

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

XIX. Mitteilung.

Von

Alois Zinke, W. Hirsch und E. Brozek.

Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1928.)

In einer früheren Mitteilung¹ wurden Halogenderivate des 3,4-9,10-Perylendichinons beschrieben. Das Octachloroctahydroperylen-3,4-9,10-dichinon entsteht bei der Behandlung von Dekachlortetrahydroperylen mit rauchender Schwefelsäure bei 150–160°. Durch Verküpen, bzw. durch Behandeln dieser Verbindung mit amalgamiertem Zink in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure geht sie in ein Tetrachlorperylen-3,4-9,10-dichinon über. Nachträglich hat der eine von uns mit K. F u n k e festgestellt, daß diese Verbindungen Beizenfarbstoffe sind. Man erhält durch Nachchromieren von in ammoniakalischer Küpe gefärbter Wolle tiefschwarze Ausfärbungen. Es schien uns von Interesse, die halogenfreie Grundsubstanz dieser Verbindungen darzustellen und ihr färberisches Verhalten zu prüfen. Ihrer Struktur nach müßte diese Verbindung, das Perylen-3,4-9,10-dichinon, eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Naphthazarin aufweisen, das ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff ist. Da die Dehalogenierung des Chlorperylendichinons zum Perylen-3,4-9,10-dichinon nicht gelang, versuchten wir diese Verbindung aus anderen Ausgangsmaterialien zu erhalten.

Naphthazarin bildet sich bekanntlich durch Erhitzen von 1,5- oder 1,8-Dinitronaphthalin mit Schwefelsäure und Schwefel sesquioxyd. Es schien aussichtsvoll, diese Reaktion in die Perylenreihe zu übertragen.

Nitroverbindungen des Perylens wurden schon früher beschrieben². Bekannt sind Di-, Tri- und Tetranitroperylen, sowie ein Dinitrodichlorperylen. Allerdings ist die Stellung der Substituenten in diesen Perylenderivaten unbekannt. Nur das Dinitrodichlorperylen ist als ein Dinitro-3,9-dichlorperylen zu bezeichnen, da es durch Nitrieren von 3,9-Dichlorperylen erhalten wird.

Vorversuche zeigten, daß aus allen angeführten Nitroverbindungen durch Behandeln mit heißer konzentrierter Schwefelsäure ein und dasselbe Perylenchinon entsteht, welches den Analysen nach als Perylendichinon angesprochen werden

¹ A. Zinke, K. Funke und H. Ipavie, Monatsh. f. Ch. 48, 741 (1927).

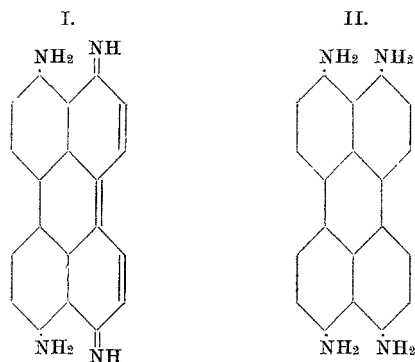
² A. Zinke und E. Unterkreuter, Monatsh. f. Ch. 40, 405 (1919); A. Zinke, K. Funke und N. Lorber, B. 60, 580 (1927).

muß. Um die Stellung der Carbonyle in dieser Verbindung festzulegen, war es nötig, wenigstens bei einem der oben angeführten Nitroderivate einen Stellungsbeweis für die Substituenten zu erbringen. Der Nachweis ließ sich mit einiger Sicherheit beim Tetranitroperylen durch Darstellung eines Reduktionsproduktes führen.

