

Lösung) wird kurze Zeit kräftig geschüttelt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt verreibt man mit Methylalkohol und krystallisiert es aus dem gleichen Mittel um.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 64—65°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

0.1412 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃. Ber. C 76.2, H 4.8.

Gef. » 76.4, » 5.1.

Durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Alkali wird der Ester in das 4-Methylcumaranon zurückverwandelt.

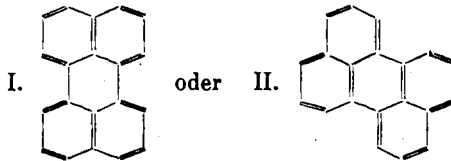
Greifswald, Chemisches Institut.

348. R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck:
Perylen, ein hoch kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff C₂₀H₁₂.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

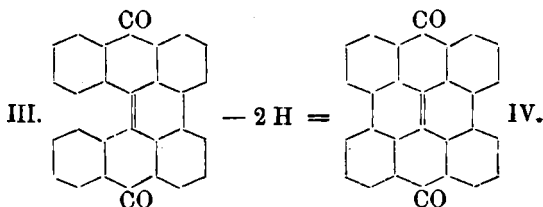
(Eingegangen am 2. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Betrachtungen, deren Darlegung an dieser Stelle zu weit führen würde, haben in uns den Wunsch entstehen lassen, den bis dahin unbekanntem Kohlenwasserstoff

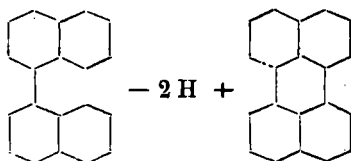


von der Zusammensetzung C₂₀H₁₂ in die Hand zu bekommen. Je nachdem man die erste oder die zweite Art der Formulierung, wobei wir uns aus Zweckmäßigkeitsgründen der Kekulé'schen alternierenden Doppelbindungen bedienen, ins Auge faßt, stellt sich derselbe dar als Abkömmling des Naphthalins (I) oder des Dihydroanthracens (II), und es lag von vornherein kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß man diese beiden Stammkörper mit Erfolg zum Ausgangspunkt der Synthese werde machen können. Wenn wir im Folgenden das Naphthalin zu diesem Zwecke verwendet haben, so geschah es in der Überlegung, daß wir auf diesem Wege am raschesten zum Ziele gelangen würden.

Scholl und Mansfeld ¹⁾ haben vor kurzem mitgeteilt, daß *meso*-Benzdianthron (III) beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140—145° unter Verlust zweier Wasserstoffatome glatt in *meso*-Naphthodianthron verwandelt wird (IV):



Der Gedanke lag nahe, mittels dieses Reaktionsverfahrens vom 1.1'-Dinaphthyl zu dem gesuchten Kohlenwasserstoff zu gelangen:



In der Tat ist es uns unschwer gelungen, durch Erhitzen von 1.1'-Dinaphthyl mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 140° diesen Gedanken zu verwirklichen.

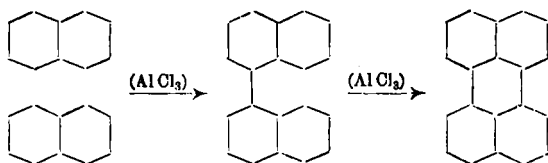
Dieser Erfolg bedeutete zunächst, daß die 8.8'-Stellungen des 1.1'-Dinaphthyls von Aluminiumchlorid angegriffen werden; aber man durfte daraus im allgemeinen den Schluß ziehen, daß auch die α -Stellungen im Naphthalin selbst der Einwirkung des Aluminiumchlorids zugänglich sein möchten, wie es ja auch gegenüber Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid der Fall ist ²⁾. Diese Annahme konnte durch die bekannte Tatsache, daß unter den Einwirkungsprodukten von Aluminiumchlorid auf Naphthalin bisher nur das 2.2'-Dinaphthyl aufgefunden worden ist ³⁾, nicht beeinträchtigt werden. Wir haben also den Versuch gemacht, Naphthalin durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid direkt in den neuen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{12}$ zu verwandeln. Wirklich erhielten wir auch ein mit dem aus 1.1'-

¹⁾ Diese Berichte **43**, 1737 [1910].

