

Jodlösung zeigte gegen die Normal-Elektrode eine Potentialdifferenz von 0.982 Volt; angewendet wurden 20 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Nach Eintragung der berechneten Menge Silberseleocyanid — 0.426 g AgSeCN — stellte sich nach kräftigem Rühren das Potential auf 0.890 Volt ein; der Potential-sprung betrug also 0.092 Volt. Nun gilt, wie in anderem Zusammenhang demnächst gezeigt werden wird, für diese verdünnten Lösungen das Nernst-sche Gesetz, und zwar ist die Potentialdifferenz proportional dem Loga-rythmus des Quadrates vom Verhältnis der Konzentrationen. Für eine Zehnerpotenz fällt oder steigt das Potential um 0.116 Volt. Es gilt also die Gleichung:

$$\Delta = 0.058 \log \frac{c_2^2}{c_1^2} = 0.116 \log \frac{c_2}{c_1}$$

Setzen wir den bei unserem Versuch erhaltenen Wert für die Potential-änderung ein, so ergibt sich:

$$-0.092 = 0.116 \log \frac{c_2}{c_1}$$

$$\frac{c_2}{c_1} = 0.16.$$

Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration zur ursprünglichen ist demnach 16:100. Dieser Wert führt zu einem Jod-Umsatz von 84 %, steht also mit dem aus der chemischen Analyse erhaltenen in befriedigender Über-einstimmung.

**432. A. Zinke, R. Springer und A. Schmid:
Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XI).¹⁾**

[Aus d. Organ.-chem. techn. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 18. September 1925.)

Die bisher dargestellten Halogen-perylene werden, wie schon früher erwähnt, durch Behandeln mit heißer konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verseift und oxydiert²⁾. Das hierbei aus dem 3.10-Dibrom-perylen³⁾ entstehende Produkt ließ sich leicht mit dem schon von Zinke und Unterkreuter⁴⁾ beschriebenen 3.10-Perylen-chinon (I)⁵⁾ identifizieren. Zur Feststellung der Natur der aus den 4.10-Di-halogen-perylenen entstehenden Verbindung mußten hingegen erst einige Schwierigkeiten überwunden werden.

Man kann auch hier erwarten, daß sich, analog wie beim 3.10-Dibrom-perylen, aus den 4.10-Dihalogen-perylenen ein Perylenchinon (II) bildet, in dem natürlich die Carbonyle die Stellen 4 und 10 einnehmen müssen. Die Ergebnisse nachstehend beschriebener Versuche haben diese Vermutung mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt.

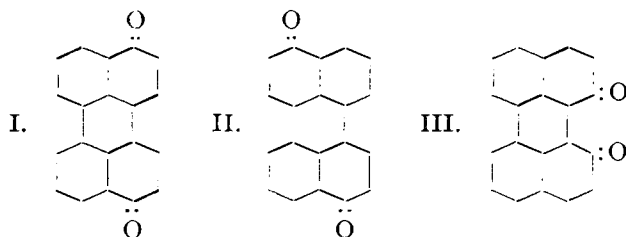
In kalter konz. Schwefelsäure sind die 4.10-Dihalogen-perylene nur sehr langsam mit violetter Farbe löslich. Beim Erwärmen bilden sich aber schon

¹⁾ I.—X. Mitt.: F. Hansgirk und A. Zinke, M. 40, 403 [1919]; A. Zinke und Mitarbeiter, M. 40, 405 [1919], 43, 125 [1922], 44, 365, 379 [1923], 45, 231 [1924], B. 58, 323, 330, 799, 2222 [1925].

²⁾ A. Zinke und Mitarbeiter, B. 58, 325, 330 [1925]. ³⁾ B. 58, 328 [1925].

⁴⁾ M. 40, 408 [1919]. ⁵⁾ A. Zinke und Mitarbeiter, M. 44, 366, 379 [1923].

in kurzer Zeit tief ultramarinblaue Lösungen, die bei Temperaturen von über 100° unter Abgabe von Halogenwasserstoff intensiv rot gefärbt werden. Aus den im experimentellen Teil angeführten Daten geht hervor, daß die Abspaltung des Halogenwasserstoffs bei Einhaltung entsprechender Bedingungen quantitativ erfolgt. Beim Verdünnen der Schwefelsäure-Lösungen mit Wasser fällt ein dunkel schwarzviolett gefärbter Körper in feinen Nadelchen aus. Die neue Verbindung löst sich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer, in wäßrigen Alkalien ist sie unlöslich. Zum



