

**193. Alois Zinke, Ulrike Noculak, Roman Skrabal und
Herbert Troger: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate
(LI. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 30. September 1940.)

Das Perylen ist im Charakter dem Naphthalin ähnlich, dies zeigt sich auch im Verhalten gegen Halogene. Chlor wird bei tieferer Temperatur von Perylen addiert, bei höherer Temperatur entstehen aber in Nitrobenzol-Lösung in Abwesenheit eines Halogenüberträgers je nach den Versuchsbedingungen 3.9- und 3.10-Dichlor-perylen, 3.4.9.10-Tetrachlor-perylen und ein Hexachlorperylen¹⁾.

Bei der Bromierung unter analogen Bedingungen wurden bisher nur zwei Disubstitutionsprodukte erhalten, das 3.9- und das 3.10-Dibromperylene²⁾, höher substituierte Bromperylene sind noch nicht bekannt. Die Bromierung verläuft unter Auftreten dunkelfarbiger Zwischenstufen³⁾, auf die wir in einer späteren Mitteilung noch einmal zurückkommen werden. Für die Kenntnis des Bromierungsverlaufes scheinen uns höher substituierte Bromperylene von Interesse zu sein. Wir prüften deshalb, ob durch Abänderung der Bedingungen eine höhere Bromierung erreichbar ist.

Diese Versuche ergaben, daß sich bei der Bromierung des Perylens in siedendem Benzol in Gegenwart geringer Mengen Jod leicht Tetrabromperylene bilden. Durch Umkristallisieren des beim Erkalten sich abscheidenden Reaktionsproduktes erhält man ein bei 310° schmelzendes, in braungelben Nadeln krystallisierendes Tetrabromperylen. Es ist in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen mit tiefgrüner Farbe löslich.

Eine zweite Tetrabromverbindung scheidet sich nach Einengen der Benzolmutterlauge als hellgelbe körnige Masse ab. Dieses Produkt läßt sich auch durch häufiges, abwechselndes Unikristallisieren aus Toluol und Nitrobenzol nicht rein erhalten. Der Schmelzpunkt bleibt unscharf und liegt bei etwa 198—203°. Die Lösungsfarbe in warmer konz. Schwefelsäure ist rein blau, durch stärkeres Erhitzen schlägt sie über Rotviolett in Schmutzigrot um. Die Analysenwerte dieser tiefer schmelzenden Bromverbindung stimmen zwar mit den für ein Tetrabromperylen berechneten gut überein, es ist aber fraglich, ob dies vorliegende Produkt eine einheitliche Verbindung oder ein Gemisch isomerer Tetrabromperylene ist.

Die Bildung der Tetrabromperylene bei der energischen Bromierung des Perylens erfolgt jedenfalls über die bekannten Dibromperylene als Zwischenstufen. Wir versuchten, auch aus diesen die Tetrabromperylene zu erhalten.

3.9-Dibrom-perylen nimmt in einer Bromdampfatmosphäre etwa 1 1/2 Mol. Brom unter Bildung eines tieferfarbigen Produktes⁴⁾ auf, das beim Erhitzen auf etwa 140° das aufgenommene Brom unter Rückbildung des Dibromperylens wieder verliert. Tetrabromperylene bilden sich aber aus den beiden

¹⁾ A. Zinke, K. Funke u. H. Ipvacic, Monatsh. Chem. 48, 741 [1927]; A. Zinke, A. Pongratz u. K. Funke, B. 58, 330 [1925].

²⁾ A. Zinke u. Mitarb., B. 58, 323 [1925]; 59, 577 [1926].

³⁾ K. Brass u. E. Clar, B. 65, 1660 [1932]; 69, 1977 [1936]; 72, 604 [1939]; A. Zinke u. A. Pongratz, B. 69, 1591 [1936]; 70, 214 [1937].

⁴⁾ A. Zinke u. A. Pongratz, B. 70, 214 [1937].

