

**253. Kurt Brass und Emanuel Tengler: Über Molekülverbindungen der Perylen-Reihe.**

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 12. Mai 1931.)

Da über Molekülverbindungen der Perylen-Reihe, bis auf die Feststellung, daß sich dieser Kohlenwasserstoff in konz. Schwefelsäure mit tiefrotvioletter Farbe auflöst<sup>1)</sup>, noch keine Untersuchungen vorliegen, so wurden einige diesbezügliche Versuche unternommen. Perylen addiert in benzolischer Lösung leicht Pikrinsäure im Verhältnis 1 : 1. Jedoch gelingt es, unter den gleichen Bedingungen auch eine Molekülverbindung zu fassen, welche auf 1 Mol. Perylen 2 Mole Pikrinsäure enthält. Die Existenz beider Verbindungen wurde nicht nur analytisch ermittelt, sondern auch durch Aufnahme des Auftau-Schmelzdiagrammes nach H. Rheinboldt<sup>2)</sup> bestätigt, wie es die Tafel auf S. 1651 zeigt.

Von Naphthalin ist bekannt, daß es mit Pikrinsäure eine Molekülverbindung im Verhältnis 1 : 1 liefert<sup>3)</sup>. Es wäre eigenartig erschienen, wenn der aus 2 Naphthalin-Resten bestehende Kohlenwasserstoff Perylen nur mit 1 Mol. Pikrinsäure eine Molekülverbindung geliefert hätte. Es war vielmehr zu erwarten, daß auch die dem Naphthalin-Pikrinsäure-Verhältnis 1 : 1 entsprechende Molekülverbindung, 1 Perylen : 2 Pikrinsäure, existieren würde. Allerdings ist diese letztere Verbindung nicht sehr beständig und spaltet schon beim Auflösen in Benzol 1 Mol. Pikrinsäure wieder ab. Es ist jedoch nicht gelungen, aus Perylenchinon und Pikrinsäure eine Molekülverbindung zu erhalten.

Mit anorganischen Metallsalzen reagiert Perylen gleichfalls. Das Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Metallsalz betrug bei Zinntetrachlorid 1 : 2, bei Eisen(III)-chlorid 1 : 1 und bei Antimonpentachlorid 2 : 1. Diese Verbindungen sind einmal deshalb beachtenswert, weil bisher noch recht wenige Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Metallsalzen beschrieben worden sind<sup>4)</sup>. Andererseits ist es nicht ohne Interesse, daß für die Absättigung des einheitlichen Affinitätsfeldes der ungesättigten Kohlenstoffatome des Perylens die Nebenvalenz-Affinität von 2 Zinnatomen oder 1 Eisenatom oder  $\frac{1}{2}$  Antimonatom notwendig ist.

Außerdem haben wir Molekülverbindungen des Perylenchinons mit Metallsalzen hergestellt. Dieses addiert Antimonpentachlorid oder Zinn(IV)-chlorid im Verhältnis 1 : 1. Das Antimonsalz ist violett, das Zinnsalz rot; beide sind sehr beständig. Seine Salze mit Eisen(III)-chlorid (violett), wie auch mit Aluminiumchlorid (violettbraun) sind im Verhältnis 2 : 1 aufgebaut. Diese sind nicht sehr beständig.

Es lohnt sich nun, Perylen mit Perylenchinon hinsichtlich ihres Gesamtsättigungsgrades zu vergleichen. Einzig in dem Verhalten gegenüber Antimonpentachlorid zeigt sich Perylenchinon ungesättigter als Perylen. In allen übrigen Fällen (so gegenüber Pikrinsäure, Zinn(IV)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid) erweist sich jedoch der Kohlenwasserstoff

1) R. Scholl, Chr. Scer u. R. Weitzenböck, B. 43, 2205 [1910].

2) Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925], 112, 187 [1926].

