

119. A. Zinke, W. Penecke und Fr. Hanus: Über einen Küpenfarbstoff der Iso-violanthron-Reihe aus Perylen-1.12-chinon (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, 47. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 15. Februar 1936.)

Schon vor mehr als 10 Jahren machten A. Zinke¹⁾, W. Penecke und Fr. Hanselmayer die Beobachtung, daß beim Verbacken von 1.12-Dibenzoyldioxy-perylen (I) mit Aluminiumchlorid unter Zusatz von Braunstein und beim Verbacken von Perylen-1.12-chinon (IV) mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ein Farbstoff entsteht, der aus blauer Küpe Baumwolle in grünen Tönen färbt. Es liegt nahe zu vermuten, daß der auf diesen Wegen gewonnene Farbstoff mit dem Grundkörper des Caledone Yade Green²⁾ identisch oder verwandt ist.

Die Konstitution des Caledone Yade Green ist durch Synthese³⁾ bewiesen; es ist ein Dimethoxy-dibenzanthron. Der von uns gewonnene Küpenfarbstoff könnte aber auch ein Abkömmling des Iso-dibenzanthrons sein, das auch vom Perylen aus nach sehr durchsichtig verlaufenden Synthesen zugänglich ist. Es bildet sich u. a., wie Zinke⁴⁾ und Mitarbeiter gefunden haben, aus 3.9-Dibenzoyl-perylen in der Aluminiumchlorid-Backschmelze, die besonders bei Zusatz von Braunstein gute Ausbeuten gibt.

Um einen Einblick in den Verlauf der Bildungs-Reaktion unseres grünen Farbstoffes zu erlangen, versuchten wir zunächst ein 1.12-Dioxy-dibenzoyl-perylen als Zwischenprodukt darzustellen. Bei geeigneter Stellung der Benzoylgruppen müßte diese Verbindung in Dioxy-dibenzanthron, bzw. Dioxy-isodibenzanthron überführbar sein. Es gelang uns, in allerdings geringer Ausbeute, über das 1.12-Diacetyldioxy-perylen mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion ein in Natronlauge mit rotvioletter Farbe lösliches 1.12-Dioxy-dibenzoyl-perylen darzustellen. Diese Verbindung gibt in der Aluminiumchlorid-Backschmelze einen blau färbenden Küpenfarbstoff, der auch durch Verbacken von 1.12-Dibenzoyldioxy-perylen (I) erhältlich ist. Dieser blaue Farbstoff kann durch nachträgliche Oxydation nicht in den grünen verwandelt werden. Durch die Aluminiumchlorid-Backschmelze kann aber auch keine weitgehende Änderung in der Zusammensetzung eingetreten sein, denn die Analysen des blauen Farbstoffes stimmen ungefähr auf die für das Dibenzoyldioxy-perylen berechneten Werte.

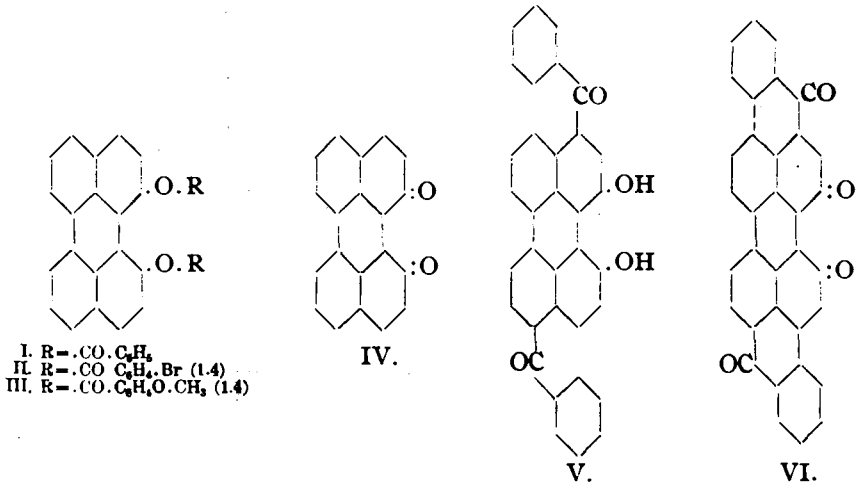
Setzt man der Backschmelze des 1.12-Dioxy-dibenzoyl-perylen Braunstein zu, so bildet sich auch aus dieser Verbindung der aus blauer Küpe grün färbende Farbstoff. Da, wie weiter unten dargelegt wird, dieser grüne Farbstoff ein Derivat des Iso-violanthrons ist, haben die Benzoylgruppen im 1.12-Dioxy-dibenzoyl-perylen (V) 3.9-Stellung inne.

