

43. A. Zinke und A. Pongratz: Über die Perylen-trihalogenide von K. Brass und E. Clar (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, XLIX. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1936.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Mitteilung¹⁾ haben wir den Nachweis erbracht, daß das von Brass und Clar²⁾ beschriebene „Perylen-tribromid“ kein Produkt konstanter Zusammensetzung ist. Das primäre Einwirkungsprodukt von Brom auf Perylen ist vielmehr ein Perylen-tetrabromid.

In einer Erwiderung³⁾ auf unsere Feststellungen berufen sich Brass und Clar auf die Konstanz der Zusammensetzung ihres „Perylen-tribromides“ und bemängeln, daß wir von unseren zahlreichen Analysen der Bromprodukte nur eine Brombestimmung angegeben haben.

Um diesen Mangel zu beheben, führen wir einige weitere Brombestimmungen an, obwohl wir glauben, daß auch die damals mitgeteilten Werte trotz Richtigstellung einiger Rechenfehler durch Brass und Clar zur Stützung unserer Auffassung hinreichen.

Brass und Clar bezweifeln auch die Konstanz der Zusammensetzung des Tetrabromides und sehen in dem Umstand, daß wir bei dessen Darstellung das überschüssige Brom nicht bei erhöhter Temperatur entfernt haben, eine Ursache für die hohen Bromwerte.

Wir führten nun auch einige Bestimmungen in der Weise durch, daß wir das überschüssige Brom durch einen 50–60° warmen Luftstrom entfernten. Auch das Ergebnis dieser Versuche entspricht nicht den Erwartungen von Brass und Clar. Trotz der geänderten Versuchsbedingungen zeigen die Bestimmungen deutlich, daß zunächst 4 Atome Brom aufgenommen werden. Wir haben die Versuche in der Weise ausgeführt, daß wir das Produkt der Bromdampf-Einwirkung wiederholt nach jeweiligem Durchsaugen warmer Luft gewogen haben. Wir konnten feststellen, daß zunächst die Gewichtsabnahme fast nur durch Verdampfung des mechanisch anhaftenden Broms erfolgt. Nach Aufhören der Abgabe von elementarem Brom entspricht der Bromgehalt dem Tetrabromid. Die weitere Abnahme durch Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt nun wesentlich langsamer. Der Bromgehalt eines im Vakuumexsiccator aufbewahrten Präparates war selbst nach Stunden noch immer wesentlich höher als einem Perylen-tribromid entspricht.

Wir sehen uns deshalb nicht veranlaßt, von unserer ursprünglichen Annahme abzugehen, und halten es für feststehend, daß bei Einwirkung von Brom auf Perylen zunächst ein Perylen-tetrabromid entsteht, das sich allmählich unter Abgabe von Bromwasserstoff zersetzt unter Bildung eines Gemisches von Bromsubstitutionsprodukten. Aus diesem läßt sich durch Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln 3.9-Dibrom-perylen in reinem Zustand isolieren.

Auch das 3.9-Dibrom-perylen gibt, einer Bromdampf-Atmosphäre ausgesetzt, eine tief gefärbte Additionsverbindung, deren Bromgehalt ebenfalls veränderlich ist. Unter den gleichen Bedingungen wird 3.9-Dichlor-perylen durch Brom nicht verändert.

In ihrer Erwiderung führen Brass und Clar zur Stützung ihrer Auffassung auch das von ihnen beschriebene „Perylen-trijodid“ an. Sie behaupten, bei

¹⁾ B. 69, 1591 [1936].

²⁾ B. 65, 1660 [1932].

³⁾ B. 69, 1977 [1936].

dieser Verbindung jodometrisch einwandfrei festgestellt zu haben, daß sie 3 Atome Jod enthält.