Dibromperylene bei der Bromierung in siedender Benzol-Lösung unter Zusatz geringer Mengen Jod. Aus dem 3,9-Dibrom-perylen entstehen das oben beschriebene Tetrabromperylene mit dem Schmp. 310° und ein zweites, das sich zwar in warmer konz. Schwefelsäure mit der gleichen reinblauen Farbe löst, wie das oben beschriebene tieferschmelzende Tetrabromperylene, das aber nach häufigem abwechselnden Umkristallisieren aus Toluol und Nitrobenzol bei 250—251° schmilzt.

Das 3,10-Dibrom-perylen³⁾ gibt bei der weiteren Bromierung nur ein Tetrabromperylene, das nach mehrmaligem abwechselnden Umkristallisieren aus Toluol und Nitrobenzol einen konstanten Schmelzpunkt von 265° aufweist (Sintern ab 254°). Auch die Lösungsfarbe dieses Tetrabromperylene in warmer konz. Schwefelsäure ist rein blau. Ob die in Schwefelsäure blaulöslichen Tetrabromperylene isomere Verbindungen sind, konnten wir noch nicht entscheiden. Es ist möglich, daß es sich um identische Produkte handelt, die aber bei den verschiedenen Darstellungen nicht in gleicher Reinheit gewonnen werden können.

Die Tatsache, daß sich die Tetrabromperylene auch bei der Bromierung der Dibromperylene bilden, beweist, daß ein Teil ihrer Bromatome an den *peri*-Stellen sitzen.

Beim Tetrachlorperylene ließ sich die Stellung der Chloratome durch Überführen in das Perylen-3,4,9,10-dichinon festlegen⁵⁾. Wir hofften, auf analogem Wege auch die Stellung der Bromatome in den Tetrabromverbindungen ermitteln zu können. Unsere Erwartungen erfüllten sich aber nicht. Heiße konz. Schwefelsäure wirkt zwar auch auf die Tetrabromperylene unter Bildung von Chinonen ein. Die erhaltenen verküpfbaren Produkte sind aber alkalilöslich und nicht krystallisierbar.

Aus dem höher schmelzenden Tetrabromperylene konnte zwar durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 90° auch ein in wäßriger Lauge unlösliches, aus Nitrobenzol krystallisierbares Produkt gewonnen werden. Es war mit weinroter Farbe verküpfbar, enthielt aber noch Brom. Die Zusammensetzung entsprach ungefähr einem Dibromperylene-chinon.

Das Ergebnis dieser Versuche läßt demnach keinen Schluß auf die Stellung der Bromatome in den Tetrabromperylene zu, es deutet aber darauf hin, daß nicht alle Bromatome an den *peri*-Stellen sitzen.

Dieser Befund steht im Einklang mit der Feststellung, daß sich aus dem 3,9-Dibrom-perylen zwei Tetrabromperylene bilden, das 3,10-Dibromperylene aber nur ein Tetrabromperylene gibt. Dieser Reaktionsverlauf ist nur erklärlich durch die Annahme, daß der weitere Eintritt von Bromatomen in die Dibromperylene nicht ausschließlich an den *peri*-Stellen erfolgt.

Da demnach der Versuch, durch Überführung der Tetrabromperylene in Chinone die Stellung der Bromatome zu ermitteln, zu keinem einwandfreien Ergebnis führte, schlugen wir zur Lösung dieser Frage noch folgenden Weg ein: Perylen reagiert in siedender Nitrobenzol-Lösung mit Maleinsäure-anhydrid unter Bildung eines 1,12-Benz-perylen-*Bz*-1, *Bz*-2-dicarbon-säureanhydrides⁶⁾ (I). Es ist anzunehmen, daß bei Derivaten des Perylens, bei denen die entsprechenden Stellen des Kernes durch Substituenten besetzt

⁵⁾ A. Zinke u. Mitarb., Monatsh. Chem. 52, 13 [1929].