¹⁾ C. 1929 I, 1749.

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 259370 (B. A. S. F.), Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 11, 698; Dtsch. Reichs-Pat. 417068 (Scottish Dyes), Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 15, 760.

³⁾ Schiermacher, Zahn u. Ochwat, Dtsch. Reichs-Pat. 413738, Friedl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 15, 765.

⁴⁾ B. 58, 323, 330, 799, 2222 [1925].



Der grüne Farbstoff entsteht aus dem Dioxy-dibenzoyl-perylen (V) wie auch aus dem 1.12-Dibenzoyldioxy-perylen (I) durch Verbacken mit Aluminiumchlorid bei Zusatz von Braunstein, bei Verwendung von Perylen-1.12-chinon (IV) als Ausgangsmaterial erübrigt sich eine Zugabe des Oxydationsmittels. Wir versuchten daher, auch das 1.12-Dioxy-dibenzoyl-perylen (V) durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in benzolischer Lösung in das entsprechende 3.9-Dibenzoyl-perylen-1.12-chinon zu verwandeln. Wir erhielten ein Produkt, das aus Benzol in braunroten Plättchen kristallisiert, in Natronlauge unlöslich ist und in wäßrig-alkalischer Suspension mit Natriumhydrosulfit eine Küpe gibt, die die gleiche rotviolette Farbe aufweist, wie die Lösung des Dioxy-dibenzoyl-perylens (V) in Natronlauge. Die Analysen des oxydierten Produktes stimmen aber nicht auf die Formel des erwarteten Dibenzoyl-chinons, sie sprechen für den Eintritt von Sauerstoff. Die Unlöslichkeit in Natronlauge macht aber die Bildung eines Oxy-dibenzoyl-perylenchinons unwahrscheinlich. Da wir nur eine sehr kleine Menge des Oxydationsproduktes darstellen konnten, war seine nähere Untersuchung leider unmöglich. Vielleicht enthält es nicht entfernbare Krystallwasser (ein hydratisiertes Carbonyl?), wodurch der Mehrgehalt an Sauerstoff erklärbar wäre. Die geringe Menge des uns zur Verfügung stehenden Oxydationsproduktes reichte gerade hin, um sein Verhalten in der Aluminiumchlorid-Backschmelze zu prüfen. Diese ergab (ohne Braunstein-Zusatz) den grünfärbenden Küpenfarbstoff.

Die Tatsache, daß sowohl der blaue, als der grüne Farbstoff auch aus dem 1.12-Dioxy-3.9-dibenzoyl-perylen (V) darstellbar ist, führt zu dem Schlusse, daß der Bildung dieser Farbstoffe in der Aluminiumchlorid-Backschmelze des 1.12-Dibenzoyldioxy-perylens (I) eine Friessche Verschiebung vorausgeht. Durch vorzeitige Unterbrechung der Backschmelze, bzw. Ausführung dieser Reaktion unter milderer Bedingungen, konnten wir zwar keinen Zwischenkörper fassen, wohl aber gelang die Feststellung, daß der Bildung der Farbstoffe eine Spaltung des Dibenzoyldioxy-perylens (I) vorausgeht. Die Bildung des blauen, bzw. des grünen, Farbstoffes erfolgt demnach aus den Spaltprodukten, dem 1.12-Dioxy-perylen und dem Benzoylchlorid.

Man kann also zur Darstellung der Farbstoffe auch vom Dioxy-perylen selbst ausgehen. Beim Verbacken dieser Verbindung mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid bildet sich der blaue, Zusatz von Braunstein zur Backschmelze bewirkt die Bildung des grünen Farbstoffes.

Auch andere 1.12-Diaroyldioxy-perylene liefern beim Verbacken mit Aluminiumchlorid und Braunstein grünstichige Farbstoffe, wie z. B. die im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen: 1.12-Di-*p*-brombenzoyldioxy-perylen (II) und das 1.12-Dianisoyldioxy-perylen (III).