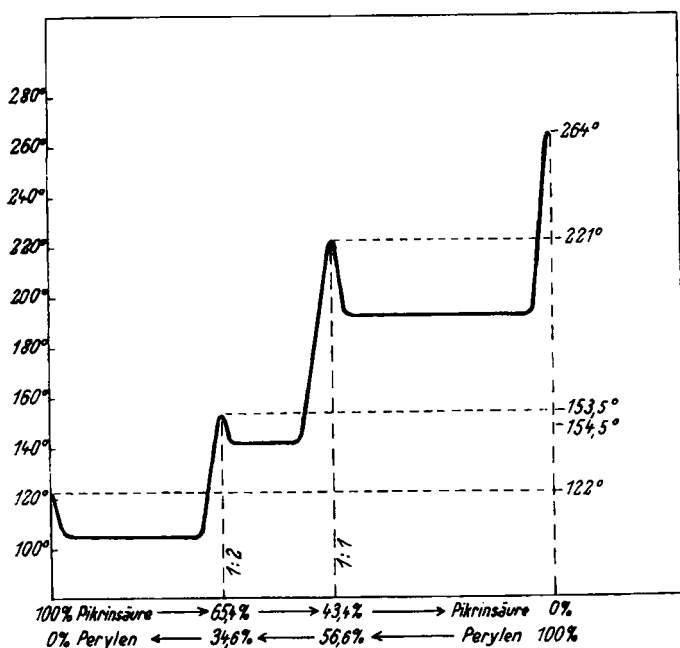
3) A. Saposchnikow, Ztschr. physikal. Chem. 49, 688 [1904].

4) P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 211; s. a. K. H. Meyer, B. 43, 161 [1910], Fußnote 6.

ungesättigter als das zugehörige Chinon. Wir beabsichtigen, diese Erscheinung auf breiterer Grundlage weiter zu verfolgen.

Dibrom-3.10-perylenchinon gibt in Nitro-benzol mit Zinn(IV)-chlorid oder Eisen(III)-chlorid nur schwache Halochromie, mit Aluminiumchlorid überhaupt keine Reaktion. Dagegen wird von ihm Antimonpentachlorid im Verhältnis 1:1 zu einer violetten, sehr unbeständigen Molekülverbindung gebunden.

Von dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Monobrombis-3.10-perylenchinonyl-sulfid<sup>5)</sup> gelang schließlich die Herstellung einer Molekülverbindung mit Antimonpentachlorid, die aus 1 Mol. Sulfid und 2 Mol. Antimonpentachlorid besteht. Bei dieser Gelegenheit sei auf die von K. Brass und G. Mosl<sup>6)</sup> dargestellten Zinntetrachlorid-Verbindungen hingewiesen, die aus je 2 Mol. Sulfid und 1 Mol. Zinntetrachlorid aufgebaut sind.



### Beschreibung der Versuche.

Perylen-Pikrinsäure,  $C_{20}H_{12}, C_6H_3O_7N_3$ : Man erhält sie entweder durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Teile Perylen<sup>7)</sup> und Pikrinsäure und Auflösen der Schmelze in absol. Benzol, wobei die Molekülverbindung auskristallisiert oder aus heiß gesättigter Lösung der Addenden in absol. Benzol. Die Lösung, die ursprünglich von gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz war, wird intensiv rotbraun, und die Molekülverbindung fällt

<sup>5)</sup> B. 64, 1649 [1931].

<sup>6)</sup> B. 59, 1266 [1926].

<sup>7)</sup> Wir verwendeten für alle Versuche ein reines kryst. Perylen vom Schmp. 264°. Literatur und Darstellung siehe die voranstehende Abhandlung.

sofort in dunkelviolettblauen Kryställchen aus. Man kann auch das in der Kälte hergestellte Lösungsgemisch in den Exsiccator stellen und diesen evakuieren. Nach einiger Zeit krystallisiert die Molekülverbindung in längeren Nadeln. Die Herstellung der Verbindung gelingt auch in Eisessig. Aus Benzol umkrystallisiert: sehr haltbare, dunkelviolettblaue, haarfeine Nadeln vom Schmp.  $221^{\circ}$ . Löslich in Eisessig, Toluol, Xylol.

0.100 g Sbst.: 0.0535 g Perylen. — 0.2601 g Sbst.: 0.1114 g Perylen.  
 $C_{20}H_{12}$ ,  $C_6H_3O_7N_3$ . Ber. Perylen 56.6. Gef. Perylen 53.6, 55.7.