Wir sahen uns genötigt, auch diese Angaben zu überprüfen und haben das Perylen-trijodid näher untersucht. Wir wollen gleich vorwegnehmen, daß auch in diesem Falle die Angaben von Brass und Clar nicht zutreffen, daß vielmehr das „Perylen-trijodid“ keine konstante Zusammensetzung hat und der Jodgehalt stets höher gefunden wurde, als einem „Perylen-trijodid“ entspricht. Die Darstellung wurde im Prinzip nach den sehr unvollständigen Angaben der beiden Autoren vorgenommen; der Jodgehalt der gewonnenen, schön krystallisierten Produkte ist von der Konzentration und Gesamtmenge des im Benzol gelösten Jods abhängig. Er wurde, wie schon erwähnt, durchwegs höher gefunden, als dem „Perylen-trijodid“ entspricht. Wir haben die Bestimmung sowohl auf trockenem Wege durch Absublimieren des in der Wärme leicht abspaltbaren Jods durchgeführt, wie auch auf jodometrischem Wege, und zwar in der Weise, daß wir sowohl das Jod als auch das Perylen der Menge nach bestimmten, um vom eventuellen Gehalt der Substanz an Lösungsmittel unabhängig zu sein. Durch diese Arbeitsweise ist es möglich, unmittelbar nach der Isolierung des Jodkörpers die Jodbestimmung beginnen zu können, wodurch gewissermaßen der „Anfangswert“ des Jodgehaltes ermittelt werden kann. Ein Präparat versuchten wir auch durch Umkrystallisieren aus jodhaltigem Benzol in der Wärme zu reinigen. Die in Benzol gelöste Jodmenge war so gewählt, daß beim Erkalten ein Auskrystallisieren von freiem Jod nicht eintreten konnte. Wir erhielten sehr schön krystallisierte Präparate, die zum Teil sogar einen höheren Jodgehalt zeigten, als einem Perylen-tetrajodid entspricht.

Diese Versuchsergebnisse führen zum Schluß, daß das „Perylen-trijodid“ keine definierte Verbindung ist. Möglicherweise bilden sich aus Perylen bzw. Perylen-Jod-Additionsverbindungen und freiem Jod Mischkrystalle.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß weder das von Brass und Clar beschriebene Perylen-tribromid noch das Perylen-trijodid Verbindungen von konstanter Zusammensetzung sind. Perylen bildet mit Brom zunächst ein Perylen-tetrabromid, das sehr zersetzlich ist und unter Abgabe von Bromwasserstoff in Bromsubstitutionsprodukte übergeht. Perylen und Jod bilden schön krystallisierte Addukte, deren Zusammensetzung aber nicht konstant ist.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von K. Scholtis und F. Hanus.)

- a) Analysen der Brom-Additionsverbindung, dargestellt nach Brass und Clar²⁾.

Darstellung der zu den Analysen verwendeten Substanz: 1 g Perylen wurde in 100 ccm siedendem Benzol gelöst und in die warme Lösung 3 g Brom, gelöst in 10 ccm Benzol, eingetragen. Der dunkle, krystalline Niederschlag wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet.

1) Der so dargestellte Körper wurde 1 Stde. bei 96° im Vak. in der Trockenpistole getrocknet und analysiert:

5.754, 5.377 mg Sbst.: 6.81, 6.39 mg AgBr.

$C_{20}H_{12}Br_3$. Ber. Br 48.74.

$C_{20}H_{12}Br_4$. Ber. Br 55.91. Gef. Br 50.35, 50.56.

2) Analyse der nach 1) getrockneten Substanz nach weiterem 24-stdg. Stehen im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid und Paraffin:

4.760 mg Sbst.: 5.66 mg AgBr.

Gef. Br 50.59.

3) Die nach a) dargestellte Substanz wurde zunächst nach 2-stdg. Trocknen im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid und Paraffin analysiert und eine zweite Analyse nach weiterem 24-stdg. Stehen im Vakuumexsiccator ausgeführt:

5.585, 4.818 mg Sbst.: 6.76, 5.90 mg AgBr.

Gef. Br 51.50, 52.12.

Die Versuche zeigen, daß der Zerfall bei höherer Temperatur rascher erfolgt, daß aber die Bromwerte in keinem Falle einem Tribromid entsprechen.

Der höhere Bromwert nach 24-stdg. Trocknen ist wohl darauf zurückzuführen, daß die nur kurz getrocknete Substanz noch Benzol eingeschlossen enthält.

4) Analyse eines Präparates, das 3 Monate in einem Röhrchen aufbewahrt war und nun neuerdings nach Trocknen im Vak. bei 90° analysiert wurde:

4.562 mg Sbst.: 5.31 mg AgBr.

Gef. Br. 49.52%.

Dieser Bromwert nähert sich dem des Perylen-tribromides. Dieses kann aber nicht vorliegen, da das analysierte Präparat aus dem zunächst gebildeten Additionsprodukt durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden ist. Es kann sich also bei dieser Substanz nur um eine Additionsverbindung von Bromsubstitutionsprodukten des Perylens und Brom handeln. Zu Substanzen ähnlicher Zusammensetzung gelangt man auch, wenn man Dibrom-perylen einer Bromdampf-Atmosphäre aussetzt und das entstehende dunkle Produkt im Exsiccator längere Zeit stehen läßt. Über diese Versuche werden wir später eingehender berichten.

b) Bestimmung der Brom-Aufnahme bei Einwirkung von Bromdampf auf Perylen.