Es bleibt nun noch die Frage zu entscheiden, ob der grüne Farbstoff Violanthron- oder Iso-violanthron-Struktur besitzt. R. Scholl⁵⁾ und K. Meyer haben die Grund-Kohlenwasserstoffe dieser beiden Farbstoffe dargestellt. Wir haben die Versuche von Scholl und Meyer auf unseren grünen Farbstoff übertragen und durch Reduktion dieser Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck und Sublimieren des Reduktionsproduktes im Vakuum über Kupfer einen Kohlenwasserstoff erhalten, der in seinen Eigenschaften mit dem von Scholl⁶⁾ und Meyer aus Iso-violanthron dargestellten übereinstimmt. Damit ist wohl der Nachweis erbracht, daß unser grüner Farbstoff ein Derivat des Iso-violanthrons ist. Die Tatsache, daß die Bildung des grünen Farbstoffes nur erfolgt, wenn man der Aluminiumchlorid-Backschmelze des Dioxy-perylen mit Benzoylchlorid Braunstein zusetzt, bzw. Perylen-1.12-chinon und Benzoylchlorid der Backschmelze unterzieht, läßt ihn als Abkömmling des Perylen-1.12-chinons erscheinen, womit auch seine Unlöslichkeit in Natronlauge übereinstimmt. Der grüne Farbstoff ist zu bezeichnen als 3(CO), 4.9(CO), 10-Dibenzoylen-perylen-1.12-chinon (VI) (Dioxo-iso-violanthron). Über die Natur des blauen Farbstoffes werden wir in einer späteren Mitteilung berichten. Vielleicht leitet sich dieser vom Perylen-1.12-peroxyd⁷⁾ ab.

Im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Arbeiten haben wir auch das Perylen-1.12-chinon⁸⁾ (IV) etwas eingehender untersucht und durch Darstellung einiger Abkömmlinge charakterisiert. Brom wirkt auf dieses Chinon unter Bildung eines Tetrabrom-Additionsproduktes ein, das durch Kochen mit Benzol und Pyridin in ein Dibrom-perylen-1.12-chinon überführbar ist. Träger als die Einwirkung des Broms verläuft die des Chlors. Dieses gibt nur ein leicht zersetzliches Dichlor-Additionsprodukt, das in ein Monochlor-perylen-1.12-chinon verwandelt werden kann. Die Nitrierung führt zu einem Dinitro-perylen-1.12-chinon, dessen Reduktion zum freien Amin nicht gelang, wohl aber ließ sich aus dem Nitrokörper durch reduzierende Acetylierung ein *N*-Tetraacetyldiamino-1.12-diacetyldioxy-perylen darstellen.

Wir versuchten auch, durch Einwirkung von Hydrazin auf Perylen-1.12-chinon das Perylen-1.12-azin darzustellen. Das kristallisierbare, stickstoff-haltige Einwirkungsprodukt ist aber durch Dioxyperylen, das durch die reduzierende Wirkung des Hydrazins entsteht, verunreinigt; eine völlige Abtrennung dieser Verunreinigung gelang uns nicht.

⁵⁾ B. **67**, 1229 [1934].

⁶⁾ a. a. O. 1234.

⁷⁾ A. Zinke, K. v. Schieszl u. Fr. Hanus, Monatsh. Chem. **67**, 196 [1936].

⁸⁾ A. Zinke u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. **45**, 232 [1924]; **67**, 200 [1936].

Beschreibung der Versuche.

Dioxo-isoviolanthron (VI).

a) Aus Perylen-1.12-chinon (IV): 1 g reines Perylen-1.12-chinon⁶⁾ wird mit 4 g wasser-freiem sublimierten Aluminiumchlorid fein verrieben, das Gemenge mit 1.5 g Benzoylchlorid angeteigt und unter Feuchtigkeits-Abschluß im Ölbad 1 Stde. auf 160—170° erhitzt. Man zersetzt die erkaltete Schmelze mit angesäuertem Wasser und kocht das Rohprodukt mehrmals mit verd. Salzsäure aus. Der durch Umküpen gereinigte Farbstoff ist ein dunkles, violett-metallisch glänzendes Pulver. Ausbeute: 0.7—0.8 g.

In den tiefer siedenden organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff fast unlöslich, schwer löslich mit blauer Farbe und roter Fluorescenz in siedendem Nitro-benzol. Die Küpe ist rein blau und fluoresciert nicht. Baumwolle zieht blau auf, beim Verhängen an der Luft erhält man sehr rasch ein blautichiges Grün. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit violett-blauer Farbe und roter Fluorescenz löslich. Durch Zusatz einer geringen Menge Wasser werden grüne Flocken gefällt, beim weiteren Verdünnen färben sich diese blau. Macht man die Flüssigkeit alkalisch, wird die Farbe der Flocken wieder grün.

