausscheidet, auch wenn man die Kristallisation noch so oft wiederholt. Ausbeute 2·4 g. Die Verunreinigung dieses Kristallisates muß durch nochmalige Oxydation entfernt werden, wobei der Ansatz im gleichen Verhältnis gemacht wird: 2·4 g in 24 cm³ konzentrierter Schwefelsäure lösen, Ausfällung in 240 cm³ Wasser, Zufügen von 12 g Chromsäure und dreistündiges Erwärmen am Wasserbad. Ausbeute 2·2 g. Zuletzt wird wieder aus 400 cm³ Nitrobenzol, worin es sich braunrot mit grüner Fluoreszenz löst, umkristallisiert. Nun scheidet sich das von Nebenprodukten gereinigte Nitrochinon in

Form prächtiger, fadenförmiger, braungelber Nadeln aus. Ausbeute 1·7 g. Für die Analyse muß noch mehrmals umkristallisiert werden. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot mit schwach roter Fluoreszenz, die Küpe kirschrot.

4·004 mg Substanz gaben 10·74 mg CO₂ und 1·08 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₆O₄N: C 73·38, H 2·77%.

Gef.: C 73·16, H 3·02%.

3, 4, 9, 10 - Perylendichinon aus 10 - Nitroperylene-3, 9 - chinon (III).

1 g 10-Nitroperylene-3, 9-chinon wird in 70 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 6 Stunden im Ölbad bei 150° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Dichinon mit der zehnfachen Menge Wasser in dunkelbraunroten Flocken gefällt, genutscht und säurefrei gewaschen. Ausbeute 0·8 g. Alle Eigenschaften stimmen auf das erwartete Dichinon, auch die stets zu hoch gefundenen Wasserstoffwerte der Analyse. Es wird sechsmal aus Nitrobenzol umkristallisiert.

3·956 mg Substanz gaben 11·39 mg CO₂ und 1·22 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈O₄: C 76·90, H 2·60%.

Gef.: C 76·73, H 3·45%.

10 - Aminoperylen-3, 9 - chinon (V).

1·7 g Nitrochinon werden in einem Kolben in 300 cm³ einer 2·5%igen Natronlauge mit 5 g Natriumhydrosulfit verküpt und eine Stunde am Wasserbade belassen. Die tiefkirschrote Küpe wird dann gekühlt und kräftig geschüttelt, wobei sich das Aminochinon in tiefolivgrünen Flocken ausscheidet. Rohausbeute 1·6 g, welche aus 400 cm³ Nitrobenzol umkristallisiert werden: 1·25 g. Metallisch glänzende, tiefviolette Nadeln. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure in dicker Schicht kirschrot, in dünner grün mit stark roter Fluoreszenz. Ausfärbung auf Baumwolle olivgrün.

4·016 mg Substanz gaben 11·82 mg CO₂ und 1·43 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₂N: C 80·78, H 3·73%.

Gef.: C 80·27, H 3·98%.

10 - Aminoperylen-3, 9 - Hydrochinondibenzoat.

1·2 g eines Rohmononitrochinons werden in 250 cm³ 4%iger Natronlauge mit 6 g Natriumhydrosulfit verküpt und auf die übliche Weise benzoyliert. Das Benzoat fällt in braunen Flocken

aus. Rohausbeute 1 g. Zuerst wird mit 70 cm^3 eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (2:1) umkristallisiert, dann noch zehnmal mit 40 cm^3 desselben Gemisches. Feine orangebraune Nadeln von Schmelzpunkt $298\text{--}300^\circ$ (unter Zersetzung). Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett mit brauner Fluoreszenz. Nach Erwärmung tritt Verseifung und Übergang in die Lösungsfarbe des Monoaminochinons ein.

4.021 mg Substanz gaben 11.81 mg CO_2 und 1.27 mg H_2O

4.334 mg „ „ 12.78 mg CO_2 „ 1.49 mg H_2O

6.763 mg „ verbrauchten 1.53 cm^3 n/100 HCl

5.718 mg „ „ 1.36 cm^3 n/100 HCl.

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$: C 80.45, H 4.17, N 2.76%.

