

$\alpha$ -Naphthyl-dibenzo-xantheniumperchlorat (IX, X = ClO<sub>4</sub>).

Aus einer heißen Eisessig-Lösung voranstehenden Carbinols scheidet sich bei Zugabe von 70-proz. Perchlorsäure das Salz in orangeroten Nadeln mit gelbgrünem Oberflächenglanz ab, die unter Aufschäumen bei 325° schmelzen (sintern 10° früher). Halochromie mit konz. Schwefelsäure wie beim Carbinol.

0.1712 g Sbst.: 0.0502 g AgCl.

C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>Cl. Ber. Cl 6.99. Gef. Cl 7.25.

Dehydro-*ms*- $\alpha$ -naphthyl-dibenzo-xantheniumperchlorat  
(IX a, X = ClO<sub>4</sub>).

Durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes auf das ringoffene Salz in siedendem Eisessig, durch den man gleichzeitig einen geringen Sauerstoffstrom leitet, erhält man den Dehydrokörper in rotbraunen, mikrokristallinen Nadelchen. Ausbeute 0.65 g aus 1 g. Die Mutterlauge enthält kein Methan. Aus Eisessig, in dem er bedeutend leichter löslich ist als der *ms*-Phenyl-Vertreter, krystallisiert er in mikroskopischen, verwachsenen, rotbraunen Nadelchen mit bronzem Oberflächenglanz. Die Farbe der Eisessig-Lösung ist violettstichig rot mit schwacher orangeroter Fluoreszenz, die mit Wasser nicht verschwindet. Sie lösen sich ebenfalls leicht in Alkohol und Aceton, worin sie bei längerem Stehenlassen Hydrolyse erleiden, sowie in Essigsäuremethylester.

0.1215 g Sbst.: 0.0346 g AgCl. — 0.03167, 0.02907 g Sbst.: 0.08563, 0.07868 g CO<sub>2</sub>, 0.01075, 0.01010 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>Cl. Ber. C 73.72, H 3.39, Cl 7.03.

Gef. „ 73.74, 73.81, „ 3.80, 3.81, „ 7.07.

**288. A. Zinke und A. Pongratz: Über das Perylen-tribromid von K. Brass und E. Clar (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, XLVIII. Mitteil.).**

[Aus dem Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 22. Mai 1936.)

In einer vor 4 Jahren erschienenen Mitteilung über Trihalogenide des Perylens beschreiben K. Brass<sup>1)</sup> und E. Clar eine Additionsverbindung dieses Kohlenwasserstoffes mit 3 Atomen Brom. Diese Verbindung bildet sich als krystalliner, dunkler, grünstichiger Niederschlag beim Versetzen einer warmen benzolischen Perylen-Lösung mit Brom im Überschuß. Ursprünglich faßten Brass und Clar dieses Produkt als Molekülverbindung C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub> von radikalartiger Natur auf. Vor kurzem<sup>2)</sup> teilten sie mit, daß das experimentelle Ergebnis endgültig ist, schreiben aber dieser Zwischenstufe der Bromierung nun im Sinne der Auffassung von P. Pfeiffer<sup>3)</sup> und R. Wizinger salzartigen Charakter zu.

Auch wir haben seinerzeit gelegentlich der Darstellung des Dibromperylens<sup>4)</sup> das Auftreten eines dunkel gefärbten Zwischenkörpers beobachtet,

<sup>1)</sup> B. **65**, 1660 [1932].

<sup>2)</sup> B. **69**, 690 [1936].

<sup>3)</sup> A. **461**, 132 [1928].

<sup>4)</sup> A. Zinke u. Mitarbeiter, B. **58**, 327 [1925].

ihn aber nicht näher untersucht. Die inzwischen erschienenen Arbeiten von Brass und Clar veranlaßten uns, eine Nachprüfung vorzunehmen. Wie wir feststellen konnten, ist es nicht möglich, ein stabiles Produkt konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Das Zwischenprodukt ist sehr zersetzlich, der Bromgehalt schwankend und von den Bedingungen der Darstellung und der Dauer der Aufbewahrung abhängig. Wir konnten in keinem Fall bei der Analyse Werte erhalten, die auf die Formel von Brass und Clar stimmen. Wir versuchten deshalb, auf einem anderen Wege einen Aufschluß über die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung zu bekommen. Die Menge des vom Perylen aufgenommenen Broms läßt sich leicht ermitteln mit Hilfe der von E. Rossmann<sup>5)</sup> beschriebenen Methode der Bromdampf-Addition nach P. Becker.

In dünner Schicht einer Brom-Atmosphäre ausgesetzt, nimmt Perylen unter Bildung des dunkel gefärbten Zwischenkörpers rasch 4 Atome Brom auf. Unmittelbar nach der Bildung beginnt das Produkt Bromwasserstoff abzuspalten, seine Farbe hellt sich auf, nach längerem Aufbewahren ist sein Bromgehalt wesentlich vermindert. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Toluol oder Nitrobenzol geht es unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Dibromperylene über. Damit erscheint wohl der Nachweis erbracht, daß die Perylen-Brom-Additionsverbindung keine unpaarige ist, sie entspricht vielmehr der Formel  $C_{20}H_{12}Br_4$ .

