

**15. Alois Zinke und Herbert Troger: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (LII. Mittel.).**

[Aus d. Pharmaz.-chem. Institut d. Universität Graz.]  
(Eingegangen am 23. November 1940.)

Bei der Einwirkung von Brom auf in Benzol gelöstes Perylen entsteht zunächst ein krystallines, dunkles Produkt, das K. Brass und E. Clar<sup>1)</sup> auf Grund der Ergebnisse ihrer Analysen als ein Perylen-tribromid radikalartiger Natur ansprachen. Wir stellten fest, daß die Bromwerte, die nach den Angaben von Brass und Clar dargestellten Bromverbindungen höher liegen als einem Tribromid entspricht<sup>2)</sup>. Nach der Methode der Bromdampf-Addition<sup>3)</sup> erhielten wir Werte, die auf ein Perylen-tetrabromid stimmten. Wir folgerten daraus, daß das primäre Einwirkungsprodukt von Brom auf Perylen ein Perylen-tetrabromid ist.

Die neuen Werte, die Brass und Clar<sup>4)</sup> in ihrer als „Schlußwort“ bezeichneten Abhandlung bekannt geben, stimmen zum Teil mit den von uns erhaltenen überein, sie sind höher als die für ein Perylen-tribromid berechneten.

Brass und Clar berechnen aus ihren eigenen Analysen und aus denen von Zinke und Pongratz die Zahl x der Atome Brom, die auf ein Mol. Perylen kommen. Ihre Rechnung ist falsch. In der folgenden Zusammenstellung befinden sich unter x die von uns, unter (x) die von Brass und Clar aus den p = % Brom berechneten Werte.

	Analysen von Brass und Clar			Analysen von Zinke und Pongratz					
p ...	50.25	50.41	49.01	50.56	50.35	50.59	51.50	52.12	49.52
x ...	3.186	3.207	3.032	3.226	3.199	3.230	3.350	3.434	3.094
(x) ..	3.092	3.102	3.016	3.111	3.099	3.113	3.169	3.207	3.047

Die richtige Rechnung sieht so aus: Ist P = 252.09 das Mol.-Gew. des Perylens, A = 79.916 das At.-Gew. des Broms, so folgt die Zahl x der Bromatome auf ein Mol. Perylen nach:

$$x = \frac{P}{A} \times \frac{p}{100 - p} \tag{1}$$

Brass und Clar berechnen diese Zahl augenscheinlich nach:

$$(x) = \frac{3}{P_3} p \tag{2}$$

wo p<sub>3</sub> der für die Formel C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>3</sub> berechnete Prozentgehalt an Brom ist.

In der folgenden Zusammenstellung findet sich das nach (1) und (2) berechnete x für eine Reihe von Bromperylenen einschließlich der beiden Grenzfälle (reines Perylen und reines Brom):

Substanz	p	x	(x)
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> .....	0	0	0
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> .Br <sub>2</sub> .....	38.80	2	2.388
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> .Br <sub>3</sub> .....	48.74	3	3
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> .Br <sub>4</sub> .....	55.91	4	3.441
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> .Br <sub>10</sub> .....	76.02	10	4.679
Br <sub>2</sub> .....	100.00	∞	6.154

<sup>1)</sup> B. **65**, 1660 [1932]; **69**, 1977 [1936].

<sup>2)</sup> A. Zinke u. A. Pongratz, B. **69**, 1591 [1936]; **70**, 214 [1937].

<sup>3)</sup> E. Roßmann, B. **65**, 1847 [1932].

<sup>4)</sup> B. **72**, 604 [1939].

Wie ersichtlich, führt die Rechnung von Brass und Clar nur in den Einzel-Fällen  $x = 0$  und  $x = 3$  zu richtigen Ergebnissen, was man aus der Formel (2) direkt herauszulesen vermag. Für  $x < 3$  fallen die Werte nach (2) zu hoch, für  $x > 3$  viel zu niedrig aus, in Übereinstimmung mit der ersten Tafel, wo  $(x)$  stets kleiner ist als das nach der richtigen Formel (1) berechnete  $x$ . Die Rechnung nach Brass und Clar ist mathematisch unmöglich. Daß sie für  $x \sim 3$  annähernd richtige Werte ergibt, spricht natürlich nicht für die Berechtigung ihrer Anwendung, sondern folgt aus der Identität  $(x) = 3$  für  $p = p_3$ .