²⁾ Smith, diese Berichte **10**, 1272, 1603 [1877]; Journ. Chem. Soc. **35**, 225.

³⁾ Roux, Ann. chim. phys. [6] **12**, 294, 306 [1887]; Wegscheider, diese Berichte **23**, 3200 [1890]; Homer, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 66, 600; **1908**, II, 878.

Dinaphthyl gewonnenen identisches Produkt, so daß also nun die Reaktionsfolge

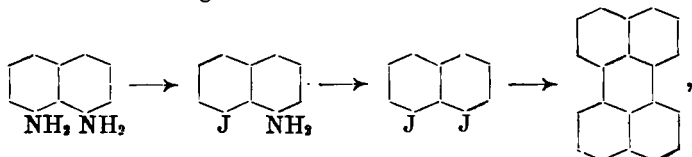


verwirklicht ist.

Es fehlte nun freilich noch der bündige Beweis, daß die zweite Bindung zwischen den beiden Naphthalinkernen sich in *peri*-Stellung zur ersten befindet.

Zum Zwecke dieses Beweises haben wir den neuen Kohlenwasserstoff auf einem dritten völlig eindeutigen Wege hergestellt. Wir gingen dazu aus vom *peri*-Naphthylendiamin, das uns im Zustande großer Reinheit seitens der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde. Das *peri*-Naphthylendiamin verwandelten wir über das bekannte Azimid in *peri*-Jodnaphthylamin und weiter in *peri*-Dijodnaphthylamin. Als wir dieses mit Kupferpulver nach dem Ullmannschen Verfahren erhitzen, erhielten wir wiederum denselben Kohlenwasserstoff wie aus 1.1'-Dinaphthyl und Naphthalin.

Durch diesen Weg:



ist zugleich die Konstitution des Kohlenwasserstoffes eindeutig bestimmt. Danach könnte es nunmehr bezeichnet werden als *peri*-Dinaphthylen. Zur Vereinfachung der Bezeichnung von Derivaten haben wir diesen Namen zusammengezogen und nennen den Kohlenwasserstoff Perylen.

Perylen bildet in reinem Zustande glänzende gelbe (durch Sublimation) oder bronzefarbene (aus Lösungsmitteln) Krystallblätter vom Schmp. 264—265°. Es bildet gelbe bis rotgelbe Lösungen von außerordentlich schöner blauer Fluorescenz.

1. Perylen aus 1.1'-Dinaphthyl.

10 g 1.1'-Dinaphthyl¹⁾ und 40 g Aluminiumchlorid werden innig mit einander verrieben und das Gemenge in einem mit Chlorcalcium-

¹⁾ Nach F. Ullmann und Bielecki, diese Berichte 34, 2184 [1901].

rohr versehenen Kolben 1 Std. auf 140° erhitzt. Man zersetzt vorsichtig mit Wasser und kocht die braune pulverige Masse mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus. Nach dem Trocknen bei 110° wird der Rückstand mittels eines kleinen Lufttrockenkastens im Kohlen säurestrom in einem Verbrennungsrohr aus einem Schiffchen sublimiert, wobei das Perylen bei etwa 350—400° in glänzenden gelben Blättern übergeht. Im Schiffchen bleibt ein dunkler spröder Rückstand, aus dem nichts Brauchbares gewonnen werden konnte. Das Sublimat wird in heißem Benzol gelöst; aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten das Perylen in schönen bronzeglänzenden Blättern, die man zur völligen Reinigung noch aus Eisessig, der auch in der Siedehitze schwer löst, umkristallisiert. Ausbeute 1.5 g. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1301 g Sbst.: 0.4538 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1182 g Sbst.: 17.80 g Naphthalin; Erniedrigung 0.185°.

