

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

XVI. Mitteilung

Von

Alois Zinke, K. Funke und H. Ipavic

(Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Graz und dem organisch-chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1927)

Heiße konzentrierte Schwefelsäure oxydiert Dihalogenperylene unter Abspaltung der beiden Halogenatome zu Perylenchinonen.¹ Die Absicht, auch höher chlorierte Perylene auf ihr Verhalten gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure zu prüfen, hatte zur Voraussetzung, ein bequemes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen zu finden. Die von uns bisher angewendeten Chlorierungsmethoden² liefern nur niedere Substitutionsstufen des Perylens. Wir studierten deshalb zunächst die direkte Einwirkung von elementarem Chlor auf Perylen. Diese Versuche haben folgendes ergeben: Bei Einwirkung von Chlorgas auf Perylen in einer Lösung in Tetrakohlenstoff entsteht bei tieferen Temperaturen eine fast weiße Substanz. Aus den Analysen dieser Verbindung geht hervor, daß ihre Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{11}Cl_9$ entspricht, demnach wurden ein Wasserstoffatom durch Chlor substituiert, 8 Chloratome addiert. Als wir statt vom Perylen vom 3,9-Dichlorperylen ausgingen, erhielten wir bei tieferen Temperaturen ebenfalls ein weißes Additionsprodukt. Auch Dibromperylen reagiert ähnlich, Hexachlorperylen bleibt jedoch unter diesen Bedingungen unverändert.

Ganz anders ist das Ergebnis, wenn man bei höherer Temperatur in nitrobenzolischer Lösung chloriert. Unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung entstehen zunächst niedere Substitutionsprodukte des Perylens, nach einiger Zeit Hexachlorperylen. Leitet man weiter Chlor ein, so findet offenbar eine Sprengung des Perylenringes statt, denn bei Aufarbeitung der nitrobenzolischen Lösung durch Destillation mit Wasserdampf konnten nur laugelösliche Produkte isoliert werden, deren Untersuchung wir uns vorbehalten.

Höher chlorhaltige Perylene entstehen aber, wenn man bei Gegenwart von Katalysatoren wie Aluminiumchlorid oder Antimon-

¹ A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. 58, 328, 2386 (1925).

² Ber. 58, 330 (1925); 60, 577 (1927).

pentachlorid arbeitet. Merkwürdigerweise ist nämlich bei Anwesenheit dieser Stoffe der Perylenkern beständig. Wir konnten durch Chlorieren in nitrobenzolischer Lösung unter Zusatz von Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid eine Reihe hochchlorierter Perylene isolieren, deren Beschreibung in einer späteren Mitteilung erfolgen wird. Im Versuchsteil bringen wir ein Beispiel dieser Reaktion, das zum Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchungen gewählt wurde. Den Analysen nach entspricht das hiebei erhaltene schön krystallisierte Produkt einem Dekachlortetrahydroperylen $C_{20}H_6Cl_{10}$. Zur Beurteilung der Analysenresultate ist allerdings zu bemerken, daß bei der Mikro-C, H-Bestimmung der hochchlorierten Perylene nur schwer gut übereinstimmende Werte zu erhalten waren. Die Halogenbestimmung nach dem Mikro-Carius-Verfahren lieferte zwar bessere Resultate, trotzdem möchten wir aber die aufgestellte Formel nicht als einwandfrei erwiesen ansehen.

Das Dekachlortetrahydroperylen ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure unlöslich, ja selbst heiße konzentrierte Säure löst nur geringe Mengen. Glatt löslich hingegen mit rein smaragdgrüner Farbe ist die Verbindung in rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt. Erwärmt man die kalt bereitete Lösung längere Zeit auf 150 bis 160°, so geht die Farbe über grünblau in tief ultramarinblau über. Gleichzeitig entweicht Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Durch Eingießen der erkalteten Lösung in Eiswasser wird eine dunkelviolette, grünmetallisch schimmernde Substanz abgeschieden. Dieses Produkt ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln fast unlöslich, leicht löslich hingegen in siedendem Nitrobenzol. Durch Umkrystallisieren aus letzterem erhält man es in prachtvollen, pleochroitischen Blättchen mit grüner, metallisch glänzender Oberfläche.

Von der häufig umkrystallisierten Substanz wurden 30 Analysen von verschiedenen Analytikern ausgeführt. Trotz sehr sorgfältigen Arbeitens konnten übereinstimmende Werte bei der C, H-Bestimmung nicht erhalten werden. Für C wurden Werte von 39·87 bis 43·86%, für H von 0·12 bis 2·57% gefunden. Nur die Chlorbestimmung ergab gut übereinstimmende Resultate. Da, wie das Ergebnis einer Zinkstaubdestillation zeigte, der Perylenkern in der Verbindung erhalten geblieben war, muß man aus dem Chlorgehalt auf eine Zusammensetzung $C_{20}H_8Cl_8O_4$ schließen. Das Vorhandensein von Carbonylsauerstoff geht aus der leichten Verküppbarkeit der Substanz hervor. Beim Erwärmen mit verdünnter Lauge und Küpensalz bildet sich eine intensiv blutrote Lösung. Baumwolle zieht purpurrot auf, beim Vergrünen erhält man dumpfe, violettstichig braune Töne.