Das von Brass und Clar erhaltene Produkt ist sicherlich kein ursprüngliches Reaktionsprodukt. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung bestätigt, daß bei der Einwirkung von Brom auf in Benzol gelöstes Perylen augenblicklich reichlich Bromwasserstoff entweicht, ein Beweis, daß Substitutionsprodukte entstehen. Die Dauer der Isolierung ist durch die dazu notwendigen Operationen viel zu lang, als daß man das leicht zersetzliche primäre Reaktionsprodukt fassen könnte. Dazu kommt noch, daß auch beim Trocknen der Substanz nach der von Brass und Clar<sup>4)</sup> geübten Art (3 Stdn. im Vak. im gereinigten Kohlendioxidstrom) Zersetzung eintritt. Es werden reichliche Mengen von Bromwasserstoff abgespalten, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man den entweichenden Gasstrom durch eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung leitet.

Die Bromdampf-Additions-Methode<sup>3)</sup> schien uns geeignet, die Menge des ursprünglich aufgenommenen Broms zu ermitteln; sie gestattet eine Brombestimmung schon nach wenigen Minuten. Die auf den beiden Wegen (Bromdampf-Addition und Brom-Einwirkung in Benzol-Lösung) gewonnenen Produkte unterscheiden sich in ihrem Verhalten nicht. Brass und Clar sehen als auffälligen Unterschied den zeitlichen Verlauf der Zersetzung dieser Bromverbindungen an. Nach ihrer Meinung ist der aus der Benzollösung isolierte Bromkörper haltbarer. Da dieser sicherlich nicht der sich ursprünglich bildende ist, wie die augenblicklich einsetzende starke Bromwasserstoffentwicklung beweist, kann diese Auffassung zutreffen. Den Analysenergebnissen nach enthält das Benzol-Produkt etwas mehr als 3 Atome Brom auf 1 Mol. Perylen. Schüttelt man diese Bromverbindung in Nitrobenzol-Suspension mit Jodkaliumlösung, so wird, wie wir in Übereinstimmung mit dem Befund von Brass und Clar<sup>4)</sup> feststellen konnten, etwas mehr als 1 Atom Brom abgespalten, 2 Atome Brom bleiben gebunden. Der aus dem Nitrobenzol isolierbare Körper erwies sich als ein Dibromperylen-Gemisch, bestehend aus 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen<sup>5)</sup>. Die beiden beim Schütteln mit Jodkaliumlösung nicht abgespaltenen Bromatome können demnach nur als Substituenten vorhanden sein.

Das anomale Tribromid von Brass und Clar kann diesem Befund nach keine Additionsverbindung von Perylen und Brom sein, es ist vielmehr ein Gemisch von Verbindungen von Dibromperylenen mit Brom. Derartige tief-farbige Additionsverbindungen entstehen auch auf dem Wege der Bromdampf-Addition aus 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen<sup>6)</sup>. Sie enthalten unmittelbar nach der Darstellung 2 Atome addiertes Brom, beim trocknen Erhitzen auf etwa 140° zerfallen sie in ihre Komponenten.

3) A. Zinke u. Mitarbeiter, B. 58, 323 [1925].

4) A. Zinke u. Mitarbeiter, B. 73, 1187 [1940].

Auf Grund der Ergebnisse der Bromdampf-Additions-Methode vermuteten wir, daß das primäre Reaktionsprodukt der Einwirkung von Bromdampf auf Perylen ein Perylen-tetrabromid ist. Diese Auffassung läßt sich aber nicht aufrecht erhalten. Auch das nach der Bromdampf-Additions-Methode gewonnene Produkt ist ein Gemisch von Additionsverbindungen von Dibromperylenen mit Brom, was schon Brass und Clar<sup>4)</sup> vermutet haben. Es spaltet in Nitrobenzol beim Schütteln mit Kaliumjodidlösung 1.5 bis 2 Atome Brom ab, der ungelöst gebliebene Teil erwies sich auch hier als ein Gemisch von Dibromperylenen. Der etwas höhere Gehalt des Bromdampf-Produktes an abspaltbarem Brom ist auf die Art der Darstellung und Isolierung zurückzuführen. Das primäre Einwirkungsprodukt von Brom auf Perylen kann demnach auch auf dem Wege der Bromdampf-Addition nicht gefaßt werden. Der in den früheren Arbeiten<sup>2)</sup> mitgeteilte Befund, daß das nach dieser Methode gewonnen Produkt ungefähr 4 Atome Brom auf 1 Mol. Perylen enthält, trifft zwar zu, es liegt aber kein Tetrabromid vor, sondern wie oben angeführt, ein Gemisch von Additionsverbindungen von Dibromperylenen mit 2 Atomen Brom.