⁶⁾ E. Clar, B. 65, 856 [1932].

sind, diese Reaktion ausbleibt. Wie wir feststellen konnten, reagieren die beiden Tetrabromperylene mit Maleinsäureanhydrid nicht.

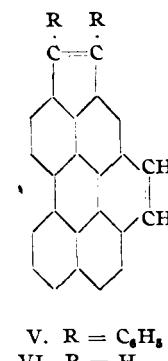
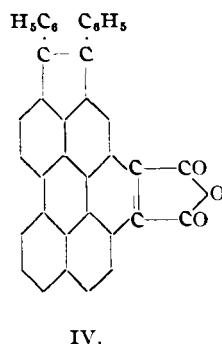
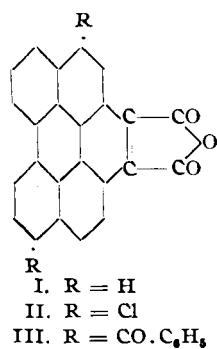
Kontrollversuche mit 3.4.9.10-Tetrachlor-perylen und dem entsprechenden Tetranitroperylen zeigen aber, daß auch aus dem Ausbleiben der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid auf die Stellung der Bromatome nicht geschlossen werden kann, denn auch diese Verbindungen geben kein Maleinsäureanhydrid-Kondensationsprodukt, obwohl ihre 1.12-Stellen frei sind. Daß die Kondensation mit Maleinsäureanhydrid nicht etwa durch Substituenten überhaupt verhindert wird, zeigen Versuche, die wir mit folgenden Verbindungen ausführten: 3.9-Dichlor-perylen, 3.9-Dibenzoyl-perylen, 3.9.?-Tribenzoyl-perylen und 1.2-Diphenyl-ace-perylen (Diphenyl-3.4-cyclopenteno-perylen). Diese Verbindungen reagieren in Nitrobenzol-Lösung glatt mit Maleinsäureanhydrid und liefern schön krystallisierende Kondensationsprodukte (II, III, IV). Dies ist ein Beweis, daß die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid an den Stellen 1.12 erfolgt, denn in fast allen angeführten Verbindungen sind die *peri*-Stellen, an denen auch die Angliederung statthaben könnte, durch Substituenten zum Teil besetzt.

Die Decarboxylierung des 1.12-Benz-perylen-*Bz*-1, *Bz*-2-dicarbonsäureanhydrides (I) führt zum 1.12-Benz-perylen⁶). Wir haben analoge Versuche mit einigen der von uns gewonnenen Maleinsäureanhydrid-Kondensationsprodukte ausgeführt. Die Verbindung (III) aus 3.9-Dibenzoyl-perylen sollte zum 1.12-Benz-3.9-dibenzoyl-perylen führen, das in der Aluminiumchlorid-Backschmelze einen dem Isoviolanthron ähnlich gebauten Farbstoff geben müßte. Die Decarboxylierung verläuft aber unter gleichzeitiger Abspaltung der beiden Benzoylgruppen und ergibt 1.12-Benz-perylen.

Die Aluminiumchlorid-Backschmelze des Maleinsäureanhydrid-3.9-Dibenzoyl-perylen-Kondensationsproduktes (III) lieferte wechselnde Ergebnisse. Bei einigen Verbackungen wurde in geringer Menge ein Farbstoff als dunkelrotes Pulver erhalten, der aus stahlblauer Küpe Baumwolle in violetttöchig roten Tönen färbt. Die Lösung des Farbstoffes in konz. Schwefelsäure ist grün, sie fluoresciert rot.

Versuche, diesen Farbstoff aus Isoviolanthron bzw. Violanthron aufzubauen, brachten kein Ergebnis, diese Verbindungen reagieren mit Maleinsäureanhydrid nicht.