C₂₀H₁₂. Ber. C 95.20, H 4.80.

Gef. • 95.13, • 5.11.

Mol.-Gew. Ber. 252.1. Gef. 251.2 (K = 70.0).

Der Schmelzpunkt des Perylens liegt bei 264—265°, doch wird er nur bei raschem Erhitzen einigermaßen scharf gefunden; bei langsamem Erhitzen ist der Eintritt des Schmelzens infolge Dunkelfärbung der Substanz und beginnenden Sublimierens nicht gut zu beobachten. Perylen löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Äther, Alkohol und Aceton, und ist unlöslich in Ligroin. Die Lösungen sind in verdünntem Zustande gelb, in konzentrierterem rotgelb gefärbt und zeigen namentlich in starker Verdünnung eine außerordentlich schöne blaue Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam mit tief rotvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Perylen in gelben Flocken unverändert wieder aus.

2. Perylen aus Naphthalin.

20 g Naphthalin und 80 g käufliches wasserfreies Aluminiumchlorid werden innig verrieben und in einem Kolben mit Chlorcalciumrohr langsam auf 180° erhitzt, dann eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Man zersetzt vorsichtig mit Wasser, kocht mit verdünnter Salzsäure aus und erhitzt den getrockneten Rückstand in einer Hartglasretorte mit kleiner Flamme vorsichtig so lange, bis die geschmolzene Masse 300° zeigt und die unter starkem Schäumen verlaufende Enwicklung von Dämpfen leichter flüchtiger Bestandteile vorüber ist. Hierauf erhitzt man mit der vollen entleuchteten Flamme bis zum Erweichen des Glases, wobei das Perylen als rotes zähes Öl

übergeht, das nach einiger Zeit krystallinisch zu erstarren beginnt. In der Retorte bleibt nur mehr Kohle zurück. Man löst das Destillat in heißem Benzol und erhält beim Erkalten gelbe glänzende Blättchen, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig völlig gereinigt werden. Ausbeute etwa 0.2 g. Die schlechte Ausbeute erklärt sich einerseits durch die Bildung von Nebenprodukten¹⁾, andererseits durch die Zersetzung des gebildeten Perylens bei der hohen, weit oberhalb 400° liegenden Destillationstemperatur. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0.1478 g Subst.: 0.5152 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

C₂₀H₁₂. Ber. C 95.20, H 4.80.

Gef. » 95.07, » 5.09.

Schmelzpunkt und Eigenschaften zeigen völlige Übereinstimmung mit dem aus 1.1'-Dinaphthyl erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Trotz der schlechten Ausbeute dürfte das genannte Verfahren wegen seiner Bequemlichkeit und Billigkeit zur raschen Darstellung kleiner Mengen Perylens zu empfehlen sein.

3. Perylen aus 1.8-Dijodnaphthalin.

1.8-Jodnaphthylamin.

Das 1.8-Jodnaphthylamin haben wir aus 1.8-Naphthylendiamin über das Azimid von Aguiar²⁾ gewonnen und wandten zur Darstellung des letzteren eine Sondervorschrift an, die uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde.

15 g 1.8-Naphthylendiamin werden mit 18 g konzentrierter Salzsäure und 200 g Wasser bis zur Lösung erwärmt und in 1400 g Wasser eingegossen, von Spuren Ungelöstem abfiltriert und nach völliger Abkühlung mit 300 g Eis und 18 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Hierauf wird unter guter Kühlung an der Turbine mit einer Lösung von 6.7 g NaNO₂ diazotiert, wobei die Temperatur 5° nicht überschreiten soll. Das während der Reaktion sich ausscheidende Azimid läßt man einige Stunden absitzen und saugt dann scharf ab. Es kann ohne weitere Reinigung verarbeitet werden.