Um zu sehen, ob Substituenten einen Einfluß auf die Bildung solcher farbigen Zwischenprodukte haben, untersuchten wir auch einige Perylen-derivate auf ihr Verhalten gegen Brom. 3.9-Dinitro- und 3.9-Dicyan-perylen geben keine Additionsprodukte. 3.9-Dichlor-perylen nimmt bei der Einwirkung von Bromdampf kein Brom auf, wohl aber in Benzol-Suspension, wobei über ein dunkelgelbtes Additionsprodukt Substitutionsprodukte entstehen.

In siedender Benzol-Lösung gehen 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen über dunkle Additionsprodukte in Tetrabromperylene<sup>6)</sup> über.

Sehr glatt reagiert das 3.9-Dibenzol-perylen. Nach der Bromdampf-Additionsmethode nimmt diese Verbindung rasch bis zu 8 Atomen Brom auf und bildet ein dunkles Produkt. Beim trocknen Erhitzen auf etwa 120° bis 130° färbt es sich unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff orange-gelb und gibt ein Dibrom-dibenzolperylen, das mit dem synthetisch dargestellten 3.9-Dibenzoyl-4.10-dibrom-perylen<sup>5)</sup> identisch ist. Die Konstitution folgt aus der Bildung von Isoviolanthron<sup>7)</sup> beim Erhitzen des Dibenzoyldibromperylens mit gepulvertem Kaliumhydroxyd in siedendem Chinolin.

Die Versuchsergebnisse beweisen, daß die Angriffsstellen des Broms auf Perylen die *peri*-Stellen sind, die sich auch bei zahlreichen anderen Reaktionen als besonders reaktionsfähig erwiesen haben. Daß auch die Bindung von *peri*-substituierten Bromatomen besonderer Art ist, beweist die Tatsache, daß *peri*-substituierte Halogenverbindungen des Perylens durch Schwefelsäure unter Bildung von Oxperylenen bzw. Perylen-chinonen (diese entstehen durch die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure) verseift werden<sup>8)</sup>. Die tiefenfarbigen Verbindungen, die sich zunächst bei der Einwirkung von Brom auf Perylen und einige seiner Derivate bilden, sind Zwischenstufen auf dem Wege zu den Bromsubstitutionsprodukten, die Aufklärung ihrer Konstitution wäre für die Kenntnis des Halogenierungsverlaufes sicherlich von einiger [Bedeutung. Die ursprüngliche Annahme von Brass und Clar, daß das aus

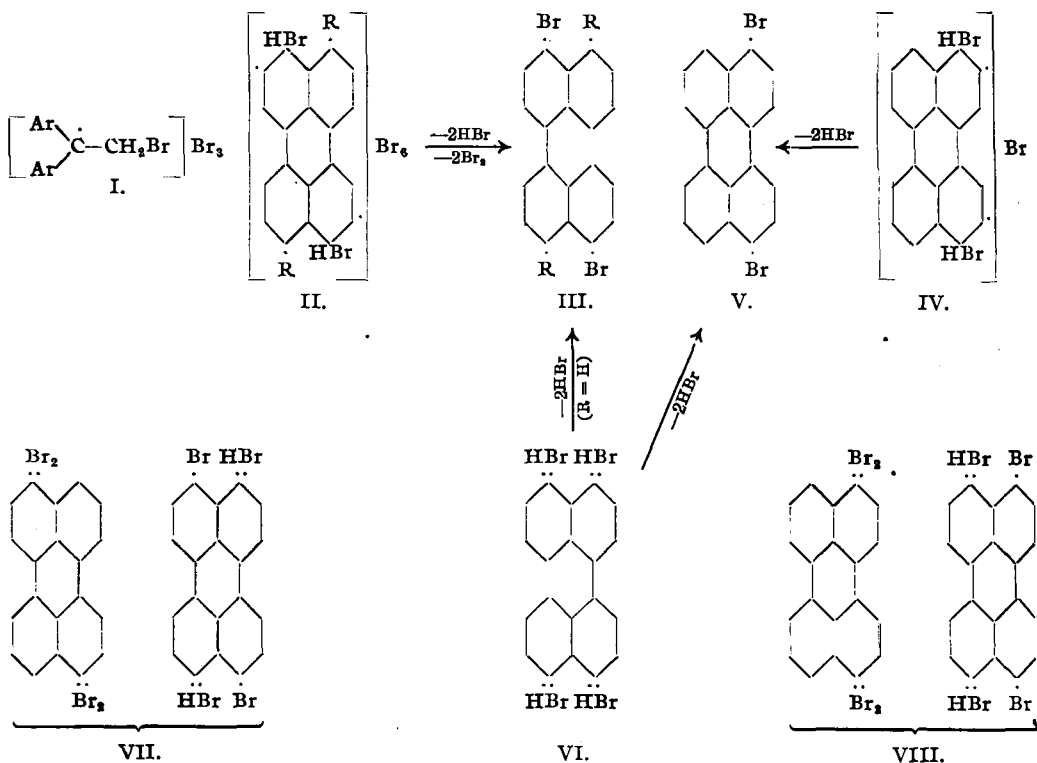
7) A. Zinke, K. Funke u. A. Pongratz, B. 58, 799 [1925].