Perylen - Dipikrinsäure,  $C_{20}H_{12}$ ,  $2 C_6H_3O_7N_3$ : Wenn man die benzolische Mutterlauge der abgesaugten, oben geschilderten Molekülverbindung (1 : 1) im Vakuum-Exsiccator stehen läßt, so zeigen sich nach einigen Tagen an den Wandungen der Schale rote Kryställchen (Blättchen), die durch das Kriechen der Lösung bis an den Rand der Schale und darüber hinaus gelangt waren. In der Mutterlauge selbst krystallisierte noch die Verbindung 1 : 1 aus. Die roten Blättchen, die an der Luft ebenfalls gut haltbar sind, werden durch Wasser sofort in Perylen und Pikrinsäure zerlegt. Eigentümlicherweise ist die rote Molekülverbindung auch in Benzol nicht haltbar, denn aus ihrer benzolischen Lösung krystallisiert nicht sie, sondern die dunkelblauviolette der Zusammensetzung 1 : 1 aus. Die rote Molekülverbindung hat die Zusammensetzung 1 Mol. Perylen : 2 Mol. Pikrinsäure. Sie schmilzt bei  $154-155^{\circ}$  und konnte in keiner anderen Weise dargestellt werden. Mischt man etwa 1 Mol. Perylen mit 2 Molen Pikrinsäure innig, schmilzt zusammen und nimmt mit Benzol auf, so krystallisiert aus der Lösung doch wieder die violettblaue Molekülverbindung 1 : 1 aus.

0.100 g Sbst.: 0.0356 g Perylen.  
 $2C_{20}H_{12}$ ,  $2C_6H_3O_7N_3$ . Ber. Perylen 34.61. Gef. Perylen 35.61.

Auftaukurve (s. Figur auf S. 1651): Die reine Pikrinsäure schmolz bei  $122^{\circ}$ , das reine Perylen schmolz bei  $264^{\circ}$ .

Gewichtsprocente Perylen:

100, 94.9, 85.94, 78.6, 69.38, 59.52, 56.6, 49.49, 37.9, 34.6, 29.7, 15.95, 2.65, 0.

Auftaupunkte:

264, 197, 196, 196, 196, 197, 221, 146, 142, 154, 114, 114, 114, 122.

Diperylen-Antimonpentachlorid,  $2 C_{20}H_{12}$ ,  $SbCl_5$ : Wird Perylen mit Antimonpentachlorid übergossen, so tritt sofort eine dunkle Grünfärbung ein. Das dunkelgrüne, haltbare Reaktionsprodukt wird hierauf mit Chloroform behandelt, um das überschüssige  $SbCl_5$  herauszulösen.

0.201 g Sbst.: 0.1262 g Perylen, 0.1634 g  $AgCl = 0.0678$  g  $SbCl_5$ .  
 $2C_{20}H_{12}$ ,  $SbCl_5$ . Ber. Perylen 62.89,  $SbCl_5$  37.11.  
 Gef. „ 62.68, „ 38.95.

Perylen-Dizinntetrachlorid,  $C_{20}H_{12}$ ,  $2 SnCl_4$ : Beim Zusammen gießen der heißen benzolischen Lösungen der Komponenten tritt augenblicklich Farbvertiefung und prachtvoll blaue Fluorescenz ein. Braune Schuppen, sehr empfindlich, wird auch schon durch siedendes Benzol zerlegt.

0.268 g Sbst.: 26.4 ccm  $n_{10}$ -NaOH = 0.1803 g  $SnCl_4$ .  
 $C_{20}H_{12}$ ,  $2 SnCl_4$ . Ber.  $SnCl_4$  67.3. Gef.  $SnCl_4$  67.16.

Perylen-Eisen(III)-chlorid,  $C_{20}H_{12}$ ,  $FeCl_3$ : Zusammenfügen der Komponenten in benzolischer Lösung ergibt ein braunes Pulver, das an der

Luft ziemlich haltbar ist, eine Reinigung durch Umkrystallisieren aber nicht verträgt.