Die Decarboxylierung des 4.5-Benz-1.2-diphenyl-ace-perylen-*Bz*-1, *Bz*-2-dicarbonsäureanhydrides (IV) ergibt einen in roten Plättchen krystallisierenden



Kohlenwasserstoff, dessen Analysen auf das erwartete Diphenyl-acen-benzperylene (V) stimmen. Ob aber diese Verbindung die beiden Phenylgruppen noch enthält, ist im Hinblick auf das Ergebnis der oben angeführten Decarboxylierung des 3.9-Dibenzoyl-1.12-benzperylene-*Bz-1, Bz-2*-dicarbonsäureanhydrides (III) fraglich. Die Analysen bringen keine Entscheidung, da die Werte des Kohlenwasserstoffes ohne Phenylgruppen (VI) sich von denen des phenylierten Produktes (V) kaum unterscheiden.

Bei der Kondensation des 3.4-Dibenzoyl-perylens mit Maleinsäure-anhydrid konnte bei einigen Versuchen auch ein laugenlösliches, nicht anhydrisierbares Produkt erhalten werden, dessen Analysen auf eine 3.4-Dibenzoyl-benzperylene-dicarbonsäure stimmten. Über diese Verbindung wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Die Arbeit wurde z. Tl. mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Tetrabromperylene.

a) Aus Perylen: In eine siedende, mit geringen Mengen Jod versetzte Lösung von 2 g Perylen in 100 g Benzol läßt man im Laufe 1 Stde. eine Lösung von 6 g Brom in 40 g Benzol zutropfen. Zur Beendigung der Bromierung hält man bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung im Sieden (4—6 Stdn.), läßt dann erkalten und entfernt den gelösten Bromwasserstoff durch Einblasen eines Luftstromes. Das Bromierungsprodukt scheidet sich in braunen Nadeln ab. Man krystallisiert aus der 15—25-fachen Menge siedendem Nitrobenzol um. Das höherschmelzende Tetrabromperylene scheidet sich nach dem Erkalten der Nitrobenzol-Lösung in braungelben Nadeln ab, nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmelzen sie konstant bei 310°.

Dieses Tetrabromperylene löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen tiefesiedenden Lösungsmitteln wenig löslich, im siedenden Nitrobenzol leicht löslich.

3.990 mg Sbst.: 6.24 mg CO₂, 0.67 mg H₂O. — 4.044 mg Sbst.: 5.33 mg AgBr.
 $C_{20}H_8Br_4$. Ber. C 42.27, H 1.42, Br 56.31. Gef. C 42.65, H 1.88, Br 56.08.

Das tieferschmelzende Tetrabromperylene gewinnt man durch Einengen der Benzol-Mutterlauge auf etwa 1/5. Das Rohprodukt ist eine gelbe körnige Masse. Zur Reinigung krystallisiert man abwechselnd aus der 10-fachen Menge Toluol und der 10-fachen Menge Nitrobenzol um.

Gelbe, in kugligen Aggregaten krystallisierende Masse. Der Schmelzpunkt ist unscharf, er liegt bei 198—203°. Die Substanz ist in den tiefesiedenden Lösungsmitteln ziemlich löslich, in siedendem Toluol und Nitrobenzol leicht löslich. In warmer konz. Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe, beim stärkeren Erwärmen wird die Lösung über Violett schmutzigrot.

3.499 mg Sbst.: 5.45 mg CO₂, 0.52 mg H₂O. — 4.099 mg Sbst.: 5.47 mg AgBr.
 $C_{20}H_8Br_4$. Ber. C 42.27, H 1.42, Br 56.31. Gef. C 42.48, H 1.66, Br 56.79.

b) Aus 3.9-Dibrom-perylene: Man erhitzt 0.4 g feingepulvertes 3.9-Dibrom-perylene in 25 g Benzol zum Sieden, setzt eine geringe Menge Jod zu und läßt zur siedenden Lösung eine Lösung von 0.8 g Brom in 8 g Benzol im Laufe 1 Stde. zutropfen. Nach 5-stdg. Sieden läßt man erkalten, entfernt den gelösten Bromwasserstoff durch Durchsaugen eines Luftstromes

und krystallisiert das in Nadeln abgeschiedene Bromierungsprodukt aus der 25-fachen Menge siedenden Nitrobenzols um. Braungelbe Nadeln, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der unter a) beschriebenen Substanz liegen bei 310°.