Die Versuche wurden nach der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Art durchgeführt, der Überschuß an Brom aber durch Durchsaugen eines warmen, getrockneten Luftstromes entfernt. Zum Vergleich wurde eine zweite Versuchsreihe unter Durchsaugen eines kalten Luftstromes ausgeführt. Die Versuche ergaben folgendes:

Beim Durchsaugen von Luft wird zunächst Brom entfernt, was an der Färbung des Gasstromes deutlich erkennbar ist. Nach Aufhören der Bromabgabe entspricht der ermittelte Bromgehalt 4 Atomen Brom. Dieser Wert, der natürlich beim Durchsaugen von warmer Luft rascher erreicht wird, bleibt einige Wägungen hindurch annähernd konstant und liegt noch nach 24-stdg. Aufbewahren der Substanz im Exsiccator wesentlich höher als einem Tribromid entspricht.

1) 0.0545 g Perylen wurden in einem flachen Glasfilter-Goochtiiegel auf die in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Art 5 Min. mit Bromdampf behandelt. Nach jeweiligem Durchsaugen getrockneter, warmer Luft wurde das Gewicht ermittelt. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Dauer des Durchsaugens von Luft:

10 Min. (Aufhören der Brom-Abgabe) 0.1241 g; weitere 5 Min. 0.1230 g; 5 Min. 0.1213 g; nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen im Vakuumexsiccator: 0.1213 g; nach 36-stdg. Stehen im Exsiccator: 0.1151 g.

Bromgehalt in %: 56.08; 55.69; 55.07; 55.07; 52.65.

$C_{20}H_{12}Br_3$. Ber. Br 48.74. $C_{20}H_{12}Br_4$. Ber. Br 55.91.

2) Durchführung der gleichen Bestimmung unter Anwendung eines getrockneten, kalten Luftstromes zur Entfernung des überschüss. Broms:

Angewendete Perylenmenge: 0.0574 g. 18 Min. (Aufhören der Brom-Abgabe) 0.1324 g; weitere 10 Min.: 0.1291 g; 5 Min.: 0.1280 g; 10 Min.: 0.1277 g; nach 24-stdg. Stehen im Exsiccator im Vak.: 0.1219 g.

Bromgehalt in %: 56.6; 55.54; 55.15; 55.05; 52.91.

c) Perylen-Jod-Additionsverbindung.

Darstellung.

Eine Lösung von 1.75 g Perylen in 250 ccm Benzol wurde in einem Kolben mit seitlichen Ansatz, in dem sich 12.80 g Jod befanden, unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die im seitlichen Ansatz kondensierten Benzoldämpfe lösten das Jod in etwa 10 Min. auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Additionsprodukt in dunklen, metallisch glänzenden Nadeln aus. Die Substanz beginnt im geschlossenen Röhrchen bei 170° zu schmelzen, was auch Brass und Clar²⁾ festgestellt haben. Bei 190° ist sie flüssig; ob sie vollkommen durchgeschmolzen ist, läßt sich der dunklen Farbe wegen nicht feststellen. Zweifellos liegt der Beginn des Schmelzpunktes höher als der von reinem Jod. Die genannten Autoren geben an, daß die Substanz das Jod nach mehreren Stunden verliert. Die Verbindung ist wesentlich haltbarer, als dieser Angabe entspricht; selbst nach mehreren Tagen enthält die Substanz noch immer Jod.

Analysen.

1) 0.6960 g eines Präparates (mit Benzol gewaschen und dann 20 Min. mit einem trocknen Luftstrom getrocknet) wurden in 70 ccm Wasser suspendiert und der Flüssigkeit 8 g Kaliumjodid zugesetzt. Da die vollständige Zersetzung selbst nach 20-stdg. Stehen nicht eintrat, wurden nochmals 8 g Kaliumjodid in der Flüssigkeit gelöst und dann 20 Min. am siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Stärkekleister versetzt und mit n_{10}^{\prime} -Thiosulfat titriert.

Es wurden verbraucht: 34.62 ccm entspr. 63.14 % Jod.

2) Analyse wie unter 1), aber mit einem Präparat, das 24 Stdn. über Calciumchlorid und Paraffin aufbewahrt worden war:

0.4045 g Sbst. verbraucht.: 19.73 ccm n_{10}^{\prime} -Thiosulfat entspr. 61.91 % Jod.