Um die Zahl der Carbonylgruppen festzustellen, wurde aus der Küpe durch Behandlung mit Benzoylchlorid, beziehungsweise *p*-Brombenzoylchlorid die Benzoyl-, beziehungsweise *p*-Brombenzoylverbindung des Hydrochinons dargestellt. Die neuen Verbindungen sind gelb gefärbte, sehr schön krystallisierende Sub-

stanzen, die beide nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen scharfen konstanten Schmelzpunkt aufweisen (322.5°C , beziehungsweise 375°C unkorrt.). Die Analysen dieser Verbindungen führen eindeutig zu den Formeln $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{O}_8$ (M. G. 870.03), beziehungsweise $\text{C}_{48}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Br}_4\text{O}_8$ (M. G. 1185.68), wobei zu bemerken ist, daß die Benzoylverbindung aus Benzol mit einem Molekül Krystallbenzol krystallisiert. Es scheint demnach festgestellt, daß vier Acylgruppen eingetreten sind, die Formeln sind aufzulösen in $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4 \cdot 4(\text{COC}_6\text{H}_5)$, beziehungsweise $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4 \cdot 4(\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br})$. Das diesen Acylverbindungen zugrundeliegende Chinon muß daher einem Tetrachlorperylendichinon $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$ entsprechen.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die Benzoylverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure verseift. Auch hier entsteht durch Fällung mit Wasser nicht ein Hydrochinon, sondern direkt ein Chinon, offenbar infolge der gleichzeitig oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure (kenntlich am Auftreten von Schwefeldioxyd). Das aus Nitrobenzol umkrystallisierte Verseifungsprodukt entspricht der Analyse nach der erwarteten Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$, womit obige Annahme erwiesen erscheint.

Durch diesen Befund sind nun bezüglich der Formel des ursprünglich aus dem Dekachlortetrahydroperylen dargestellten Chinons, dessen Zusammensetzung durch die Analysen nicht einwandfrei erwiesen erscheint, folgende Annahmen möglich:

1. Dieses Chinon entspricht dem aus der Benzoylverbindung gewonnenen. Diese Annahme ist schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil die Eigenschaften der beiden Substanzen verschieden sind. (Schwefelsäurelösungsfarbe des ursprünglichen Chinons tief ultramarinblau, die des aus der Benzoylverbindung gewonnenen Chinons rotviolett.)

2. Das Chinon entspricht seiner Zusammensetzung der aus den Chlorbestimmungen hervorgehenden wahrscheinlichsten Formel $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{O}_4$; dann müssen bei der Verküpfung und Benzoylierung durch die Einwirkung der Natronlauge vier Moleküle Chlorwasserstoff abgespalten worden sein. Diese letztere Annahme erscheint als die wahrscheinlichere, da ja das bekannte Tetrachlortetrahydroperylen-4,10-Chinon¹ beim Behandeln mit alkalischen Mitteln auch zwei Moleküle Chlorwasserstoff verliert.

Um eine Stütze für die wahrscheinlich erscheinende zweite Annahme zu erbringen, wurde das fragliche Chinon mit siedendem Anilin behandelt. Das Chinon geht mit rotvioletter Farbe in Lösung, die bei längerem Kochen in tief dunkelblau umschlägt. Bei quantitativen Versuchen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgeschüttelt und in der wässerigen Lösung das Chlor bestimmt. Aus den Bestimmungen geht eindeutig hervor, daß vier Chloratome abgespalten wurden, wodurch die Annahme genügend gestützt erscheint. Erwähnt sei noch, daß es später gelungen ist, durch Ver-

¹ M. 44, 366 (1923).

brennung einer Mischung des Chinons mit Pyramidon auf die Formel $C_{20}H_8Cl_8O_4$ stimmende Werte zu erhalten.

Das mit Anilin gewonnene Umsetzungsprodukt, das aus Benzol kristallisiert erhalten werden konnte und konstant bei 305 bis 307° C (unkorr.) unter Zersetzung schmilzt, hat den Analysen nach eine Zusammensetzung $C_{38}H_{25}Cl_4N_3O_4$, entspricht demnach einem Trianilidotetrachlorperylendichinon. Die Formel ist aufzulösen in $C_{20}H_7Cl_4O_4 \cdot 3(NHC_6H_5)$.