Durch Einengen der Benzolmutterlauge auf ungefähr $\frac{1}{5}$ schied sich ein zweites Tetrabromperylen als gelbe körnige Masse ab. Die Reinigung erfolgte durch abwechselndes Umkristallisieren aus den 10-fachen Mengen siedenden Toluols und Nitrobenzols.

Gelbe, plättige Krystalle, Schmp. 250—251°, Lösungsfarbe in heißer konz. Schwefelsäure: blau; beim Erhitzen schlägt die Farbe über Violett in Weinrot um.

2.853 mg Sbst.: 4.38 mg CO₂, 0.48 mg H₂O.

C₂₀H₈Br₄. Ber. C 42.27, H 1.42. Gef. C 41.87, H 1.88.

c) Aus 3.10-Dibrom-perylen: Reaktionsansatz und Aufarbeitung wie unter b) beschrieben. Aus der Reaktionsflüssigkeit fällt erst beim Einengen auf etwa $\frac{1}{5}$ eine gelbe körnige Masse. Man reinigt durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol und Nitrobenzol.

Gelbe, plättige Krystalle, Schmp. 265° (Sintern ab 254°). Die Lösungsfarbe in warmer konz. Schwefelsäure ist blau, sie schlägt beim Erhitzen über Violett in Weinrot um, dünne Schichten zeigen grüne Farbe.

3.329 mg Sbst.: 5.13 mg CO₂, 0.51 mg H₂O.

C₂₀H₈Br₄. Ber. C 42.27, H 1.42. Gef. C 42.03, H 1.71.

Chinon aus dem höherschmelzenden Tetrabromperylen.

Man erwärmt 0.4 g Tetrabromperylen, gelöst in 40 g konz. Schwefelsäure, unter Durchleiten von Kohlendioxyd 2 Stdn. auf 90°. Eine Änderung der Lösungsfarbe tritt nicht ein. Man scheidet durch Eingießen in 250 ccm Wasser ab und filtriert die flockige Fällung nach dem Aufkochen. Das in wässriger Lauge unlösliche Reaktionsprodukt krystallisiert man aus der etwa 25-fachen Menge Nitrobenzol um und erhält es in rotbrauen, unscharf ausgebildeten, plättigen Krystallen. Die Küpe ist weinrot.

3.945 mg Sbst.: 8.06 mg CO₂, 0.75 mg H₂O. — 4.048 mg Sbst.: 3.29 mg AgBr. C₂₀H₈O₂Br₂. Ber. C 54.56, H 1.83, Br 36.33. Gef. C 55.72, H 2.13, Br 34.58.

Verbindung II aus 3.9-Dichlor-perylen.

Man erhitzt 0.5 g 3.9-Dichlor-perylen, 1 g Maleinsäureanhydrid in 4 ccm Nitrobenzol 2 Stdn. zum Sieden und reinigt das beim Erkalten auskrystallisierende Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol.

Rote, plättige Krystallchen, in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, auf Zusatz von Spuren konz. Salpetersäure violett löslich.

3.917 mg Sbst.: 10.00 mg CO₂, 0.79 mg H₂O. — 4.239 mg Sbst.: 2.95 mg Cl.

C₂₄H₈O₃Cl₂. Ber. C 69.40, H 1.94, Cl 17.09. Gef. C 69.62, H 2.26, Cl 17.22.

Verbindung III aus 3.9-Dibenzoyl-perylen.

Man erhitzt 0.5 g 3.9-Dibenzoyl-perylen, 1.5 g Maleinsäureanhydrid in 15 ccm Nitrobenzol $1\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden. Schon in der Siedehitze beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes in dunkelroten Krystallen. Man filtriert nach dem Erkalten, zieht das Rohprodukt zur Entfernung unveränderten Ausgangsmateriales einige Male mit siedendem Xylool aus und reinigt durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol.