Perylen ist ein Kohlenwasserstoff von stark ungesättigtem Charakter, der, ähnlich wie die von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern untersuchten asymmetrischen Diaryl-äthylene, ein tieffarbiges Perbromid geben könnte. In Übereinstimmung damit steht die Halochromie-Erscheinung, die beim Lösen dieses Kohlenwasserstoffes in konz. Schwefelsäure auftritt. Wie wir festgestellt haben, wird Perylen von konz. Schwefelsäure bei etwa  $-8^{\circ}$  nicht angegriffen, es entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der man Perylen mit Eiswasser unverändert fällen kann. Beim Auflösen bei Zimmertemperatur kann diese grüne Stufe vorübergehend auch beobachtet werden<sup>6)</sup>.

Da aber Perylen sehr leicht naszierenden Wasserstoff<sup>7)</sup> aufnimmt und mit Chlor Additionsprodukte<sup>8)</sup> gibt, ist auch an die Möglichkeit zu denken, daß das oben beschriebene Tetrabromid ein normales Additionsprodukt ist. Für diese Auffassung spricht die Zersetzung zu Dibromperylenen beim Umkrystallisieren aus siedenden organischen Lösungsmitteln. Die tiefe Farbe einer Tetrabrom-Additionsverbindung wäre durch ihre chinoide Struktur erklärlich, die bekannten Perylenchinone sind ja auch zum Teil tieffarbige Verbindungen.

### Beschreibung der Versuche.

a) Darstellung der Additionsverbindung nach Brass und Clar: Eine warme Lösung von 1 g Perylen in 80 g Benzol wurde mit einer Lösung von 2.5 g Brom in 10 g Benzol versetzt. Die Additionsverbindung fällt sofort als grünschwärzer, krystalliner Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Benzol und trocknet im Vakuum bei  $90^{\circ}$ .

<sup>5)</sup> B. **65**, 1847 [1932].

<sup>6)</sup> A. Zinke, Monatsh. Chem. **61**, 1 [1932].

<sup>7)</sup> A. Zinke u. O. Benndorf, Monatsh. Chem. **59**, 241 [1932]; **64**, 87 [1934].

<sup>8)</sup> A. Zinke, K. Funke u. H. Ipavic, Monatsh. Chem. **48**, 741 [1927].

Von den zahlreichen Analysen führen wir nur einige an: 3.896 mg Sbst.: 6.66 mg  $\text{CO}_2$ , 0.74 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.165 mg Sbst.: 7.02 mg  $\text{CO}_2$ , 0.93 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.985 mg Sbst.: 4.75 mg AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . Ber. C 48.80, H 2.46, Br 48.74.  
Gef. „ 46.62, 45.97, „ 2.13, 2.50, „ 50.66.

b) Darstellung der Additionsverbindung nach der Methode der Bromdampf-Addition: Etwa 0.1 g feinst gepulvertes Perylen wird in dünner Schicht auf dem Glasfilterboden eines flachen Gooch-Tiegels ausgebreitet und in einen mit Bromdampf gefüllten Exsiccator gebracht. Die Bromaufnahme vollzieht sich in 3—5 Min., das Perylen färbt sich grünstichig schwarz. Nach der Entnahme entfernt man den Überschuß an Brom durch schwaches Durchsaugen eines Luftstromes; vor der Wägung läßt man noch einige Min. im geschlossenen Wägegglas stehen.

0.0855 g Perylen nahmen in 5 Min. 0.1080 g Brom auf. — 0.0767 g Perylen in 4 Min. 0.0948 g Brom.

Dies entspricht: 3.98 bzw. 3.91 Atomen Brom.

Das bei der 2. Bestimmung erhaltene Präparat wurde etwa 20 Min. nach der Darstellung analysiert.

4.552 mg Sbst.: 7.62 mg  $\text{CO}_2$ , 0.93 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Gef. C 45.65, H 2.29.

Es ist nicht haltbar, spaltet ständig Bromwasserstoff ab und färbt sich allmählich olivbraun. Nach 80-stdg. Aufbewahren im Exsiccator über Chlorcalcium zeigte das Präparat der 2. Bestimmung (0.1715 g) eine Abnahme von 0.0320 g.

Zur Bestimmung der Menge des aufgenommenen Broms auf mikroanalytischem Wege wurde Perylen in dünner Schicht auf einen Objektträger ausgestrichen und wie früher beschrieben mit Bromdampf behandelt.

1.443 mg Perylen nahmen in 2 Min. 1.84 mg Br auf. — 3.148 mg Perylen in 6 Min. 4.225 mg Br. — 2.397 mg Perylen in 5 Min. 2.823 mg Br.

Dies entspricht: 4.02 bzw. 4.24 bzw. 3.80 Atomen Brom.

Durch Umkrystallisieren der Brom-Additionsverbindung aus siedendem Nitrobenzol erhält man 3.9-Dibrom-perylen in braungelben Nadeln; Schmp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren: 289—290° (unkorr.).

5.092 mg Sbst.: 4.65 mg AgBr.  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . Ber. Br 38.98. Gef. Br 38.86.

Die analytischen Bestimmungen wurden ausgeführt von den HHrn.: Dr. Fr. Stimler, Dr. K. Scholtis und F. Hanus.