Umkrystallisieren eignet sich am besten Nitrobenzol, aus dem man die Substanz in derben, fast schwarzen Nadeln erhält. Die Verbindung enthält reduzierbare Carbonyle; denn durch Natriumhydrosulfit entsteht in verdünnten Alkalilauge eine intensiv gelb-grün fluoreszierende, orangerote bis rote Küpe. Die Analysen der mehrfach gereinigten Verbindung ergaben Werte, die der Annahme, daß in ihr ein neues Perylenchinon vorliegt, nicht entsprachen. Trotz wiederholter Reinigung der Substanz auf verschiedenen Wegen konnte eine Änderung der C- und H-Werte nicht erreicht werden. Die Analysenzahlen ergaben für die Verbindung eine Zusammensetzung, die der Formel $C_{40}H_{20}O_5$ oder $C_{40}H_{22}O_5$ entspricht.

Die Frage, ob in der neuen Verbindung überhaupt noch ein Perylen-Derivat vorliegt, wurde durch Zinkstaub-Destillation entschieden. Als Reduktionsprodukt erhielten wir reines Perylen.

Dieser Befund und die Ergebnisse der Elementaranalysen, die eine Entscheidung zwischen den beiden oben erwähnten Formeln nicht gestatteten, veranlaßten uns, für den Bau der neuen Verbindung zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Die erste Formel führte zur Vermutung, daß in der neuen Substanz ein Diperylenchinonyläther vorliegt. Die Entstehung dieser Verbindung könnte in der Weise vor sich gehen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 4.10-Dihalogen-perylen die Reaktion bei der Bildung des entsprechenden Chinons nicht stehen bleibt, sondern vielmehr eine Weiteroxydation zu einem Oxy-perylenchinon und eine darauffolgende Kondensation zweier Moleküle dieses Körpers unter Abspaltung von Wasser stattfindet. Gegen die Annahme, daß auch das fünfte Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe angehört, spricht — abgesehen von der Schwierigkeit, die eine strukturchemische Deutung dieser Annahme machen würde — die von uns elementaranalytisch festgestellte Tatsache, daß in den aus der Küpe hergestellten Benzoylverbindungen nur 4 Säure-Reste in einem Molekül enthalten sind.

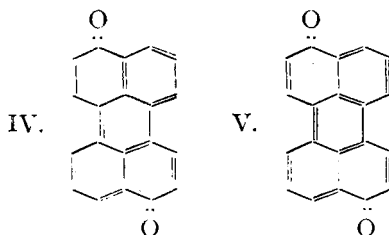
Zieht man die Formel $C_{40}H_{22}O_5$ in Betracht, so läßt sich diese einfach in der Weise auflösen, daß man die Existenz einer Verbindung $(C_{20}H_{10}O_2)_2 + H_2O$

annimmt. Ein Krystallwasser-Gehalt konnte aber trotz Trocknens der Substanz bei 160—170° im Vakuum nicht nachgewiesen werden.

Eine Entscheidung ließ sich aber auf anderem Wege erreichen. Falls nämlich die zweite Annahme zutrifft, müßten in den aus der Küpe hergestellten Benzoyl- bzw. *p*-Brombenzoylverbindungen Diacylderivate eines Perylenhydrochinons vorliegen, während von einer Verbindung der ersten Formel Tetrabenzoylderivate zu erwarten wären. Elementaranalytisch ließ sich auch diese Frage nicht mit Sicherheit entscheiden, da die aus den entsprechenden Formeln berechneten Werte ziemlich nahe aneinander liegen, wohl aber mußte sich eine Auswahl durch Molekulargewichts-Bestimmungen treffen lassen.