Dunkelbraunrote, lanzettförmige Krystalle, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

4.071, 3.879 mg Sbst.: 12.20, 11.65 mg CO₂, 1.24, 1.26 mg H₂O.

C₃₈H₁₈O₆. Ber. C 82.29, H 3.27. Gef. C 81.74, 81.91, H 3.41, 3.64.

Aluminiumchlorid-Backschmelze: Eine feingepulverte Mischung von 0.05 g der Verbindung III und von 0.3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde unter Feuchtigkeitsabschluß im Ölbad allmählich auf 170—180° erhitzt. Erhitzungsdauer 5 Stunden. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt ist ein dunkelrotes Pulver, das in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und roter Fluorescenz löslich ist. Die Küpe ist stahlblau, die Ausfärbung auf Baumwolle nach dem Verhängen violettblauig rot.

Decarboxylierung der Verbindung III: Man erhitzt eine Mischung der Verbindung III mit Natronkalk im Stickstoffstrom im Rohr und destilliert dann das entstehende Reaktionsprodukt im Vak. ab und kristallisiert das Sublimat aus Xylol um. Gelbe Plättchen, mit den Eigenschaften des 1.12-Benz-perylens⁷⁾, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit 1.12-Benz-perylen liegen bei 272°.

Verbindung aus Tribenzoyl-perylen und Maleinsäureanhydrid. (Tribenzoyl-1.12-benz-perylen-Bz-1,Bz-2-dicarbonsäureanhydrid.)

Man erhitzt eine Mischung von 0.3 g Tribenzoyl-perylen⁸⁾ und 0.6 g Maleinsäureanhydrid in 4 ccm Nitrobenzol 1½ Stdn. zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wird durch Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt.

Dunkelrote, lanzettförmige Krystalle, in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe löslich.

4.003 mg Sbst.: 12.02 mg CO₂, 1.29 mg H₂O.

C₄₅H₂₂O₆. Ber. C 82.04, H 3.37. Gef. C 81.89, H 3.61.

Verbindung IV aus 1.2-Diphenyl-ace-perylen⁹⁾.

Die Verbindung bildet sich bei 1½-stdg. Kochen von 0.5 g Diphenyl-ace-perylen und 1 g Maleinsäureanhydrid in 10 ccm Nitrobenzol.

Das mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisierte Produkt bildet gelbbraune Nadeln, die in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe löslich sind.

3.687 3.926 mg Sbst.: 11.86, 12.59 mg CO₂, 1.20, 1.30 mg H₂O.

C₃₈H₁₈O₃. Ber. C 87.33, H 3.48. Gef. C 87.73, 87.46, H 3.64, 3.70.

Verbindung V oder VI durch Decarboxylierung von IV.

Man erhitzt eine Mischung von 1 g der Verbindung IV mit 8 g Natronkalk im Schiffchen im Verbrennungsrohr unter Durchleiten eines Stickstoffstromes bis das Gemisch rotbraune Farbe angenommen hat und sublimiert dann das Reaktionsprodukt unter Anlegen eines Vakuums. Das Sublimat bildet rote Kräställchen, man reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Xylol.

Rotbraune, plättige Krystalle, Schmp. 279°, die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

3.927 mg Sbst.: 13.81 mg CO₂, 1.61 mg H₂O.

C₂₄H₁₆(C₆H₅)₂. Ber. C 95.55, H 4.45.

C₂₄H₁₂. Ber. C 95.97, H 4.03. Gef. C 95.90, H 4.59.

⁷⁾ E. Clar, B. 65, 857 [1932].

⁸⁾ A. Zinke u. E. Gesell, Monatsh. Chem. 67, 187 [1936].

⁹⁾ A. Zinke u. O. Benndorf, Monatsh. Chem. 56, 153 [1930].