8) A. Zinke u. Mitarbeiter, B. 58, 328, 2386 [1925]; Monatsh. Chem. 52, 181 [1929].

Perylen sich bildende, dunkle Bromid unpaarig ist, wiederlegten Eugen Müller und W. Wiesemann<sup>9)</sup> durch magnetochemische Untersuchung. Eine Formulierung der tieffarbigen Bromprodukte als Radikalverbindungen scheidet demnach aus, sie einfach als „anomale“ zu bezeichnen<sup>1)</sup>, läßt uns ihre Natur nicht tiefer erfassen.

Die tieffarbigen Bromverbindungen des Perylens und einiger seiner Derivate erinnern an die tiefgefärbten Bromoperbromide, die P. Pfeiffer und Mitarbeiter<sup>10)</sup> bei asymmetrisch gebauten Diaryläthylenen beobachten und zum Teil isolieren konnten. P. Pfeiffer faßt sie als Diarylalkylmethylum-salze (I) auf. Eine Formulierung der tieffarbigen Perylenbromide als salzartig gebaute Verbindungen ist im Hinblick auf die Ähnlichkeit der Erscheinungen naheliegend. Auch beim Perylen und seinen Derivaten zeigen die Färbungen mit Brom eine gewisse Ähnlichkeit mit den Halochromie-Erscheinungen die beim Lösen der Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure auftreten. So löst sich z. B. das 3.9-Dibrom-perylen in mäßig warmer konz. Schwefelsäure tiefblau, das Bromadditionsprodukt ist blauschwarz.

Die Angriffsstellen des Broms sind beim Perylen die *peri*-Stellen, die Struktur eines Perylenbromides könnte demnach der Formel II entsprechen.



<sup>9)</sup> B. 69, 2173 [1936].

<sup>10)</sup> A. 461, 132 [1928]; Journ. prakt. Chem. 129, 129 [1931].

Diese Auffassung ist beim 3,9-Dibenzoyl-perylen mit dem Versuchsergebnis vereinbar. Die 3,9-Dibenzoyl-Verbindung nimmt im Bromdampf 8 Atome Brom auf, beim Erhitzen auf etwa 130° zerfällt das tieffarbige Bromid (II;  $R = CO \cdot C_6H_5$ ) in 3,9-Dibenzoyl-4,10-dibrom-perylen (III,  $R = CO \cdot C_6H_5$ ), Bromwasserstoff und Brom. Auch beim Perylen könnte die Bildung der Dibromperylene nach diesem Schema ( $II \rightarrow III + 2HBr + 2Br_2$ ,  $R = H$ ) erfolgen, da aber neben 3,9-Dibrom-perylen auch die 3,10-Verbindung entsteht, müßte angenommen werden, daß ein Teil des Perylens auch im Sinne der Formeln  $IV \rightarrow V$  reagiert.

Die Tatsache, daß 3,9- und 3,10-Dibrom-perylen tieffarbige Dibromide bilden, läßt aber auch an die Möglichkeit einer anderen Formulierung der Perylenbromide denken. Man könnte sie als chinoiden Additionsprodukte im Sinne der Formeln VI (Perylenbromid) bzw. VII und VIII (Dibromperylenbromide) auffassen und die Tieffarbigkeit dieser Verbindungen mit ihrer chinoiden Struktur erklären. Die den Formeln VI und VII entsprechenden Chinone sind tieffarbige Verbindungen<sup>11)</sup>.