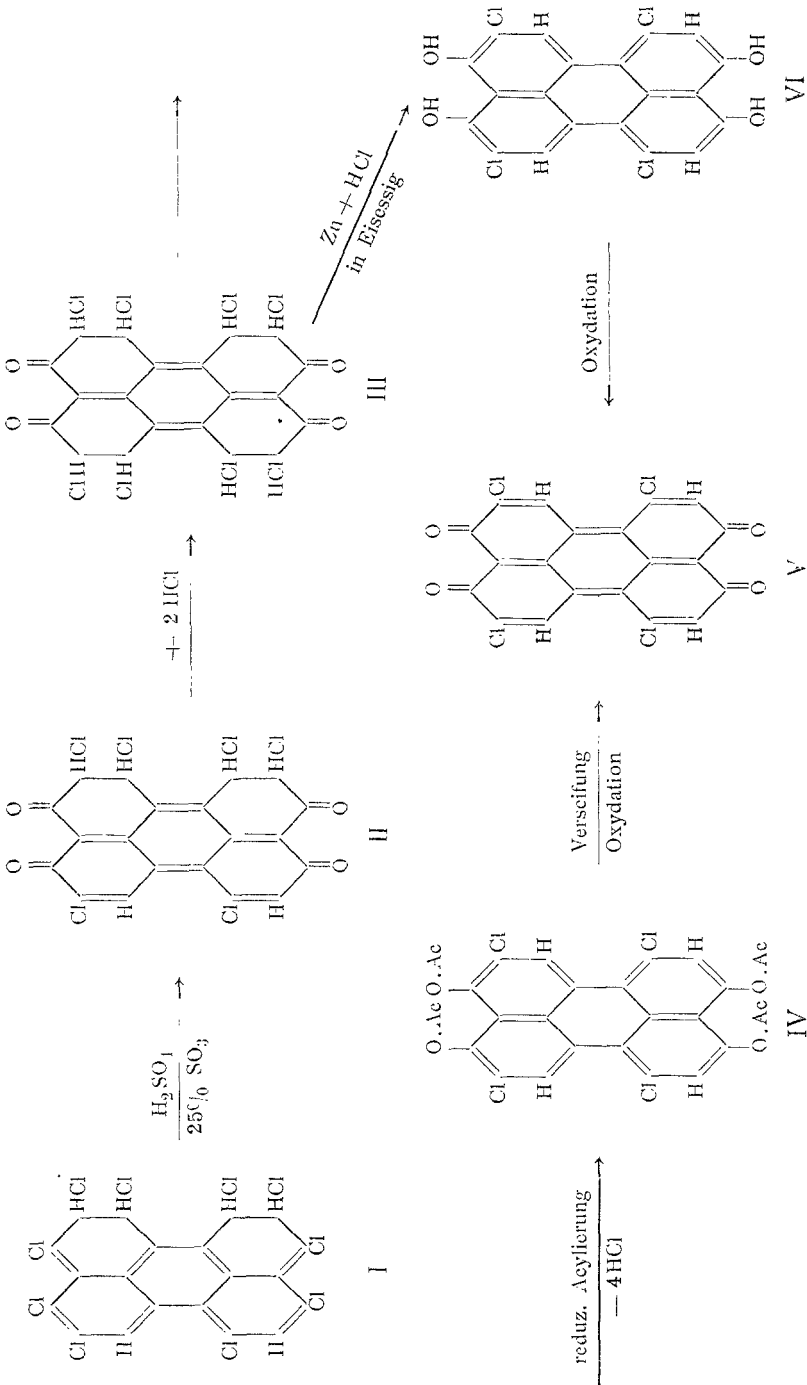
Um den Nachweis zu erbringen, daß auch bei der Verküpfung eine Abspaltung von Chlorwasserstoff eintritt, wurde aus der Küpe das Chinon durch Einblasen von Luft abgeschieden. Merkwürdigerweise resultierte bei diesem Versuch eine Verbindung $C_{20}H_5Cl_5O_4$; es wurden demnach nur drei Chlorwasserstoffmoleküle abgespalten. Worauf dieser Befund zurückzuführen ist, ob er nur ein Zufallsresultat vorstellt oder die Verbindung nicht einheitlich ist, konnte vorläufig nicht endgültig entschieden werden.

Auf Grund oben angeführter Versuche erscheint der Nachweis erbracht, daß dem aus Dekachlortetrahydroperylen (I) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure dargestellten Chinon die Formel $C_{20}H_8Cl_8O_4$ zukommt. Es wäre nun die Frage zu erörtern, wie der Mehrgehalt an zwei Wasserstoffatomen gegenüber dem Ausgangsmaterial zu erklären ist. Da im Chinon, wie erwiesen, vier Carbonylgruppen enthalten sind, so ist im Hinblick auf die Untersuchungen von Zinke, Springer und Schmid¹ die Annahme gerechtfertigt, daß durch die Wirkung der Schwefelsäure vier Chloratome abgespalten werden und sich über die Hydrochinonstufe das neue Chinon bildet. Da sich bisher bei allen Umsetzungen die Peristellen des Perylens als die reaktionsfähigsten erwiesen haben, so dürfte auch hier die Oxydation an den Peristellen erfolgen, wobei sich ein Dichinon der Formel II bilden müßte.

Der bei der Reaktion auftretende Chlorwasserstoff wird dann jedenfalls zum Teil addiert unter Bildung des Chinons III, das der Summenformel $C_{20}H_8Cl_8O_4$ entspricht. (Die Addition von Chlorwasserstoff an das Tetrachlorperylendichinon ist uns allerdings bisher nicht gelungen.) Die bei der reduzierenden Acylierung entstehenden Produkte müssen der Formel IV, das aus den Acylverbindungen durch oxydative Verseifung mit Schwefelsäure erhältliche Tetrachlorperylendichinon der Formel V entsprechen. Die Stellung der Halogenatome in den Formeln ist willkürlich gewählt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Versuche das Oktachloroktahydroperylendichinon (III) durch Behandeln in siedendem Eisessig mit amalgamierten Zink zu dehalogenieren zum Tetrachlorperylendichinon (V) führten. Offenbar verläuft die Reaktion unter Reduktion der Carbonyle und gleichzeitiger Abspaltung von Chlor-

¹ Ber. 58, 2386 (1925).