Zur Analyse wurde der ungeküpte Farbstoff zunächst zur Entfernung geringer Mengen einer blaufärbenden Verunreinigung mit siedendem Xylol extrahiert und der Rückstand aus siedendem Nitro-benzol umgelöst. So erhält man das Produkt als dunkles, mikro-krystallines Pulver.

2.720 mg Sbst.: 8.41 mg CO₂, 0.88 mg H₂O.

C₃₄H₁₄O₄ (486.11). Ber. C 83.93, H 2.90. Gef. C 84.31, H 3.62.

b) Aus 1.12-Dibenzoyldioxy-perylen (I): Reaktions-Ansatz: 0.5 g Dibenzoylverbindung, 2 g Aluminiumchlorid, 0.5—1 g Braunstein. —
c) Aus 1.12-Dioxy-perylen (I, R = H): Ansatz: 0.5 g Dioxy-perylen⁶⁾, 2 g Aluminiumchlorid, 0.8 g Benzoylchlorid, 0.5 g Braunstein. —
Ausführung und Aufarbeitung für die Beispiele b und c wie unter a) angegeben.

Iso-violanthron⁶⁾ aus Dioxo-isoviolanthron (VI).

0.35 g des grünen Farbstoffes wurden mit 7 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und 0.35 g rotem Phosphor 8 Stdn. im Rohr auf 220° erhitzt. Das Rohprodukt wird in der Hülse mit Xylol extrahiert und die Lösung eingeengt. Das in gelben Plättchen krystallisierte Hydrierungsprodukt wird mit 10 Tln. Kupferpulver vermischt und im Kohlendioxyd-Strom im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe bei etwa 460° rasch sublimiert. Man erhält den Kohlenwasserstoff in prachtvollen, granatroten, schon analysen-reinen Plättchen.

4.008 mg Sbst.: 14.08 mg CO₂, 1.50 mg H₂O.

C₃₄H₁₈. Ber. C 95.75, H 4.25. Gef. C 95.76, H 4.19.

1.12-Diacetyldioxy-perylen (I, R = CO.CH₃).

3 g feingepulvertes Perylen-1.12-chinon werden mit 6 g Zinkstaub und 6 g gepulvertem, wasser-freiem Natriumacetat in 60 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man verdünnt mit 60 ccm Eisessig von 110° und filtriert heiß. Zur Abscheidung des Acetyl-derivates läßt man das Filtrat in 600 ccm Wasser einfließen, erwärmt kurze

Zeit und trennt das in leuchtend gelben Flocken ausgeschiedene Produkt durch Filtrieren von der Flüssigkeit. Zur Reinigung kristallisiert man aus Petroläther-Benzol (3:1) um. Derbe, prismatische Krystalle, Schmp. 196° (unkorr.). In den tiefer siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht mit hellgelber Farbe und starker blauer Fluorescenz löslich.

3.844 mg Sbst.: 10.97 mg CO₂, 1.61 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₄. Ber. C 78.23, H 4.38. Gef. C 77.83, H 4.69.

1.12-Dioxy-3.9-dibenzoyl-perylen (V).

1 g des Diacetyldioxy-perylens wird mit 2.5 g wasser-freiem Aluminiumchlorid fein verrieben, das Gemenge in 50 ccm Schwefelkohlenstoff verteilt und 1 ccm Benzoylchlorid zugefügt. Nach 24-stdg. Stehen bei 15—20° kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß. Man zersetzt, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und kocht den Rückstand mit salzsäure-haltigem Wasser aus. Das Produkt ist auch in den tiefer siedenden organischen Mitteln leicht löslich; es konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Zur Verseifung kocht man das Rohprodukt mit 1-proz. alkohol. Natronlauge und fällt aus der filtrierten violetten Lösung das Dioxy-dibenzoyl-perylen mit verd. Salzsäure aus. Zur Reinigung fällt man zunächst aus Eisessig mit Wasser um, löst dann in Benzol und fügt tiefsiedenden Petroläther zu, wodurch zunächst ein Teil der Verbindung amorph abgeschieden wird. Aus der filtrierten Mutterlauge kristallisieren nach längerem Stehen dunkelrote Plättchen aus, die weiter durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden können. Die neue Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, in wäßriger Lauge rotviolett. Die Lösungen in organischen Mitteln haben braungelbe Farbe und fluorescieren grünlichgelb. Die Substanz schmilzt bei etwa 217° (unt. Zers.).