Die Bildung solcher chinoid gebauter Perylen-bromide findet eine Analogie in der Bromaddition an Anthracen bzw. Mesobromanthracenen<sup>12)</sup>, sie ist erklärlich mit der besonderen Reaktionsfähigkeit der *peri*-Stellen des Perylens. Der Zerfall solcher Bromide in bromsubstituierte Perylene und Bromwasserstoff bzw. Brom ist auch mit diesen Formeln leicht in Einklang zu bringen. Wir hoffen eine Entscheidung durch neue Versuche erbringen zu können.

In ihrer letzten Mitteilung geben Brass und Clar nunmehr eine genauere Beschreibung der Darstellung ihres Perylen-trijodids. Wir konnten uns durch Nachprüfung überzeugen, daß tatsächlich nach dieser vervollständigten Vorschrift eine Perylen-jod-Verbindung entsteht, die 3 Atome Jod enthält. Ein Produkt dieser Zusammensetzung wird aber nur gebildet, wenn man auf Perylen in ungefähr 1-proz. Benzol-Lösung etwa 6 Atome Jod zur Einwirkung bringt. Bei Erhöhung der Jodmenge scheiden sich auch aus verdünnten Lösungen einheitlich krystallisierende, dunkle Produkte ab, die einen weit größeren Jodgehalt aufweisen.

In verdünnten Lösungen wird hingegen die als Perylen-trijodid angesprochene Verbindung auch dann nicht gebildet, wenn man das Mengenverhältnis zwischen Perylen und Jod so wählt, daß 6 Atome Jod zur Einwirkung kommen. In diesem Fall ist das entstehende Reaktionsprodukt nicht einheitlich, es enthält nur etwa 2,5 Atome Jod. Nach den Versuchen von Brass und Clar könnte man das Vorkommen eines Perylen-trijodids als gesichert ansehen, wobei aber die Frage nach der Molekülgröße dieser Verbindung noch immer offen bliebe.

Da aber die Zusammensetzung der Perylenjod-Additionsprodukte in weitem Maße abhängig ist von der Konzentration der Perylenlösung und der Gesamtmenge des zur Einwirkung gebrachten Jods, ist das Vorkommen eines Perylen-trijodids zum mindesten nicht sicher. Schon verhältnismäßig geringe Änderungen der Versuchsbedingungen führen zur Entstehung von schön krystallisierten Produkten, die einen weit höheren Jodgehalt aufweisen. Diese können Mischkrystalle von Perylen und Jod oder einer Perylen-Jod-Verbindung mit Jod sein, es besteht aber auch die Möglichkeit, daß Mischkrystalle von verschiedenen Perylen-Jod-Additionsverbindungen vorliegen. Mit Hilfe der bis jetzt angewendeten Verfahren eine Entscheidung zu treffen, halten wir für nicht möglich, vielleicht könnte auf physikalisch-chemischem Wege Klarheit geschaffen werden.

Brass und Clar glauben aus ihrem Untersuchungsergebnis über das Perylen-trijodid auf die Zusammensetzung des Perylen-tribromids schließen zu können. Dieser Rückschluß ist aber nicht zulässig, da wir zeigen konnten, daß Brom und Jod nicht in gleicher Weise mit Perylen reagieren.

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

<sup>11)</sup> A. Zinke u. Mitarbeiter, B. 58, 2386 [1925]; Monatsh. Chem. 51, 205 [1929].

<sup>12)</sup> Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 43, 86, 91.

## Beschreibung der Versuche.

## Einwirkung von Brom auf Perylen.

a) In Benzol-Lösung nach den Angaben von Brass und Clar<sup>4)</sup>: Eine Lösung von 1 g reinstem Perylen (Schmp. 271° unkor.) in 150 ccm thiophenfreiem, trockenem Benzol wurde nach dem Abkühlen auf etwa 30° (eine weitere Abkühlung bewirkt schon das Auskrystallisieren von Perylen) mit 3 g Brom, gelöst in 10 ccm Benzol, versetzt. Es fiel sofort ein dunkler, krystalliner Niederschlag aus und gleichzeitig setzte reichliche Bromwasserstoffentwicklung ein. (Das verwendete Benzol entwickelte mit Brom unter diesen Bedingungen keinen Bromwasserstoff.) Das Reaktionsprodukt wurde nach etwa 5 Min. abgesaugt, gründlich mit Benzol gewaschen und im gereinigten Kohlendioxidstrom im Vak. unter Nachschaltung einer mit Salpetersäure angesäuerten Silbernitratlösung 3 Stdn. getrocknet. Die reichliche Abscheidung von Silberbromid bewies, daß während des Trocknens Bromwasserstoff abgespalten wurde.