0.100 g Sbst.: 0.0199 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 0.0443 g  $\text{FeCl}_3$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ,  $\text{FeCl}_3$ . Ber.  $\text{FeCl}_3$  38.1. Gef.  $\text{FeCl}_3$  35.02.

Perylenchinon - Antimonpentachlorid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ : Übergießen von reinem kryst. Perylenchinon<sup>8)</sup> mit Antimonpentachlorid, schütteln und stehenlassen. Das dunkelviolette, aus Nitro-benzol umkrystallisierbare, sehr beständige Produkt wird mit Chloroform gereinigt.

0.1398 g Sbst.: 0.1755 g  $\text{AgCl}$  = 0.0722 g  $\text{SbCl}_5$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ . Ber.  $\text{SbCl}_5$  50.33. Gef.  $\text{SbCl}_5$  51.64.

Perylenchinon-Zinntetrachlorid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ : 2 g reines kryst. Perylenchinon werden in nitro-benzolischer Lösung mit 2 g Zinntetrachlorid vermischt, oder es wird das Chinon mit Zinntetrachlorid übergossen. Dunkelrote Prismen, sehr haltbar; läßt sich durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol reinigen.

0.100 g Sbst.: 7.2 ccm  $n_{10}$ -NaOH = 0.0524 g  $\text{SnCl}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ . Ber.  $\text{SnCl}_4$  47.9. Gef.  $\text{SnCl}_4$  47.56.

Diperylenchinon-Eisen(III)-chlorid, 2  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ : Dargestellt in Nitro-benzol. Dunkelviolett, ziemlich haltbar. Als Rohprodukt nach dem Waschen mit Benzol analysiert, da die Substanz eine andere Reinigung nicht verträgt.

0.1512 g Sbst.: 0.0151 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 0.0307 g  $\text{FeCl}_3$ .

2  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ . Ber.  $\text{FeCl}_3$  22.38. Gef.  $\text{FeCl}_3$  20.37.

Diperylenchinon-Aluminiumchlorid, 2  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ : Dunkelrotbraun bis violett. In Nitro-benzol dargestellt, nicht sehr haltbar, Rohprodukt nach dem Waschen mit Benzol analysiert.

0.1206 g Sbst.: 0.010 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 0.0261 g  $\text{AlCl}_3$ .

2  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Ber.  $\text{AlCl}_3$  19.14. Gef.  $\text{AlCl}_3$  21.64.

Dibrom - 3.10 - perylenchinon - Antimonpentachlorid,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ : Löst man kryst. Dibrom-perylenchinon in Nitro-benzol und gibt Antimonpentachlorid hinzu, so tritt zwar Farbvertiefung nach Blau ein, doch krystallisiert das unveränderte Dibrom-perylenchinon aus. Fügt man zu Dibrom-perylenchinon Antimonpentachlorid, so tritt Blaufärbung auf. Nach kurzer Zeit versetzt man mit Chloroform, um überschüssiges  $\text{SbCl}_5$  herauszulösen. Blauvioletttes Produkt, sehr empfindlich.

0.2241 g Sbst.: 0.2098 g  $\text{AgCl}$  = 0.0867 g  $\text{SbCl}_5$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ . Ber.  $\text{SbCl}_5$  40.36. Gef.  $\text{SbCl}_5$  38.68.

Monobrom - bis - 3.10 - perylenchinonyl-sulfid<sup>9)</sup> - Diantimonpentachlorid,  $\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{BrS}$ , 2  $\text{SbCl}_5$ : Aus der festen organischen Komponente mit Antimonpentachlorid erhalten. Sehr haltbar, fast schwarz, auch nach Waschen mit Chloroform und Trocknen immer etwas schmierig.

0.2066 g Sbst.: 0.237 g  $\text{AgCl}$  = 0.0984 g  $\text{SbCl}_5$ .

$\text{C}_{40}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{BrS}$ , 2  $\text{SbCl}_5$ . Ber.  $\text{SbCl}_5$  46.92. Gef.  $\text{SbCl}_5$  47.68.

<sup>8)</sup> das auch für alle folgenden Versuche diente. Darstellung und Literatur s. die voranstehende Abhandlung. <sup>9)</sup> s. die voranstehende Abhandlung.