Gef.: C 80.10, 80.60; H 3.54, 3.85; N 2.79, 3.17%.

10-Azetylamino-perylen-3,9-chinon.

0.2 g Aminochinon werden in 40 cm^3 Nitrobenzol gelöst und nach Zusatz von 4 cm^3 Azetylchlorid einige Zeit gekocht. Der nach dem Erkalten sich absetzende Körper wird genutscht. Er ist in allen übrigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, kühlt violettrot und färbt Baumwolle braun an.

10-Benzoylamino-perylen-3,9-chinon.

0.3 g Aminochinon werden mit 6 cm^3 Benzoylchlorid einige Minuten gekocht. Die braune Lösung scheidet beim Erkalten das Benzoylderivat in braunen, stäbchenförmigen Kristallen aus. Ausbeute 0.3 g. Auch hier hatten die Kristallisationsversuche wenig Erfolg. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure in dicker Schicht rotviolett, in dünner blau, die Küpe ist violettrot, Baumwolle färbt in leuchtend orangebraunen Tönen an.

10-Benzoylamino-perylen-3,9-hydrochinon-dibenzoat.

1.1 g Benzoylaminochinon wird in 250 cm^3 4%iger Natronlauge mit 4.5 g Natriumhydrosulfit verküpt und auf gewöhnliche Art benzoyliert. Es scheiden sich braune Flocken aus. Ausbeute 0.8 g. Die Benzoylverbindung wird zuerst aus 20 cm^3 , dann 14, 13, 9, 8 cm^3 eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (1:2) umkristallisiert. Bei 270° Zersetzung ohne Schmelzpunkt. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rein blau, nach dem Er-

wärmen tritt Verseifung und Auftreten der Lösungsfarbe des Benzoylaminochinons ein.

10·973 mg Substanz verbrauchten 2·152 cm³ n/100 HCl.

Ber. für C₄₁H₂₅O₅N: N 2·29%.

Gef.: N 2·74%.

3, 10 - Diaminoperylen (VI).

Dieses wurde stets nach der besten Methode, als welche sich die Reduktion von Dinitroperylene mit Natriumhydrosulfid bewährte, dargestellt. Zur Reinigung eignet sich am besten ein gleicheiliges Gemisch von Nitrobenzol und Xylol, von dem 100 cm³ für 1 g Rohprodukt verwendet werden müssen. Ausbeute 0·7 g. Die reine Verbindung kristallisiert aus diesem Gemisch in großen Spießen mit grünem, metallischem Glanz. Die Angabe betreffs des Schmelzpunktes des 3, 10-Diaminoperylens in der XX. Mitteilung ist unrichtig, es schmilzt scharf bei 307° (unkorr.).

Oxydation des 3, 10 - Diaminoperylens.

a) Versuch zur Diazotierung des 3, 10-Diaminoperylens.

1 g feinst gepulvertes Diaminoperylen wird in einem Gemisch von 100 cm³ konzentrierter Salzsäure und 100 cm³ Eisessig suspendiert und dieses Gemenge über Nacht stehen gelassen. In die braungrün gefärbte Suspension läßt man eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser einfließen, wodurch die Farbe sofort in Blau, dann bald in Violett, schließlich in Weinrot umschlägt, die suspendierten Teilchen nehmen schwarzviolette Farbe an. Nach vierstündigem Stehen wird stark verdünnt, am Wasserbad erwärmt, wobei die rote Lösung braune Farbe annimmt und sich ein dunkler Körper am Boden absetzt. Ausbeute 1·2 g. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rotviolett, Küpe tiefrot, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

b) Mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein.

3 g 3, 10-Diaminoperylen werden in 300 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung am Wasserbade erwärmt und anteilweise 9 g fein gepulverter Braunstein zugesetzt. Dabei geht die Farbe der anfänglich grünen Lösung in Tiefrot über. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen und dadurch das neue Produkt in violettbraunen Flocken ausgefällt. Es wird genutscht, mit Wasser und verdünntem Ammoniak säurefrei gewaschen und getrocknet. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und küpt mit tiefroter Farbe.

c) Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung.