3) 0.3374 g des gleichen Präparates wurden mit überschüss. Thiosulfatlösung übergossen und zur Zersetzung unter gutem Durchmischen etwa 2 Stdn. stehen gelassen. Der Überschuß des Thiosulfates wurde mit n_{10}^{\prime} -Jod bestimmt.

Verbrauch: 16.5 ccm n_{10}^{\prime} -Thiosulfat entspr. 62.07 % Jod.

4) 0.4714 g eines frisch dargestellten Jodkörpers, der im Vak. 1 Stde. über Calciumchlorid und Paraffin getrocknet worden war, wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodid in 15 ccm Wasser in einem Kolben mit Contat-Göckel-Verschuß übergossen. Die Verschußvorrichtung war ebenfalls

mit verd. Kaliumjodid-Lösung gefüllt. Die Zersetzung wurde unter Erwärmen am Wasserbade vorgenommen. Auf diese Weise werden Verluste vermieden, da die aufsteigenden Joddämpfe von der Verschlusßflüssigkeit zurückgehalten werden. Die Bestimmung des Jods erfolgte durch Titration. Um einwandfreie Analysenergebnisse zu erhalten, wurde auch das Perylen der Menge nach bestimmt.

0.4714 g Subst. verbraucht. 23.0 ccm n_{10} -Thiosulfat entspr. 0.2919 g = 61.92% Jod.

Die Menge des zurückgewonnenen Perylens betrug 0.1794 g. Summe der Bestandteile: 0.4713 g, entspr. demnach der Einwaage.

5) Bestimmung durch Absublimieren des Jods (gelegentlich des Versuches, das Halogen im Jodkörper im Preglschen Perlenrohr zu bestimmen).

Einwaage: 4.335 mg Jodkörper, Menge des Perylen-Rückstandes: 1.620 mg entspricht 37.37% Perylen bzw. 62.63% Jod.

6) Für die weiteren Analysen wurden 2 g des Jodkörpers aus einer Lösung von 10 g Jod in 200 ccm Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten fiel die Verbindung in dunklen Nadeln aus. Die Bestimmungen wurden mit der benzolfeuchten Substanz vorgenommen. Ungefähr 0.8 g Substanz wurden auf die früher beschriebene Weise analysiert.

Es wurden verbraucht: 46.2 ccm n_{10} -Thiosulfat = 0.5864 g Jod; die Menge des rückgewonnenen Perylens betrug 0.2575 g. Der Jodgehalt entspr. 69.48% Jod.

7) Bei einem weiteren Versuch wurden 1.3 g des Jodkörpers aus einer minder konzentrierten Jod-Benzol-Lösung (3 g Jod auf 130 ccm Benzol) umkrystallisiert und ungefähr 0.3 g der erhaltenen Krystalle auf die beschriebene Weise analysiert.

Es wurden verbraucht: 14.3 ccm n_{10} -Thiosulfat = 0.1815 g Jod; das zurückgewonnene Perylen wog 0.1062 g, entspr. 63.09% Jod.

$C_{20}H_{12}J_3$. Ber. 60.17% Jod. $C_{20}H_{12}J_4$. Ber. 66.83% Jod.

44. Oskar Baudisch: Zur Erkenntnis der Beziehung zwischen Raumstruktur und biokatalytischen Eigenschaften allotroper Eisenoxyde, IV. Mitteil.

[Aus d. Staatl. Wissenschaftl. Institut für Balneologie, Saratoga Springs/N. Y., U. S. A.]
(Eingegangen am 27. November 1936.)

Unsere Arbeiten über die Raumstruktur allotroper Eisenoxyde im Zusammenhang mit ihrer biologischen Wirkung wurden vor zehn Jahren am Rockefeller-Institut für medizinische Forschung begonnen¹⁾. Es wurde der Wachstumseinfluß auf die Gruppe der hämophilen Bakterien und der Einfluß auf die Lebensdauer von Pneumokokken untersucht. Das für das Wachstum von *Bac. Lepisepticum* nötige Blut konnte durch aktive Eisenoxyde ersetzt werden. Als andere Forscher und wir selbst unsere früheren Versuche wiederholten, ergab sich, daß öfters Mißerfolge eintraten. Durch weitere mühevollere Untersuchungen mit genau kontrollierten Nährböden und Bakterienstämmen zeigte sich, daß die Mißerfolge in erster Linie der chemischen und physikalischen Variabilität der Eisenoxyde zuzuschreiben ist.

¹⁾ L. T. Webster u. O. Baudisch, Journ. exp. Med. **42**, 473 [1925].