Ac = -CO, C₆H₅ oder -CO, C₆H₄Br

wasserstoff, wobei sich das Hydrochinon des Tetrachlorperylen-dichinons (VI) bildet. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß sich das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt in Lauge mit der Farbe der Küpe des Tetrachlorperylen-dichinons löst. Beim Trocknen findet dann durch den Luftsauerstoff der Übergang in die Chinonstufe statt, denn das getrocknete Produkt ist in Lauge kaum merklich löslich.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlor auf Perylen in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung.

3 g Perylen wurden in 60 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und in die eisgekühlte Suspension während 2 $\frac{1}{2}$ Stunden Chlor eingeleitet. Nach etwa 1 $\frac{1}{2}$ Stunden löste sich die aufgeschlämmte Masse in Tetrachlorkohlenstoff fast ganz auf. Nun wurde durch einen Luftstrom die Hälfte des Tetrachlorkohlenstoffs abgeblasen, die ausgefallene gelblichweiße Substanz abgenutscht und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Zur Reinigung kristallisiert man am zweckmäßigsten aus Chloroform um. Die neue Verbindung wurde in fast rein weißen Nadeln erhalten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz bei 190° C dunkler, sintert bei 198 bis 200° C und schmilzt bei 235° C (unkorr.). In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung unlöslich, beim Erwärmen löst sie sich zunächst mit graublauer Farbe, die später nach rotviolett umschlägt. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Toluol, Nitrobenzol und Anilin lösen in der Kochhitze gut, fast unlöslich ist die neue Substanz in Äther und Alkohol.

5·059 mg Substanz gaben 7·89 mg CO₂, 0·86 mg H₂O;

5·062 mg » » 7·85 mg CO₂, 0·78 mg H₂O;

3·872 mg » » 6·00 mg CO₂, 0·83 mg H₂O;

5·856 mg » » 13·185 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₁₁Cl₉: C 42·09, H 1·94, Cl 55·97 $\frac{0}{10}$;

gef.: C 42·53, 42·29, 42·26, H 1·90, 1·72, 2·39, Cl 55·83 $\frac{0}{10}$.

Einwirkung von Chlor auf 3,9-Dichlorperylen in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung.

1 g feinst gepulvertes 3,9-Dichlorperylen wird in 20 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff verteilt und in die Suspension bei Eiskühlung durch 2 $\frac{1}{2}$ Stunden ein mäßiger Chlorstrom eingeleitet. Das Produkt geht nicht in Lösung, färbt sich jedoch bedeutend heller. Nach Beendigung der Chlorierung wurde genutscht, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Verbindung ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wie

Ligroin, Chloroform, Aceton, Eisessig, Toluol in der Siedehitze ziemlich schwer löslich, leichter löslich in siedendem Xylol. Die Lösungen zeigen gelbe Farbe mit stark grüner Fluoreszenz. Für die Reinigung wurde abwechselnd aus Toluol und Aceton umkrystallisiert, wodurch die Verbindung in feinen, rein weißen Nadeln erhalten wurde, die unter Zersetzung bei 260° schmolzen. In Oleum von 25⁰/₀ Anhydridgehalt löst sich die Substanz mit rein blauer Farbe.

4·947 mg Substanz gaben 8·655 mg CO₂, 1·035 mg H₂O;

4·597 mg » » 9·200 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₉Cl₇: C 48·26, H 1·83, Cl 49·91⁰/₀;

gef.: C 47·71, H 2·34, Cl 49·51⁰/₀.

Einwirkung von Chlor auf 3,9-Dibromperylen in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung.

In eine Suspension von 1 g feinst pulverisiertem Dibromperylen in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Eiskühlung während 3¹/₂ Stunden ein mäßig starker Chlorstrom eingeleitet. Das suspendierte Produkt wird in kurzer Zeit heller und nimmt schließlich weiße Farbe an. Die Aufarbeitung erfolgt wie früher beschrieben. Das erhaltene Produkt löst sich ziemlich schwer in siedendem Xylol, Toluol und Eisessig, leicht aber in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarben sind gelb mit stark grüner Fluoreszenz. Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisiert, wobei die Substanz in haarartigen weißen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt 240° unter Zersetzung. Die Lösungsfarbe in Oleum von 25⁰/₀ Anhydridgehalt ist rein blau.

4·569 mg Substanz gaben 6·735 mg CO₂, 0·920 mg H₂O;

6·033 mg » » 10·505 mg AgCl + AgBr;

5·197 mg » » 9·043 mg AgCl + AgBr.

Ber. für C₂₀H₉Cl₇Br₂: C 40·94, H 1·52, AgCl + AgBr 180·1⁰/₀;

gef.: C 40·20, H 2·25, AgCl + AgBr 174·0, 174·2⁰/₀.

Darstellung von Hexachlorperylen durch Einwirkung von Chlor auf Perylen in nitrobenzolischer Lösung.