Die gebräuchlichen Bestimmungsmethoden konnten aber nicht angewendet werden, einerseits der Schwerlöslichkeit der Substanz wegen, andererseits war es uns nicht möglich, genügende Mengen analysenreiner Verbindung herzustellen. Auch die sonst sehr gut verwendbare Rastsche Mikromethode ließ uns im Stich, da sowohl die neue Verbindung, wie auch ihre Abkömmlinge in Campher nicht genügend löslich waren. Erst als wir den Campher durch Perylen ersetzten, gelang es die Schwierigkeiten zu überwinden. Die molekulare Depression des Perylens haben wir experimentell ermittelt; sie beträgt 25.7° (Mittelwert aus einigen Bestimmungen). Die Verwendbarkeit als Lösungsmittel zur Rastschen Bestimmungsmethode erwiesen wir an Hand einiger absichtlich der Anthrachinon- und Perylen-Reihe entnommenen Beispiele. Die Molekulargewichts-Bestimmungen, die wir an der früher erwähnten Benzoyl- bzw. *p*-Brombenzoylverbindung ausführten, ergaben Werte, aus denen einwandfrei hervorgeht, daß diese Substanzen sich von einer Verbindung der Formel $C_{20}H_{10}(OH)_2$ ableiten. Sie sind demnach Derivate eines Perylenhydrochinons, und da dieses über 4.10-Dihalogenperylen gewonnen wurde, kann man wohl annehmen, daß die Hydroxyle die Stellen 4 und 10 einnehmen.

Durch Verseifung dieser Benzoylderivate mit konz. Schwefelsäure erhält man wieder das schwarzviolette Chinon zurück. Auch die Verseifungsprodukte lieferten die gleichen Analysenwerte wie die direkt aus den 4.10-Dihalogenperylenen gewonnene Verbindung.



Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen wir — obgleich ein Wassergehalt nicht direkt nachweisbar war — an, daß das neue Chinon als Molekülverbindung $(C_{20}H_{10}O_2)_2 \cdot H_2O$ vorliegt. Am Chinon selbst vorgenommene Molekulargewichts-Bestimmungen weisen darauf hin, daß diese Formel möglicherweise noch zu verdoppeln ist. Allerdings vermögen wir in diesen Bestimmungen keinen entscheidenden Beweis zu erblicken, da es sich um eine Verbindung von ziemlich hohem Molekulargewicht handelt.

Mit dem durch diese Untersuchung bekannt gewordenen Chinon sind 3 Chinone des Perylens dargestellt: das 3.10-Perylenchinon⁶⁾ (I, gelbe Nadeln), das 1.12-Perylenchinon⁷⁾ (III, braunrote Nadeln) und das 4.10-Perylenchinon (II, in Form einer Molekülverbindung, schwarzviolette Nadeln).

Eine Erklärung für den Umstand, daß gerade das letztgenannte Chinon zu einer derartig beständigen Molekülverbindung neigt, ist vielleicht in der Häufung chinoider Kerne (IV, V) und dem dadurch bedingten stark ungesättigten Charakter zu suchen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Behandlung der 4.10-Dihalogen-perylenen mit heißer konz. Schwefelsäure ein 4.10-Perylenchinon entsteht, das aber bisher nur in Form einer Molekülverbindung ($C_{20}H_{10}O_2$)₂, H₂O gefaßt werden konnte. In der aus der Küpe dieses Chinons hergestellten Benzoyl- bzw. *p*-Brombenzoylverbindung liegen aber Diacyl-derivate eines einfachen 4.10-Perylenhydrochinons vor.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auf andere Halogen-perylenen ausgedehnt.

Beschreibung der Versuche.

4.10-Perylenchinon aus 4.10-Dihalogen-perylen.

1.000 g (in ein Kölbchen eingewogenes) 4.10-Dichlor-perylen⁸⁾ wurde mit 40 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und unter stetem Durchleiten eines langsamen Kohlendioxyd-Stromes im Ölbad allmählich auf 165—170° erhitzt. Bei etwa 100° löst sich die Substanz mit tiefblauer Farbe auf, bei 110—120° tritt unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorwasserstoff Umschlag in Rot ein. Zur Absorption des entweichenden Chlorwasserstoffes wurde der Gasstrom durch eine mit Wasser beschickte Vorlage gewaschen. Wenn der Kohlendioxyd-Strom keinen Chlorwasserstoff mehr mitführt — was man durch Prüfung mit Silbernitrat-Lösung in der mit frischem Wasser beschickten Vorlage leicht feststellen kann — ist die Reaktion beendet. Gewöhnlich ist ein etwa 5-stdg. Erhitzen notwendig.

Im Waschwasser wurde das Chlor gravimetrisch durch Fällung mit Silbernitrat-Lösung bestimmt. Wir erhielten folgende Werte:

1.000 g Dichlor-perylen gaben 0.8893 g AgCl; bei einem zweiten Versuche 0.8865 g AgCl.

$C_{20}H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 22.09. Gef. Cl 22.00, 21.93.