2 g feinst gepulvertes Diamin werden in 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und diese Lösung in 400 cm³ Wasser zur feinen Ausflockung gebracht. Dann werden 20 g Chromsäure zugefügt und am Wasserbad bei 60—75° 30 Minuten erwärmt. Hierauf wird in 1 l Wasser eingegossen, genutscht und mit Wasser und verdünntem Ammoniak säurefrei gewaschen. Ausbeute 1·5 g. Eigenschaften wie unter *a* und *b*.

10 - Amino perylen - 3,9 - hydrochinon - monimin - dibenzoat (VIII).

2 g Oxydationsrohprodukt von *a*, *b* oder *c* werden in 600 cm³ 4%iger Natronlauge mit 8 g Natriumhydrosulfit am Wasserbad verküpt und auf die übliche Weise benzooyliert. Das Benzoat fällt beim Schütteln sofort in braunen Flocken aus. Ausbeute 1·55 g. Es wird zuerst aus 450 cm³ eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (2 : 1), dann weiter fünfmal aus 45 cm³ Nitrobenzol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 330° umkristallisiert. Lange goldgelbe Nadelflitter. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei längerem Stehen oder Erwärmen über Blau, Violett in Rot mit roter Fluoreszenz übergeht.

4·160 mg	Substanz	gaben	12·32 mg	CO ₂	und	1·51 mg	H ₂ O
4·018 mg	„	„	11·85 mg	CO ₂	„	1·88 mg	H ₂ O
4·685 mg	„	„	13·85 mg	CO ₂	„	1·60 mg	H ₂ O
4·615 mg	„	„	13·58 mg	CO ₂	„	1·69 mg	H ₂ O
4·163 mg	„	„	12·33 mg	CO ₂	„	1·63 mg	H ₂ O
6·113 mg	„	„	0·327 cm ³	N (24°, 745 mm)			
8·797 mg	„	verbrauchten	3·39 cm ³	n/100 HCl			
8·309 mg	„	„	3·26 cm ³	n/100 HCl.			

Ber. für C₃₄H₂₂O₃N₂: C 80·61, H 4·38, N 5·53%.

Gef.: C 80·77, 80·62, 80·62, 80·25, 80·78; H 4·06, 5·25, 4·24, 4·10, 4·38; N 6·01, 5·39, 5·49%.

10 - Amino perylen - 3,9 - hydrochinon - monimin - dibrombenzoat.

4 g Rohoxydationsprodukt des 3,10-Diaminoperylens werden wie oben verküpt, gekühlt und zur Küpe eine Lösung von 5 g *p*-Brombenzoylchlorid in 30 cm³ Äther zugesetzt. Bei kräftigem Schütteln fällt das Brombenzoat rasch in braunen Flocken aus. Nach dem Nutschen wird in Wasser und Alkohol gewaschen und

bei 100° getrocknet. Rohausbeute 1 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 40, 25 und 15 cm³ Nitrobenzol wird zur Analyse gebracht. Beilsteinprobe positiv. Lösungsfarbe gleich dem Benzoat.

4·360 mg Substanz gaben 9·80 mg CO₂ und 1·04 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₂₀O₃N₂Br₂: C 61·45, H 3·03%.

Gef.: C 61·34, H 2·67%.

10 - A m i n o p e r y l e n - 3, 9 - c h i n o n m o n i m i n (VII).

1·2 g Dibenzoat des Chinonimins werden in 150 cm³ Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Farbe der Lösung geht langsam von Grün über Blau, Violett in Rot mit roter Fluoreszenz über. Dann wird in Wasser eingegossen, wobei das nun verseifte Produkt in dunkelrotbraunen Flocken ausfällt. Es wird genutscht, mit Wasser und verdünntem Ammoniak säurefrei gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0·8 g. Das Produkt ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich und daher nicht analysenrein darzustellen. Es küpt mit permanganatroter Farbe, zieht auf Baumwolle rotviolett auf und wird beim Verhängen an der Luft braun.

10 - B e n z o y l a m i n o p e r y l e n - 3, 9 - c h i n o n m o n i m i n.

1 g Oxydationsrohprodukt des 3,10-Diaminoperylens wird in einem Gemisch von 10 cm³ Nitrobenzol und 10 cm³ Benzolchlorid gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Xylol verdünnt, genutscht, mit Xylol und Alkohol gewaschen. Ausbeute 1·1 g. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure violett mit roter Fluoreszenz, Küpe rotviolett.