7.945, 7.831 mg Sbst.: 9.540, 9.390 mg AgBr.

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

$C_{20}H_{10}Br_2Br_2$ . Ber. Br 56.09. Gef. Br 51.10, 51.03.

Zur Feststellung des abspaltbaren Broms wurde eine eingewogene Menge in Suspension in Nitrobenzol mit Kaliumjodid geschüttelt und das abgeschiedene Jod mit 0.1-n. Thiosulfat titriert.

Einwaage . . . . .	0.4972	0.6278	0.5842	0.6200 g
Verbrauch . . . . .	11.07	15.25	13.60	12.90 ccm 0.1-n. $Na_2S_2O_3$
Abgespalt. Brom. . . . .	17.79	19.41	18.60	16.63 %
Dies entspricht . . . . .	1.11	1.24	1.18	1.03 Atomen Brom.

Der bei der Titration in Nitrobenzol ungelöst gebliebene Bromkörper wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, gründlich mit Nitrobenzol, Benzol und Alkohol gewaschen und im Vak. bei 120° getrocknet.

7.970 mg Sbst. (Rohprodukt): 7.325 mg AgBr.

$C_{20}H_{10}Br_2$ . Ber. Br 38.97. Gef. Br 39.11.

Durch die übliche Aufarbeitung<sup>6)</sup> erhält man aus dem Rohprodukt 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen (III, R = H; V). Das Gemisch wird zunächst abwechselnd aus siedendem Anilin und siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert; aus den Lösungen scheidet sich beim Erkalten das 3.9-Dibrom-perylen ab, die 3.10-Verbindung bleibt gelöst. Zu ihrer Isolierung entfernt man das Lösungsmittel mit Wasserdampf und krystallisiert den Rückstand abwechselnd aus Anilin und Toluol um. Nach häufigem Umkrystallisieren erhält man die 3.10-Verbindung in Form von fasrigen, gelben Plättchen, die bei 221° schmelzen (Sintern ab 218°). Die reine Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure bei etwa 50° mit tief ultramarinblauer Farbe, beim Erhitzen auf 130 bis 140° wird die Lösung rot mit roter Fluorescenz. Durch Zusatz von Wasser wird aus der roten Lösung das 3.10-Perylen-chinon in bräunlich gelben Flocken gefällt.

7.293 mg Sbst. (3.9-Dibrom-perylen, Schmp. und Mischschmp. 287°, korr.): 6.612 mg AgBr.

$C_{20}H_{10}Br_2$ . Ber. Br 38.97. Gef. Br 38.58.

4.488 mg Sbst. (3.10-Dibrom-perylen): 9.60 mg  $CO_2$ , 1.10 mg  $H_2O$ . — 5.305 mg Sbst.: 4.88 mg AgBr.

$C_{20}H_{10}Br_2$ . Ber. C 58.57, H 2.46, Br 38.97. Gef. C 58.38, H 2.74, Br 39.14.

b) Durch Einwirkung von Bromdampf auf Perylen: Die Versuche wurden auf die früher mitgeteilte Art ausgeführt. 0.1570 g Perylen wurden in dünner Schicht 5 Min. einer Bromdampf-Atmosphäre ausgesetzt, durch das Reaktionsprodukt 20 Min. ein warmer Luftstrom gesaugt, dann 10 Min. im Vak. über Chlorcalcium getrocknet. Bromaufnahme 0.2088 g, entspricht 4.20 Atomen Brom. Mit der so vorbehandelten Substanz wurde die Bestimmung des abspaltbaren Broms auf die früher beschriebene Weise durchgeführt. Es wurden verbraucht 11.55 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; abgespalten 0.0923 g, dies entspricht 1.73 Atomen Brom.

Bei einem zweiten Versuch mit einer Einwaage von 0.1682 g Perylen und einer Bromaufnahme von 0.2128 g, entsprechend 3.99 Atomen Brom, wurden 11.45 ccm 0.1-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht; abgespalten 0.0915 g, entsprechend 1.62 Atomen Brom. Der in Nitrobenzol zurückgebliebene Bromkörper gab bei der Aufarbeitung ebenfalls 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen.

#### Einwirkung von Bromdampf auf 3.9- und 3.10-Dibrom-perylen. (Mitbearbeitet von Emma Posch.)

Eine eingewogene Menge 3.9-Dibrom-perylen wurde in dünner Schicht 5 Min einer Bromdampf-Atmosphäre ausgesetzt und nach Durchsaugen von warmer Luft (30 Min.) die Bromaufnahme ermittelt.