Zur Isolierung des Chinons verdünnt man die erkaltete Schwefelsäure-Lösung mit der 10-fachen Menge Wasser. Der in feinen Nadelchen abgeschiedene Niederschlag wurde in einem Jenaer Glasfiltrerröhrchen genutscht, mit Wasser gründlich gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° quantitativ bestimmt. Wir erhielten bei 3 Versuchen folgende Ausbeuten:

0.900 g, 0.931 g, 0.918 g gegen 0.906 g berechnet.

Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung ist in den tiefer siedenden Mitteln fast unlöslich, schwer löslich in siedendem Eisessig, ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol. Kochendes Anilin löst ziemlich leicht, jedoch färbt sich die Lösung grün unter Bildung eines Reaktionsproduktes, das wir aber bisher nicht krystallisiert erhalten konnten. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zufügen von wenig Wasser zunächst grün, viel Wasser scheidet das Chinon in feinen, dunkelvioletten Nadelchen aus. Die Küpe der neuen Verbindung ist je nach der Konzentration orangerot bis rot

⁶⁾ M. 40, 407 [1919], 44, 365, 379 [1923].

⁷⁾ M. 45, 231 [1924]. ⁸⁾ B. 58, 330 [1925].

gefärbt und fluoresciert intensiv gelbgrün. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Küpe wird das Hydrochinon in orangegelben Krystallflittern gefällt. Auf eine Reindarstellung dieses Körpers haben wir seiner großen Luft-Empfindlichkeit wegen verzichtet. Baumwolle zieht in der Küpe schwach orangerot auf, durch Oxydation an der Luft erhält man unter Bildung braunstichiger und olivgrüner Zwischenstufen dumpfviolette Töne. Diese Zwischenstufen kann man auch beim Ausblasen der Küpe mit Luft beobachten.

Zur Reinigung wurde das Chinon aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Nach mehrmaliger Wiederholung des Vorganges erhält man lange, spießige Nadeln, die ein graphit-ähnliches Aussehen besitzen.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Alkohol gewaschen und bei 130—150° getrocknet.

1.	3.298 mg Sbst.:	10.04 mg CO ₂ ,	1.16 mg H ₂ O;	C 83.02,	H 3.93.
2.	4.185 mg „	: 12.67 mg „	, 1.30 mg „	; „ 82.58,	„ 3.48.
3.	5.612 mg „	: 17.07 mg „	, 1.75 mg „	; „ 82.96,	„ 3.49.
4.	5.970 mg „	: 18.00 mg „	, 2.18 mg „	; „ 82.45,	„ 4.08.
5.	5.184 mg „	: 15.63 mg „	, 1.73 mg „	; „ 82.23,	„ 3.73.
6.	4.100 mg „	: 12.37 mg „	, 1.49 mg „	; „ 82.29,	„ 4.06.
7.	6.129 mg „	: 18.54 mg „	, 1.99 mg „	; „ 82.50,	„ 3.62.
8.	5.788 mg „	: 17.48 mg „	, 1.73 mg „	; „ 82.37,	„ 3.34.
9.	5.002 mg „	: 15.11 mg „	, 1.61 mg „	; „ 82.39,	„ 3.60.

(C₂₀H₁₀O₂)₂, H₂O. Ber. C 82.45, H 3.81. Gef. (im Mittel) C 82.53, H 3.70.

Die Analysen 1—3 und 6—9 stammen von Substanzen, die durch 1—7-maliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gereinigt waren. Die Substanz zur Analyse 4 war umgeküpt und 2-mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert worden, zur Analyse 5 wurde ein Verseifungsprodukt der unten beschriebenen reinen *p*-Brombenzoylverbindung verwendet.

Das aus dem 4.10-Dibrom-perylen⁹⁾ auf die oben geschilderte Weise gewinnbare Chinon ist mit dem aus 4.10-Dichlor-perylen erhaltenen völlig identisch.

Perylen aus 4.10-Perylenchinon.

1 g reines Chinon wurde mit 5 g Zinkstaub und 5 g geschmolzenem Chlorzink feinst verrieben, das Gemenge mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und aus einer kleinen Retorte destilliert. Es entwickelten sich gelbe, schwere Dämpfe, die sich im Halse der Retorte kondensierten. Durch Umkrystallisieren des Destillats aus siedendem Toluol erhält man die charakteristischen quadratischen Blättchen des reinen Perylens. Auch durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt konnte die Identität mit Perylen erwiesen werden.

4.10-Dibenzoyl-perylenhydrochinon.