3.968 mg Sbst.: 12.06 mg CO₂, 1.61 mg H₂O.

C₃₄H₂₀O₄. Ber. C 82.92, H 4.10. Gef. C 82.94, H 4.54.

3.9-Dibenzoyl-perylen-1.12-chinon.

Das oben beschriebene Dioxy-dibenzoyl-perylen (V) wird durch längeres Kochen seiner benzolischen Lösung mit Bleisuperoxyd zum Chinon oxydiert. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim längeren Stehen braunrote Plättchen aus. Weitere Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig. Die Verbindung ist unlöslich in Natronlauge, in kalter konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Küpe: rotviolett. In organischen Mitteln löst sich die Substanz schwerer als die entsprechende Dioxy-Verbindung, die Lösungen sind braunrot und fluorescieren nicht. Schmp. 212—214° (unkorr.).

3.998 mg Sbst.: 11.91 mg CO₂, 1.40 mg H₂O. — 3.908 mg Sbst.: 11.63 mg CO₂, 1.30 mg H₂O.

C₃₄H₁₈O₄ (+ 1/2 H₂O?). Ber. C 81.74. H 3.84.

Gef. „ 81.23, 81.16, „ 3.92, 3.72.

Tetrabrom-tetrahydro-perylen-1.12-chinon.

Zu einer erkalteten Lösung von 0.3 g Perylen-1.12-chinon in 360 ccm Benzol fügt man eine Lösung von 0.5 ccm Brom in 10 ccm Benzol in kleinen Teilen zu. Nach kurzer Zeit scheiden sich braungrüne Flocken (Chinhydron?) ab. Aus der filtrierten und eingeeengten Lösung kristallisiert das Tetrabromid

in hellgelben Stäbchen aus. Die Verbindung ist sehr zersetzlich, beim Erhitzen im Schmelzpunkts-Röhrchen färbt sie sich bei 170° dunkel und zersetzt sich bei 220—230° unter Gasentwicklung. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung langsam mit roter Farbe auf, beim Erwärmen wird die Lösung grün. Die gebräuchlichen organischen Mittel lösen leicht mit hellgelber Farbe.

4.092 mg Sbst.: 5.00 mg AgBr.

$C_{20}H_{10}O_2Br_4$. Ber. Br 53.13. Gef. Br 52.00.

Dibrom-perylen-1.12-chinon.

Zur Abspaltung des Bromwasserstoffes kocht man das Tetra-bromid kurze Zeit mit etwa der 60-fachen Menge Pyridin. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dibrom-perylen-1.12-chinon in roten Nadeln aus. Die neue Verbindung ist in den tiefer siedenden Mitteln fast unlöslich, leicht löslich in siedendem Nitro-benzol und Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün gefärbt, die Küpe gelb; Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, die Ausfärbungen sind luft-beständig. Durch Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, wird die Ausfärbung rasch rot.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Pyridin umkrystallisiert. Schmp. 272° unt. Zers. — 3.640 mg Sbst.: 3.14 mg AgBr.

$C_{20}H_8O_2Br_2$. Ber. Br 36.36. Gef. Br 36.70.

Dichlor-dihydro-perylen-1.12-chinon.

In eine kalte Lösung von 0.4 g Perylen-1.12-chinon in 520 ccm Benzol leitet man $\frac{1}{2}$ Stde. getrocknetes Chlor ein. Die Farbe der Lösung hellt sich auf. Aus der auf 50 ccm eingengten Lösung fällt das Dichlor-Derivat in gelben Plättchen aus. Die Verbindung ist sehr zersetzlich; sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung schmutzig-grün.

Da sich die Verbindung sehr rasch unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zersetzt, konnten bei der Analyse keine gut stimmenden Werte erzielt werden. — 3.782 mg Sbst.: 2.78 mg AgCl.

$C_{20}H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 20.09. Gef. Cl 17.95.

Monochlor-perylen-1.12-chinon.

Man kocht das vorstehend beschriebene Dichlorid mit Benzol, dem man etwa 10% Pyridin zugesetzt und krystallisiert das erhaltene Produkt aus Eisessig um. Rote Nadeln, Schmp. 271—272° unter Gasentwicklung. Die Küpe ist gelb, die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure schmutzig-grün.

3.961 mg Sbst.: 1.90 mg AgCl.

$C_{20}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 11.21. Gef. Cl 11.87.