10 - B e n z o y l a m i n o p e r y l e n - 3, 9 - h y d r o c h i n o n - m o n i m i n - d i b e n z o a t.

1·1 g obigen Produktes werden am Wasserbad in 260 cm³ 4%iger Natronlauge mit 4·4 g Natriumhydrosulfit verküpt und auf die übliche Weise benzoyleiert. Ausbeute 0·3 g. Es wird einmal aus 50 cm³ eines Gemisches von Nitrobenzol und Xylol (1 : 1) umkristallisiert, woraus es in feinen gelbbraunen Nadeln kristallisiert. Schmelzpunkt 315°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure blaugrün, durch Verseifung allmählicher Übergang in Blau, schließlich Violett mit roter Fluoreszenz.

Behandlung des 3,10-Diaminoperylens mit Oleum.

1 g 3-10-Diamin wird in 80 g konzentrierter Schwefelsäure von 25% Schwefeltrioxydgehalt gelöst und zwei Stunden am Wasserbad erwärmt. Die anfänglich karminrote Farbe geht bald unter Schwefeldioxydentwicklung in Rotviolett, in dünner Schicht Grünblau über. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen, wobei die Sulfosäure in grünblauen Flocken gefällt wird. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Natronlauge und Ammoniak mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz löslich und küpt braunrot mit gelbgrüner Fluoreszenz. Wolle wird aus schwach ammoniakalischer Küpe in sattbraunen Tönen angefärbt.

9·462 mg Substanz gaben 6·450 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_4N_2S$: S 8·52%.

Gef.: S 9·36%.

Versuche zum Abbau des 10-Nitroperylene- 3,9-chinons.

a) Wenn man das 3,10-Dinitroperylene mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure oxydiert und die Reaktion statt vier- einhalb Stunden nur zwei Stunden laufen läßt, hinterbleibt ein Endprodukt in einer Ausbeute von 3·2 g, das sich von anderer Zusammensetzung erweist. Aus diesem läßt sich mit Natronlauge eine Säure herauslösen. Sie wird mehrfach mit Ammoniak und Salzsäure umgefällt und stellt ein dunkelbraunes Pulver dar. Ausbeute 0·7 g. Eine Kristallisation gelingt nicht. Bei dem Versuch zu sublimieren, werden unter starkem Blähen nitrose Gase abgespalten. Auch die Zinkstaubdestillation unter vermindertem Druck in Wasserstoffatmosphäre liefert kein Sublimat. Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe und olivbrauner Fluoreszenz, in Natronlauge und Ammoniak mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz, mit Natriumhydrosulfit und Lauge liefert sie eine tief kirschrote Küpe. Es handelt sich hier vermutlich um die 2-Nitro-anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (IV).

b) Dieselbe Säure erhält man in allerdings sehr schlechter Ausbeute, wenn man reines 10-Nitro-3,9-chinon mit konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein am Wasserbad der Oxydation unterwirft. 1·2 g Nitrochinon werden in 48 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst, anteilweise 8 g feinst gepulverter Braun-

stein zugefügt und 75 Minuten am Wasserbad erwärmt. Die Lösungsfarbe geht von Kirschrot mit schwach roter Fluoreszenz langsam in Braun mit brauner Fluoreszenz über. Es wird mit Wasser gefällt und aus dem genutzten Produkt mit Lauge die Säure herausgelöst.

c) In der Hoffnung, Abbauprodukte, vielleicht direkt kristallisiert zu erhalten, wurden noch folgende Versuche gemacht: 0.5 g feinst gepulvertes 10-Nitro- bzw. 10-Aminoperylen-3, 9-chinon wurden in 150 cm^3 Chlorkalklösung (bereitet nach Th. ZINKE, Ber. D. ch. G. 25 [1892], S. 405) suspendiert und drei Tage geschüttelt. Die Ausgangsstoffe werden unverändert zurückgewonnen.

Die Mikroanalysen wurden im Institut für pharmazeutische Chemie von Herrn Dr. FRITZ STIMLER durchgeführt.