Zur Überführung dieses Azimids in 1.8-Jodnaphthylamin bedienten wir uns des Verfahrens des D. R.-P. 147 852³⁾ zur Darstellung von 1.8-Chlornaphthylamin, wozu uns wiederum die Badische

¹⁾ Annie Homer gibt an (Journ. Chem. Soc. **91**, 1103 [1907]; Chem. Zentralbl. **1907**, II, 66, 600), durch Erhitzen von Naphthalin mit Aluminiumchlorid auf 100° u. a. einen von ihr Tetranaphthyl genannten Kohlenwasserstoff C₄₀H₂₆ erhalten zu haben. Dieser Körper entsteht vielleicht auch bei unserem Verfahren als Nebenprodukt.

²⁾ Diese Berichte **7**, 315 [1874].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1904**, I, 132.

Anilin- und Soda-Fabrik nähere Angaben freundlichst zur Verfügung stellte.

Das aus 15 g 1.8-Naphthylendiamin erhaltene Azimid wird mit 100 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) angerührt und dann werden allmählich 4 g Kupferpulver (»Naturkupfer C«) eingetragen. Man erwärmt nun einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei die anfänglich breiige Masse unter lebhafter Stickstoffentwicklung einen schwarzen kristallinen Niederschlag ausscheidet, von dem man nach dem Erkalten absaugt. Aus dem jodwasserstoffsäuren Filtrat kann durch Natronlauge etwas unreines 1.8-Jodnaphthylamin gefällt werden, doch ist die Hauptmenge in dem schwarzen Niederschlag enthalten. Dieser ist das Jodhydrat des 1.8-Jodnaphthylamins, denn nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine silbergraue Nadelchen, deren Analyse ergab (Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet):

0.1288 g Sbst.: 0.1518 g AgJ.

$C_{10}H_9J_2N$. Ber. J 63.96. Gef. J 63.70.

Das rohe Jodhydrat wurde zerrieben und in der Kälte einige Zeit mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Farbe des Niederschlags in dunkelbraun übergeht, und dann abgesaugt. Der Rückstand wird mit Äther ausgekocht, die filtrierte Ätherlösung mit Pottasche getrocknet und nach abermaliger Filtration durch Einleiten von Chlorwasserstoff das 1.8-Jodnaphthylaminchlorhydrat in weißen Flocken gefällt. Ausbeute 16 g.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der sehr leicht löst, erhält man das Chlorhydrat in grauen Nadeln, die sich bei etwa 170° dunkel färben und unter Zersetzung bei $186-189^\circ$ schmelzen. Zur Analyse wurde die bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknete Substanz mit Ammoniak zersetzt und das Chlor im Filtrat gefällt.

0.2096 g Sbst.: 0.0990 g AgCl.

$C_{10}H_9NClJ$. Ber. Cl 11.60. Gef. Cl 11.68.

Durch Verdunsten der Ätherlösung der freien Base erhält man diese in schwach bräunlichen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol fast farblos sind und bei 82° schmelzen. Für die Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.4077 g Sbst.: 19.6 ccm N (24° , 730 mm).

$C_{10}H_9NJ$. Ber. N 5.23. Gef. N 5.31.

1.8-Dijod-naphthalin.

8 g Jodnaphthylaminchlorhydrat werden in 90 g verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt und unter guter Kühlung (Temperatur der Flüssigkeit -1°) mit einer Lösung von 1.85 g $NaNO_2$ an der Turbine

diazotiert. Die filtrierte gelbbraune Diazoniumsalzlösung wird mit einer Lösung von 7 g Jodkalium versetzt, wodurch das Diazoniumjodid in zinnoberroten Flocken ausgefällt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, und dann vom 1.8-Dijodnaphthalin abgesaugt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man hellbraune Nadeln vom Schmp. 109°. Für die Analyse wurden diese bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.1435 g Sbst.: 0.0958 g J (nach Dennstedt).

$C_{10}H_6J_2$. Ber. J 66.83. Gef. J 66.76.

Umwandlung von 1.8-Dijod-naphthalin in Perylen.