Dinitro-perylen-1.12-chinon.

Man löst 1 g fein pulverisiertes Perylen-1.12-chinon in 50 ccm Salpetersäure ($d = 1.34$) und erwärmt die braunviolette Lösung kurze Zeit gelinde. Starke Entwicklung nitroser Gase, die Lösung wird rot, Ausscheidung roter Nadeln. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man 5 Min. sieden, filtriert nach dem Erkalten und wäscht mit Salpetersäure und Alkohol. Ausbeute 1—1.1 g. In den gebräuchlichen, niedrig siedenden Mitteln ist die Verbindung unlöslich, in siedendem Nitro-benzol leicht mit roter Farbe löslich. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violett, Küpe orange-gelb mit

starker grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen im Schmelzpunkts-Röhrchen zersetzt sich die Substanz über 305°.

Zur Analyse wurde mehrmals aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. — 3.95 mg Sbst.: 0.2636 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{20}H_8O_4N_2$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.55.

N-Tetraacetyl-diamino-1.12-diacetyldioxy-perylen.

1 g der fein pulverisierten Dinitro-Verbindung wird in 30 ccm Essigsäure-anhydrid mit 2 g Zinkstaub und 2 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man verdünnt mit 30 ccm siedendem Eisessig, filtriert heiß und gießt das Filtrat in 300 ccm Wasser ein. Das gelbe, krystalline Reduktionsprodukt wird zur Reinigung zunächst aus einer Mischung Benzol-Petroläther und dann aus Benzol umkrystallisiert. Hellgelbe Plättchen, leicht löslich mit schwach gelber Farbe und starker blauer Fluorescenz in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 246—247° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: zunächst hellgelb ohne Fluorescenz, nach wenigen Sekunden dunkel braunrot mit starker grüner Fluorescenz.

3.822 mg Sbst.: 9.55 mg CO₂, 1.52 mg H₂O. — 3.041 mg Sbst.: 0.131 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{32}H_{24}O_8N_2$. Ber. C 67.82, H 4.63, N 4.95.
Gef. „ 68.14, „ 4.45, „ 4.78.

1.12-Di-*p*-brombenzoyldioxy-perylen (II) (Fr. Köppl).

Man schüttelt eine erkaltete Küpe von 1 g Perylen-1.12-chinon in 100 ccm 8-proz. Natronlauge mit einer Lösung von 10 g *p*-Brom-benzoylchlorid in Äther. Der Ester scheidet sich in gelben, krystallinen Flocken aus. Zur Reinigung löst man aus siedendem Eisessig um. Gelbbraune, prismatische Plättchen, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol und Nitro-benzol, wenig löslich in siedendem Alkohol. Schmp. 247°.

5.378 mg Sbst.: 3.08 mg AgBr.

$C_{24}H_{18}O_4Br_2$. Ber. Br 24.59. Gef. Br 24.37.

Beim Verbacken des Di-*p*-brombenzoyl-Derivates mit der 4-fachen Menge Aluminiumchlorid und der doppelten Menge Braunstein bei 165—175° erhält man auch einen Farbstoff, der aus blauer Küpe Baumwolle in lebhaften grünen Tönen färbt. Führt man die Backschmelze bei 100—110° durch, so läßt sich aus dem Rohprodukt mit verd. Natriumcarbonat-Lösung fast quantitativ die *p*-Brom-benzoesäure isolieren, ein Beweis, daß schon bei dieser Temperatur eine Spaltung des Esters eintritt.

1.12-Dianisoyldioxy-perylen (III) (Fr. Köppl).

Wird wie die vorstehend beschriebene Verbindung durch Schütteln einer Küpe des Perylen-1.12-chinons mit einer ätherischen Lösung von Anisoylchlorid gewonnen. Das Rohprodukt krystallisiert man zur Reinigung aus Toluol um. Gelbe Plättchen, leicht löslich in siedendem Nitro-benzol und Xylol, ziemlich löslich in siedendem Benzol und Aceton, wenig in Alkohol. Schmp. 188° (unkorr.). Beim Verbacken mit Aluminiumchlorid und Braunstein erhält man einen graugrün färbenden Küpenfarbstoff.

4.081 mg Sbst.: 11.70 mg CO₂, 1.64 mg H₂O.

$C_{28}H_{24}O_6$. Ber. C 78.23, H 4.38. Gef. C 78.19, H 4.50.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Kurt Scholtis in unserem Laboratorium ausgeführt.