In eine Lösung von 2 g Perylen in 60 cm³ getrocknetem Nitrobenzol wird bei 130 bis 140° Ölbadtemperatur ein mäßig starker Chlorstrom eingeleitet. Man verfolgt die fortschreitende Chlorierung durch mikroskopische Untersuchung der Proben, die man auf dem Objektträger erkalten läßt. Die in der ersten Zeit entnommenen Proben bleiben beim Erkalten klar, da das anfänglich entstehende Additionsprodukt in Nitrobenzol jedenfalls sehr leicht

löslich ist, später scheiden sich zunächst derbere Nadeln von Dichlorperylen aus, die sich dann langsam fortschreitend in höhere Chlorprodukte verwandeln. Sobald das mikroskopische Bild das Vorhandensein nur von feinen, haarartigen, braungelben Nadeln ergibt, wird der Prozeß unterbrochen und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mehrmals abwechselnd aus Nitrobenzol und Anilin umkristallisiert, wobei man eine Verbindung von den früher mitgeteilten Eigenschaften des Hexachlorperylens¹ erhält.

4·796 mg Substanz gaben 9·275 mg CO₂, 0·850 mg H₂O;

4·022 mg » » 7·495 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₆Cl₆: C 52·31, H 1·32, Cl 46·37%;

gef.: C 52·74, H 1·98, Cl 46·10%.

Dekachlortetrahydroperylen.

5 g Perylen werden in 100 cm³ Nitrobenzol aufgeschlämmt und 7·5 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid (Merck) zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei sofort dunkelviolettbraun. Dann wird ein gut gewaschener, durch Schwefelsäure getrockneter, kräftiger Chlorstrom in die im Ölbad auf 130 bis 140° C erhitzte Flüssigkeit durch vier Stunden eingeleitet. Nach dem Erkalten saugt man die ausgedehnten, großen, dunkelolivbraun gefärbten Krystalle ab und wäscht mit salzsäurehaltigem, heißen Wasser gut nach, um Aluminiumsalze zu lösen. Die so erhaltene Verbindung löst sich in kalter Schwefelsäure teilweise, vollständig in der Hitze mit violetter Farbe. In Nitrobenzol ist sie auch ziemlich leicht löslich. Der Chlorgehalt entspricht noch nicht einem Dekachlortetrahydroperylen. Das fein gepulverte Produkt wird daher wieder in 100 cm³ Nitrobenzol aufgeschlämmt, 5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt und durch vier Stunden bei 130 bis 140° weiterchloriert. Die Aufarbeitung geschieht wie früher. Nach dem Waschen mit Alkohol wird getrocknet. Rohausbeute 8·5 g. Die glänzenden, braunen, lanzettförmigen Krystalle sind in konzentrierter Schwefelsäure erst nach längerem Kochen teilweise mit violetter Farbe löslich, kalte Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt dagegen löst die Verbindung mit grüner Farbe, die beim Erwärmen auf 150° in ultramarinblau umschlägt. Zur Reinigung wird mehrmals aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert, in dem sich die Verbindung sehr schwer mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz löst und sich beim Erkalten in braunen lanzettförmigen Krystallen abscheidet. Bis 400° wurde kein Schmelzpunkt beobachtet.

4·723 mg Substanz gaben 6·88 mg CO₂, 0·46 mg H₂O;

10·240 mg » » 14·86 mg CO₂, 0·54 mg H₂O;

¹ B. 58, 330 (1926).

3·220 mg	Substanz	gaben	7·77 mg	AgCl;
6·911 mg	»	»	16·605 mg	AgCl;
5·073 mg	»	»	12·095 mg	AgCl;
5·005 mg	»	»	12·118 mg	AgCl;
4·140 mg	»	»	9·979 mg	AgCl;
5·320 mg	»	»	12·62 mg	AgCl.

Ber. für $C_{20}H_6Cl_{10}$: C 39·95, H 1·01, Cl 59·04 $\frac{0}{0}$;

gef.: C 39·73, 39·58, H 1·09, 0·59, Cl 59·52, 59·44, 58·98, 59·89, 59·63, 58·68 $\frac{0}{0}$.

Behandlung des Dekachlortetrahydroperylens mit rauchender Schwefelsäure.

5 g Dekachlortetrahydroperylen werden mit 150 g Schwefelsäure von 25 $\frac{0}{0}$ Anhydridgehalt während sieben Stunden im Öl-bade auf 150 bis 160° C erhitzt. Die zunächst rein grüne Lösungs-farbe geht bald über blau in tief dunkelblau über. Während der Reaktion entweicht Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ein dunkelvioletter Körper abscheidet, der grünlichmetallischen Ober-flächenglanz zeigt. Die abgeschiedene Verbindung wird genutscht, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 4 g. Die Küpe des Rohchinons ist von blutroter Farbe. In den nieder siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, in den höher siedenden wie Nitrobenzol und Anilin in der Wärme vollständig löslich. Das Rohchinon wurde oftmals aus Nitrobenzol umkrystal-lisiert, was allerdings mit großen Verlusten verbunden ist. Man er-hält schon nach dem ersten Umkrystallisieren prächtige große, dunkelgrün schillernde Krystalle, deren Schmelzpunkt jedenfalls ober 400° C liegt.