4.8 g 1.8-Dijodnaphthalin und 10 g Kupferpulver werden innig verrieben und in ein 120° heißes Metallbad gebracht. Es tritt fast sofort Reaktion ein, die sich durch das Erscheinen eines gelben Sublimats kundgibt. Man erhitzt im Verlaufe einer Stunde langsam auf 260° und unterbricht dann das Erhitzen.

Die gepulverte Schmelze wird mehrmals mit Benzol ausgekocht, die vereinigten Auszüge mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Dabei scheidet sich das Perylen in ziemlich reinem Zustand in der Mitte der Schale aus, während die dunklen Verunreinigungen mehr am Rande ausgeschieden bleiben. Der reinere Anteil liefert durch Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Blätter, deren Aussehen, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften keinen Zweifel an der Identität mit dem aus Dinaphthyl und Naphthalin erhaltenen Perylen bestehen lassen. Zweckmäßiger dürfte es sein, die gepulverte Kupferschmelze sofort der Sublimation zu unterwerfen.

Dibenzoylperylene.

0.9 g Perylen (= 1 Mol), 1 g Benzoylchlorid (= 2 Mol), 1 g Aluminiumchlorid (2 Mol = 0.95 g) und 28 ccm Schwefelkohlenstoff wurden über Nacht stehen gelassen, dann noch 6 Stunden gekocht. Es findet bereits in der Kälte Reaktion unter Entwicklung von Chlorwasserstoff statt; beim Kochen scheidet sich eine violette Aluminiumchlorid-Doppelverbindung aus.

Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und unter Durchleiten von Wasserdampf einige Zeit gekocht. Nach dem Absaugen und Trocknen hinterbleibt ein rotbrauner Körper, der aus Xylol in gelben Kryställchen vom Schmp. 280—285° erhalten wird. Die Lösung zeigt prachtvoll grüne Fluorescenz. Für die Analyse wurde bei 130° getrocknet.

0.1361 g Subst.: 0.4416 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₂. Ber. C 88.72, H 4.35.
Gef. » 88.49, » 4.62.

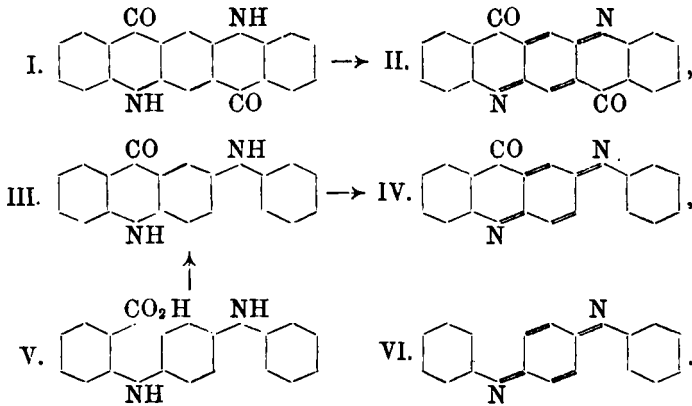
Was die Frage nach der Stellung der Benzoyle im Dibenzoylperylene anlangt, so führen Überlegungen, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, zu dem Schlusse, daß die α -Stellungen des Perylens dafür nicht in Betracht kommen.

349. Ludwig Kalb: Über Chinondiimine der Acridonreihe.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Juli 1910.)

Durch Oxydation des von Ullmann und Maag¹⁾ entdeckten, gelb gefärbten Chinacridons (I) mit Bleidioxid in indifferentem Mittel bei Gegenwart von etwas Eisessig bin ich zu einem neuen Chinondiimin von bemerkenswerten Eigenschaften gelangt, welches ich Dehydro-chinacridon (II) nennen will.



Die Verbindung ist in Lösung grünstichig dunkelblau. Für ein verhältnismäßig so einfach konstituiertes Chinondiimin, welches keine auxochromen Gruppen enthält, ist dies eine überraschend tiefe Farbe.

Man kann sich das Dehydrochinacridon abgeleitet denken vom Chinondianil (VI), dem »Diphenyl-*p*-azophenylen« E. v. Ban-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1693 [1906].