0.0668, 0.2374, 0.1758 g 3.9-Dibrom-perylen nahmen in Bromdampf 0.0255, 0.0987, 0.0686 g Brom auf. Dies entspricht 1.96, 2.13, 2.00 Atomen Brom.

Das Additionsprodukt ist dunkelblauschwarz, beim Aufbewahren verliert es Brom und nimmt allmählich (ungefähr im Laufe von 2 Monaten) wieder die Farbe des Dibromperylens an. Augenblicklich erfolgt die Bromabgabe unter Rückbildung beim trocknen Erhitzen auf 140 bis 150° oder beim Aufkochen mit Xylol. Auch beim Schütteln mit Kaliumjodidlösung in Suspension in Xylol oder Nitrobenzol wird das addierte Brom entfernt. Der nach Entfernung des addierten Broms zurückgebliebene Körper erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als 3.9-Dibrom-perylen.

Der analoge Versuch mit 3.10-Dibrom-perylen hatte das gleiche Ergebnis:

0.1290 g 3.10-Dibrom-perylen nahmen im Bromdampf 0.0518 g Brom auf; dies entspricht 2.06 Atomen Brom.

Kalte konz. Schwefelsäure löst das dunkelblauschwarze Additionsprodukt mit tief ultramarinblauer Farbe, dünne Schichten der Lösung sind violett. Beim Aufkochen mit Toluol oder Xylol tritt Aufhellung ein. Die Abgabe von Brom erfolgt auch beim trocknen Erhitzen auf 120—140°, wobei die Substanz zusammenschmilzt und auch Bromwasserstoff entweicht. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Substanz bei 140° unter Aufschäumen. Das mit siedendem Xylol behandelte Produkt spaltet sich in seine Komponenten, denn aus der Xylollösung läßt sich das 3.10-Dibrom-perylen unverändert zurückgewinnen. Beim trocknen Erhitzen auf 140° erleidet die Substanz aber eine Veränderung, die Schmelze krystallisiert zwar aus Toluol in gelben Plättchen, deren Schmelzpunkt (Sintern ab 230°, Schmelzen bei 250—252°) aber höher liegt, als der des reinen 3.10-Dibromperylens.

## Einwirkung von Bromdampf auf 3,9-Dibenzoyl-perylen.

(Mitbearbeitet von Emma Posch.)

Die Versuche wurden in der oben beschriebenen Art ausgeführt. 0.1475 g 3,9-Dibenzoyl-perylen nahmen 0.2032 g Brom auf, dies entspricht 7.938 Atomen Brom. Das Reaktionsprodukt ist grünstichig schwarz. Es ist wenig haltbar und gibt schon nach wenigen Stunden einen großen Teil des aufgenommenen Broms wieder ab. Beim Erhitzen auf 120—130° wird die dunkle Substanz ohne zu schmelzen rotbraun unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Beim Umkrystallisieren der erhitzten Substanz aus siedendem Xylol oder Nitrobenzol erhält man orangegelbe Nadeln, die bei 355° schmelzen, auch der Mischschmelzpunkt mit 3,9-Dibrom-4.10-dibenzoyl-perylen liegt bei der gleichen Temperatur. Auch durch kurzes Aufkochen mit siedendem Xylol wird aus dem dunklen Additionsprodukt das 3,9-Dibrom-4.10-dibenzoyl-perylen (III),  $R = CO \cdot C_6H_5$ ) erhalten. Durch Erhitzen der so dargestellten Verbindung mit gepulvertem Kaliumhydroxyd in siedendem Anilin oder siedendem Chinolin entsteht Isoviolanthron.

## Einwirkung von Jod auf Perylen.

Menge des Benzols in ccm	Menge des Jods		Titration des Jodkörpers		Gef. Jod in %	entspricht Atomen Jod
	a) in g	b) in Atomen	a) Einwaage	b) Verbrauch ccm 0.1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

## 1) Versuche mit Jodlösungen gleicher Konzentration.

(Bei allen Versuchen betrug die Menge des Perylens 0.5 g.)

60	1.5	6	0.2103 g	9.95	60.08	2.992
			0.2102 g	9.80	59.17	2.881
			0.2105 g	10.00	60.29	3.004
120	3.0	12	0.3833 g	19.00	62.91	3.372
			0.5398 g	26.85	63.13	3.396
150	3.75	15	0.3043 g	15.20	63.40	3.443
240	6.0	24	0.3868 g	20.10	65.95	3.850
			0.4437 g	22.65	65.36	3.751

## 2) Versuche mit Jodlösungen verschiedener Konzentration.

(Bei allen Versuchen betrug die Menge des Perylens 0.5 g.)