Auch hier ergeben sich bei der Analyse Schwierigkeiten. Während die mikroanalytischen Chlorbestimmungen nach Carius-Pregl mit der Theorie gut übereinstimmen, konnten bei der C, H-Bestimmung zunächst keine befriedigenden Werte erhalten werden. Die gefundenen C, H-Werte stimmen weder mit der Theorie noch unter-einander überein. Nach der Auffassung Hofrat Pregl's fehlt infolge des geringen Wasserstoffgehaltes der Substanz die zur vollständigen Verbrennung nötige Menge Wasser, die für den Verlauf des Ver-brennungsprozesses als Katalysator von großer Bedeutung ist. In der Tat gelangten wir zu befriedigenden Analysenergebnissen, als wir die Substanz gemischt mit Pyramidon verbrannten.

4·403 mg	Substanz	gaben	8·50 mg	AgCl;
4·512 mg	»	»	8·67 mg	AgCl;
5·782 mg	»	»	11·135 mg	AgCl;
6·21 mg	»	»	12·065 mg	AgCl;

2·401 mg Substanz + 3·02 mg Pyramidon gaben 10·9 mg CO₂, 2·27 mg H₂O;
 2·730 mg » + 3·339 mg » » 12·40 mg CO₂, 2·32 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈Cl₈O₄: C 40·29, H 1·35, Cl 47·62⁰/₁₀;

gef.: C 43·86, 41·19, 41·83, 39·87, H 1·14, 2·57, 0·12, 0·45, Cl 47·76,
 47·54, 47·64, 48·06⁰/₁₀.

Diese vier *C, H*-Werte wurden aus der großen Zahl der Verbrennungsergebnisse herausgegriffen, um die Unstimmigkeiten an wenigen Beispielen zu illustrieren. Es folgen nun die Werte der Gemischverbrennung.

Ber. für Substanz + Pyramidon: 1. C 55·65, H 4·78⁰/₁₀;

gef. » » + » C 54·96, H 4·68⁰/₁₀.

Ber. » » + » 2. C 55·53, H 4·47⁰/₁₀;

gef. » » + » C 55·73, H 4·28⁰/₁₀.

3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylen (IV).

1·5 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 300 cm³ 10⁰/₁₀iger Natronlauge und 6 g Hydrosulfit am Wasserbade verküpt, die Küpe nach dreiviertelständigem Erwärmen filtriert und hierauf unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Zur Küpe wurde nun tropfenweise im Laufe von zwei Stunden unter kräftigem Schütteln zirka 30 cm³ Benzoylchlorid zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion, die, wie aus dem Umstande geschlossen werden kann, daß die Flüssigkeit noch immer gefärbt ist, nicht vollständig verläuft, wurde das in braungelben Flocken ausgefallene Benzoat abgenutscht und zunächst mit küpensalzhältiger, stark verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 1·2 g. Schmelzpunkt des Rohproduktes 272 bis 284° C (unkorr.). Die Schwefelsäurelösungsfarbe ist in der Kälte weinrot, in der Hitze violettrot. Die neue Substanz löst sich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff auch in der Wärme nur teilweise, vollständig dagegen in Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig, Nitrobenzol; die Lösungsfarben sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Das Rohprodukt wurde nun dreimal aus Benzol umkrystallisiert; die erhaltenen großen prismatischen Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter Zersetzung und Braunfärbung bei 322·5° C (unkorr.).

Analysen:

a) der nur im Vakuum getrockneten Substanz:

4·439 mg Substanz gaben 11·17 mg CO₂, 1·30 mg H₂O;

4·956 mg » » 12·50 mg CO₂, 1·44 mg H₂O;

3·606 mg » » 2·24 mg AgCl;

3·300 mg » » 3·86 mg AgCl;

3·393 mg » verlieren beim Trocknen bei 150° im Vakuum 0·708 mg Benzol.

Ber. für $C_{48}H_{24}O_8Cl_4 + C_6H_6$: C 63·35, H 3·19, Cl 14·96. Benzol 8·23 $\frac{0}{0}$;
gef.: C 68·63, 68·79, H 3·28, 3·25, Cl 15·37, 15·16, Benzol 8·44.

b) der bei 150° im Vakuum getrockneten Substanz:

7·118 mg Substanz gaben 17·24 mg CO_2 , 1·855 mg H_2O ;
3·235 mg » » 2·070 mg AgCl.

Ber. für $C_{48}H_{24}Cl_4O_8$: C 66·20, H 2·78, Cl 16·30.
gef.: C 66·05, H 2·91, Cl 15·83.

3, 4, 9, 10-Tetra-*p*-brombenzoyltetraoxytetrachlorperylene (IV).