1 g reines Chinon wurde in 180 ccm 10-proz. Natronlauge mit 4 g Natriumhydrosulfit am Wasserbade verküpt, die Küpe unter Durchleitung von Wasserstoff erkalten gelassen und tropfenweise mit Benzoylchlorid unter kräftigem Schütteln versetzt. Die als gelbbrauner Niederschlag abgeschiedene Benzoylverbindung wurde nach dem Trocknen zur Reinigung aus Nitrobenzol und Xylol umkrystallisiert. Das in breiten, braungelben Nadeln erhaltene Produkt schmilzt bei 324°. Es ist in den meisten Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich als das Chinon. Die Ausbeuten sind gering.

⁹⁾ B. 58, 328 [1925].

4.880 mg Sbst. (gewonnen aus einem über 4.10-Dibrom-perylen erhaltenen Chinon): 14.73 mg CO₂, 1.98 mg H₂O. — 2.981 mg Sbst. (gewonnen aus einem von 4.10-Dichlor-perylen stammenden Chinon): 9.02 mg CO₂, 1.12 mg H₂O.

C₃₄H₂₀O₄. Ber. C 82.90, H 4.10. Gef. C 82.48, 82.52, H 4.55, 4.20.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde ähnlich der von Rast¹⁰⁾ angegebenen Methode unter Verwendung von Perylen als Lösungsmittel durchgeführt. 30–50 mg Substanz werden mit etwa der 4-fachen Menge reinem Perylen (beides genau eingewogen) sorgfältig in einer kleinen Reibschale gemischt. Von dem Gemenge wird nun in 2–3 Versuchen der Schmelzpunkt bestimmt. Bei richtiger Vermischung erhält man innerhalb eines halben Grades übereinstimmende Werte. Als Schmelzpunkt wurde jene Temperatur abgelesen, bei der die Schmelze eben einen Meniscus bildet.

p (Menge des Perylens, molekulare Depression 25.7°) = 74.3 mg, s = 15.6 mg, Δ = 11°; p = 1261 mg, s = 79 mg, Δ = 3°.

C₃₄H₂₀O₄. Ber. M 492.16. Gef. M 491, 536.

4.10-Di-*p*-brombenzoyl-perylenhydrochinon

wurde nach der Vorschrift von Scholl und Mansfeld¹¹⁾ gewonnen. 1.7 g Chinon wurden mit 360 ccm einer etwa 8-proz. Natronlauge und 8 g Natriumhydrosulfit auf dem Wasserbade verküpt, die Küpe filtriert und das Filtrat nach Zugabe von etwas Hydrosulfit abermals auf dem Wasserbade erwärmt, um bereits oxydierte Teile wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten im Wasserstoff-Strom wurde unter kräftigem Schütteln eine konz. Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid in Äther zugetropft. Das abgeschiedene Produkt wurde zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält braungelbe Kryställchen, die nach etwa 7-maligem Umkrystallisieren konstant bei 359–361° (unkorr.) schmelzen. Die *p*-Brombenzoylverbindungen der Perylenhydrochinone aus 4.10-Dichlor- und 4.10-Dibrom-perylen erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als identisch.

3.738 mg Sbst. (aus 4.10-Dichlor-perylen): 8.50 mg CO₂, 1.04 mg H₂O. — 5.170 mg Sbst. (aus 4.10-Dibrom-perylen): 11.95 mg CO₂, 1.39 mg H₂O. — 4.728 mg Sbst.: 2.73 mg AgBr. — 3.022 mg Sbst.: 1.71 mg AgBr.

C₃₄H₁₈O₄Br₂. Ber. C 62.77, H 2.79, Br 24.59.

Gef. „ 62.09, 63.06, „ 3.12, 3.01, „ 24.29, 24.05.

Molekulargewichts-Bestimmung: p = 40.9 mg, s = 9.1 mg, Δ = 8°; p = 97.5 mg, s = 22.8 mg, Δ = 8°.

Ber. M 650. Gef. M 684, 751.

Zur Verseifung erhitzen wir 0.1 g der reinen Di-*p*-brombenzoyl-Verbindung mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade und schieden dann das Reaktionsprodukt durch Verdünnen mit Wasser ab. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurden wieder die dunklen Nadeln des 4.10-Perylenchinons erhalten.

¹⁰⁾ B. 55, 1051, 3727 [1922].

¹¹⁾ B. 43, 1744 [1910].