90	1.5	6	0.2103 g	9.25	55.77	2.509
			0.2866 g	12.30	54.46	2.377
			0.1730 g	7.40	54.29	2.361
40	1.5	6	0.2100 g	9.95	60.14	2.999
			0.2104 g	10.05	60.62	3.060
			0.2102 g	10.00	60.38	3.030
60	2.15	9	0.2104 g	10.25	61.83	3.220
			0.2101 g	10.20	61.62	3.191
60	3.0	12	0.2105 g	10.35	62.41	3.300
			0.2101 g	10.45	63.13	3.401
120	3.75	15	0.4575 g	23.05	63.95	3.526
120	6.0	24	0.2815 g	16.1	72.59	5.264



Zur Darstellung der Perylen-Jodverbindungen wurde eine durch kurzes Aufkochen mit Benzol bereitete Perylenlösung nach dem Versetzen mit Jod etwa 5—10 Min. im Sieden erhalten. Beim Erkalten schieden sich die Jodverbindungen in dunklen, violettbraunen Nadeln ab. Nach dem Absaugen wurde mit Benzol gewaschen und im Vak. über Chlorcalcium getrocknet. Die Bestimmung des aufgenommenen Jods wurde auf die von Braß und Clar beschriebene Weise durchgeführt.

Die Mikroanalysen wurden ausgeführt von Hrn. Dipl.-Ing. K. Lercher.

## 16. Alois Zinke und Erich Ziegler: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, LIII. Mitteil.: Synthese des 2.3,10.11-Dibenz-perylens.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1940.)

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 9-Brom-phenanthren in Benzol bzw. auf eine mit 1 Mol. Brom versetzte Lösung von Phenanthren in Benzol führt, wie E. Clar<sup>1)</sup> gezeigt hat, zu einem in goldgelben Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff, dem Clar die Struktur eines 2.3, 10.11-Dibenz-perylens (I) zuschrieb. Die Synthese soll nach Clar über eine Reihe von hypothetischen Additionsprodukten, bei deren Bildung eine Verknüpfung zweier Phenanthrenmoleküle in 9.9'-Stellung erfolgen soll, vor sich gehen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich bei dieser Reaktion unter Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff zwischen den 9.8'- bzw. 8.9'-Stellen zweier 9-Brom-phenanthren-Moleküle ein 2.3, 8.9-Dibenz-perylen (II) bildet. Clar nimmt an, daß die Synthese auf die erstgenannte Art verläuft und hält, wie schon erwähnt, das Endprodukt der Reaktion für ein 2.3, 10.11-Dibenz-perylen (I).

Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht aus dem Kohlenwasserstoff neben einer Abbausäure ein tiefbraunes Chinon, das Clar als ein Furano-Derivat des 2.3, 10.11-Dibenz-perylen-chinons-(4.9) (IV) anspricht. Clar schreibt zwar von einem 2.3, 10.11-Dibenz-1.12-furano-3.9-perylen-chinon, meint aber, wie aus der dieser Verbindung zugeordnete Formel (in der zitierten Arbeit mit V bezeichnet) hervorgeht, das 4.9-Chinon. Schon die Eigenschaften dieses Chinons deuten darauf hin, daß es eher ein Derivat des Perylen-chinons-(4.10) = Chinon-(3.9) ist, dem Kohlenwasserstoff demnach die Struktur eines 2.3, 8.9-Dibenz-perylens (II) zukommt. Das Chinon ist tiefbraun, seine Lösungen violettrot, seine Küpe orangerot, bei ihrer Oxydation mit Luft wird das Chinon in rotvioletten Flocken gefällt. Perylen-chinon-(3.10) = Perylen-chinon-(4.9)<sup>2)</sup> besitzt gelbe Farbe, seine Lösungen sind gelb, die Küpe kirschrot, Sauerstoff der Luft scheidet aus dieser das Chinon in gelben Flocken ab. Das Perylen-chinon-(3.9)<sup>3)</sup> hingegen krystallisiert ähnlich wie das Chinon von Clar in dunkel-

<sup>1)</sup> E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

<sup>2)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **40**, 405 [1919]; **64**, 415 [1934].

<sup>3)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., B. **58**, 2386 [1925]; Monatsh. Chem. **52**, 13 [1929].