1·5 g Oktachloroktahydroperylene-3, 4, 9, 10-dichinon wurden mit 320 cm^3 8 $\frac{0}{0}$ iger Natronlauge und 7·5 g Hydrosulfit am Wasserbade verküpt, nach dreiviertelstündigem Erwärmen filtriert und unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Hierauf wurde eine Lösung von 4 g *p*-Brombenzoylchlorid in 30 cm^3 Äther tropfenweise unter sehr kräftigem Schütteln zugefügt. Das dabei entstandene gelbbraune Produkt wurde abgenutscht, mit einer küpensalzhältigen Natronlauge und hierauf mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 1·5 g. In Schwefelsäure war das Rohprodukt in der Kälte unlöslich, in der Wärme aber mit violetter Farbe löslich. In Eisessig löst sich das neue Produkt nicht, dagegen in Chloroform, Benzol, Xylol und Nitrobenzol in der Wärme vollständig. Die Lösungsfarben sind gelb mit sehr starker grüner Fluoreszenz. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Benzol, dann dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch die Verbindung in gelben, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Ausbeute an reiner Verbindung 0·3 g. Die reine Verbindung schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 375° C unkor.

5·003 mg Substanz gaben 8·98 mg CO_2 , 0·83 mg H_2O ;
4·638 mg » » 8·29 mg CO_2 , 0·67 mg H_2O ;
6·162 mg » » 6·77 mg AgCl + AgBr;
3·413 mg » » 7·17 mg AgCl + AgBr;
6·266 mg » » 6·87 mg AgCl + AgBr.

Ber. für $C_{48}H_{20}Br_4Cl_4O_8$ (1185·68 M. G.): C 48·58, H 1·70, AgCl + AgBr 111·69 $\frac{0}{0}$;
gef.: C 48·95, 48·75, H 1·86, 1·62, AgCl + AgBr 109·8, 111·8, 109·5 $\frac{0}{0}$.

Verseifung des 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylens mit Schwefelsäure.

Eine kleine Menge des umkrystallisierten 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylens wurde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten am Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde in kurzer Zeit braunviolett, dann rotviolett und es trat deutlich Geruch nach Schwefeldioxyd auf; durch Fällung mit

Wasser wurde das Reaktionsprodukt abgeschieden. Der dunkelbraune Niederschlag (grün metallischer Oberflächenglanz wurde abgenutscht und mit warmem Wasser und etwas Alkohol gewaschen. Im Mikroskop zeigten die Flocken zunächst olivbraune, nach dem Erwärmen am Wasserbade braunrote Färbung. Das erhaltene Produkt verküpte leicht orangerot. Es ist in Benzol in der Wärme teilweise löslich, in Nitrobenzol vollständig. Die Lösungsfarben sind in dünner Schichte grün, in dicker rot. Zur Reinigung wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

3·985 mg Substanz gaben 7·745 mg CO₂, 0·695 mg H₂O;

3·558 mg » » 4·435 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₄O₄Cl₄: C 53·35, H 0·89, Cl 31·53⁰/₀;

gef.: C 53·01, H 1·95, Cl 30·84⁰/₀.

Tetrachlorperylen-3, 4, 9, 10-dichinon (V).

2 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden in 200 cm³ Eisessig mit 25 cm³ konzentrierter Salzsäure und 40 g amalgamierten Zinkspänen drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach je einstündigem Kochen wurden noch 20 cm³ Salzsäure hinzugesetzt. Die ursprünglich rotviolette Lösung färbte sich zunächst gelblichgrün, gegen Ende der Reaktion bräunlichgelb mit grüner Fluoreszenz. Die heiße Lösung wurde durch Abgießen vom restierenden Zink getrennt und mit Wasser stark verdünnt. Es entstand eine gallertartige braune Fällung, die mit Wasser gewaschen, genutscht und getrocknet wurde. Die trockene Substanz ist ein olivbraunes Pulver mit grünem Metallglanz, ähnlich dem Ausgangsprodukt. Das nicht getrocknete Rohprodukt löst sich in Lauge mit der Farbe der Küpe, das getrocknete nur wenig mit smaragdgrüner Farbe. In heißer konzentrierter Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe rotviolett. Die Küpe ist tief orangerot gefärbt. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei die Verbindung in braunen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz erhalten wurde.

Zur Identifizierung mit dem früher aus der Verseifung des Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylens erhaltenen Produktes wurde die Verbindung in der Küpe benzyliert, wobei ein Produkt erhalten wurde, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylen sich identisch erwies.

4·583 mg Substanz gaben 8·98 mg CO₂, 0·55 mg H₂O;

4·330 mg » » 8·45 mg CO₂, 0·70 mg H₂O;

5·321 mg » » 6·750 mg AgCl;

4·518 mg » » 5·730 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₄O₄Cl₄: C 53·35, H 0·89, Cl 31·53⁰/₀;

gef.: C 53·44, 53·22, H 1·34, 1·81, Cl 31·38, 31·37⁰/₀.

Umküpfung des Oktachloroktahydroperylen-3, 4, 9, 10-dichinons.

2 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 400 cm^3 10 $\frac{0}{0}$ iger Lauge und 10 g Hydrosulfit am Wasserbade verküpt, die Küpe während dreiviertel Stunden erwärmt, dann filtriert und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome auf 3 $\frac{1}{2}$ verdünnt und mit Luft ausgeblasen. Die ausgeschiedene grüne Masse wurde hierauf abgenutscht, gewaschen und getrocknet; 2 g Rohausbeute. Die Substanz war weder in Wasser noch einem organischen Lösungsmittel löslich, küpte aber vollständig mit roter Farbe und war in heißer Lauge teilweise löslich. Die grüne Substanz wurde nun in Schwefelsäure (zirka 10 cm^3) in der Kälte gelöst (violette Lösungsfarbe) und dann mit Wasser gefällt. Der ausgeschiedene Körper hat nunmehr rotbraune Farbe. Offenbar liegt in der grünen Verbindung ein chinhydronartiges Zwischenprodukt vor, das erst durch die Behandlung mit Schwefelsäure zum Chinon oxydiert wird. Die so erhaltene Verbindung wurde mit Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung krystallisierten braunschwarze Nadeln, die aus Benzol noch zweimal umkrystallisiert wurden. Dieses Produkt ist nun in Lauge unlöslich, küpte mit orangeroter Farbe und färbt Baumwolle dunkelbraun an. Der neue Körper ist schon in der Kälte in Xylol, Benzol, Nitrobenzol, Anilin vollständig löslich, in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff auch in der Wärme nur teilweise löslich. Die Lösungsfarben sind olivgrün mit roter Fluoreszenz.

4·474 mg Substanz gaben 8·13 mg CO₂. 0·7 mg H₂O;

4·457 mg » » 6·52 mg AgCl;

4·63 mg » » 6·75 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₃O₄Cl₅: C 49·36, H 1·03, Cl 36·45 $\frac{0}{0}$;

gef.: C 49·56, H 1·75, Cl 36·19, 36·07 $\frac{0}{0}$.

Kondensation des Oktachloroktahydroperylendichinons mit Anilin.

1·5 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 25 cm^3 frisch destilliertem Anilin unter Rückfluß während zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösungsfarbe ging dabei von rotviolett über violett und stahlblau in tief dunkelblau über. Nach zirka zwei Stunden wurden die ausgeschiedenen kleinen blauen Krystalle abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 1 g. Das Rohprodukt verküpte sehr schwer, die Küpe war von blutroter Farbe und vergrünte rasch. Die Schwefelsäurelösungsfarbe ist braun und geht beim Erwärmen in graugrün über. Das neue Produkt ist in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Eisessig in der Wärme teilweise löslich, vollständig dagegen in Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungsfarben sind blau. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Das reine Anilid

schmolz unter Zersetzung bei 305 bis 307° C (unkorr.). Kleine, dunkelblaue Kryställchen.

5·402 mg	Substanz	gaben	12·64 mg CO ₂ ,	1·67 mg H ₂ O;
5·578 mg	»	»	12·98 mg CO ₂ ,	1·79 mg H ₂ O;
5·079 mg	»	»	11·81 mg CO ₂ ,	1·43 mg H ₂ O;
6·281 mg	»	»	4·92 mg AgCl;	
4·595 mg	»	»	3·61 mg AgCl;	
3·578 mg	»	»	2·78 mg AgCl;	
4·644 mg	»	»	$b = 739 \text{ mm}$,	$t = 22^\circ$,
4·080 mg	»	»	$b = 739 \text{ mm}$,	$t = 21^\circ$,

Ber. für C₃₃H₂₅Cl₄N₃O₄: C 62·55, H 3·45, Cl 19·46, N 5·76₀/;

gef.: C 63·61, 63·46, 63·57, H 3·46, 3·59, 3·15, Cl 19·38, 19·43, 19·22, N 5·94, N 5·98₀/.

Quantitative Bestimmung des abgespaltenen Chlors bei der Kondensation des Oktachloroktahydroperylen-3, 4, 9, 10-dichinons mit Anilin.

Eine eingewogene Menge Oktachloroktahydroperylen-dichinon wurde mit zirka 25 cm³ Anilin analog wie früher gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde die Anilininlösung samt den Krystallen quantitativ in einen Schütteltrichter geleert und mit destilliertem Wasser fünfmal ausgeschüttelt. Die filtrierten, gesammelten, schwach rosa gefärbten Lösungen wurden stark mit Salpetersäure angesäuert und in der Wärme mit Silbernitrat gefällt. Nach einstündigem Stehen über kleiner Flamme wurde durch ein aschefreies Filter filtriert und der Niederschlag gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht.

0·95 g	Substanz	gaben	0·9605 g AgCl;
0·871 g	»	»	0·852 g AgCl;
0·7969 g	»	»	0·7950 g AgCl.

Ber.: Cl 23·81;

gef.: Cl 25·01, 24·20, 24·68₀/.

Zinkstaubdestillation des Oktachloroktahydroperylen-3, 4, 9, 10-dichinons.

2 g umkrystallisiertes Oktachloroktahydroperylen-dichinon wurden mit 14 g Zinkstaub und 3·5 g Zinkchlorid innig verrieben und diese Mischung in ein Verbrennungsrohr, das mit Bimssteinstücken, die mit Zinkstaub imprägniert waren, beschickt war, gefüllt. Unter Durchleiten von Wasserstoff wurde mit einem Langbrenner erhitzt. Es entwickelten sich gelbe, schwere Dämpfe, die sich im kalten Ende des Rohrs kondensierten. Die gelbe Masse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Die erhaltenen Blättchen konnten durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (268° C uncorr.) als Perylen identifiziert werden.