Während Tetranitroperylen in saurer Suspension durch Reduktionsmittel kaum verändert wird, läßt es sich in alkalischer Suspension mit Natriumsulfid, Natriumhydrosulfit oder Zinnchlorür glatt reduzieren. Behandelt man in 5%iger wässriger Natronlauge fein verteiltes Tetranitroperylen mit Küpensalz bei Wasserbadtemperatur, so löst es sich zunächst mit brauner Farbe; nach kurzem Kochen scheiden sich rote Flocken ab, worauf keine Änderung mehr zu beobachten ist. Das Endprodukt der Reduktion ist gegen Sauerstoff sehr empfindlich, denn bei Berührung mit Luft färbt es sich dunkler. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110°, erhält man ein dunkles Pulver, das in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist. Die neue Verbindung kristallisiert aus Nitrobenzol und Anilin. Besser ausgebildete Kristalle erhält man aber nur aus Nitrobenzol, die Kristallisate aus Anilin fallen weniger schön aus. Zur Analyse wurde die Verbindung zunächst mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Hierbei wurde sie in derben Spießen von braunviolett-schwarzer Farbe erhalten; im Mikroskop zeigen dünne Kristalle im durchfallenden Lichte eine tiefblaue Farbe. Die Analyse der Substanz bereitete große Schwierigkeiten. Die Verbindung ist äußerst schwer verbrennbar und übereinstimmende Resultate konnten erst nach vieler Mühe gewonnen werden.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Schwerverbrennbarkeit der neuen Verbindung kann man aus den Analysendaten auf die Formel $C_{40}H_{30}N_8O$ oder $C_{20}H_{16}N_4$ schließen. Die erste der aufgestellten Formeln würde einem aus zwei Perylenkomplexen aufgebauten sauerstoffhaltigen Körper entsprechen. Man könnte an eine Azoxyverbindung denken. Nach der zweiten Formel müßte die neue Verbindung das zu erwartende Perylentetramin sein. Ein Sauerstoffgehalt der Substanz ließ sich durch Analyse des Benzaldehydeinwirkungsproduktes mit einiger Sicherheit ausschließen. Es bleibt demnach nur die zweite Formel zu diskutieren, nach der in der neuen Verbindung ein Perylentetramin vorliegt. Gegen diese Annahme sprechen aber die bei der Bildung der Verbindung auftretenden Erscheinungen. Das primär entstehende Endprodukt bei der Reduktion ist rot gefärbt; erst die Wirkung der Luft bedingt die Bildung der dunklen Verbindung. Es ist kaum anzunehmen, daß ein Aminoperylen eine derart tiefe Farbe aufweist. Ein inzwischen von K. F u n k e im hiesigen Laboratorium dargestelltes

Diaminoperylen hat braunrote Farbe. Die Veränderung des roten Reduktionsproduktes des Tetranitroperylens ist wohl auf einen Oxydationsprozeß zurückzuführen. Dies geht schon aus dem Umstande hervor, daß die aus Nitrobenzol umkristallisierte, dunkel gefärbte Verbindung durch Behandeln in alkalischer Suspension mit Küpensalz oder Zinnchlorür wieder in den luftempfindlichen roten Körper rückverwandelt wird. (Eine quantitative Bestimmung des bei der Reduktion in alkalischer Suspension mit Zinnchlorür aufgenommenen Wasserstoffs, scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten.) Schließt man einen Sauerstoffgehalt bei der dunklen Verbindung aus, so kommt man zur Vermutung, daß in ihr ein Chinondiimin, bzw. ein Chinondiiminderivat vorliegt. Einfache Chinonimine sind schon lange, insbesondere durch die Arbeiten von Willstätter³ und seinen Schülern bekannt. Auffallenderweise sind diese Verbindungen wenig gefärbt oder überhaupt farblos. Tiefgefärbt sind hingegen chinhydronartige Abkömmlinge dieser Iminverbindungen, die ebenfalls durch Untersuchungen von Willstätter⁴ und seinen Schülern bekannt geworden sind. Eine solche chinhydronartige Verbindung ist z. B. das Wurstersehe Rot⁴. Andere Verbindungen dieses Typus hat Schlenk⁵ dargestellt. Sie zeichnen sich durch Beständigkeit in Lösung aus. Das Verhalten des aus Tetranitroperylen dargestellten dunkel gefärbten Reduktionsproduktes läßt vermuten, daß auch in ihm eine chinhydronähnliche Molekülverbindung eines Diaminoperylenchinondiimins (I) und eines Tetraminoperylens (II) vorliegt. Der Schwerlöslichkeit der neuen Substanz wegen, konnte eine Entscheidung durch Molekulargewichtsbestimmung nicht getroffen werden.



Läßt man auf die neue Verbindung Säurechloride, bzw. Säureanhydride einwirken, so erhält man rotbraun bis gelbbraun gefärbte Verbindungen, die auffallenderweise der Ana-

³ R. Willstätter und Mitarbeiter, B. 37, 1494, 4605 (1904); 38, 1238, 2244 (1905); 39, 3474 (1906); 40, 2665 (1907).

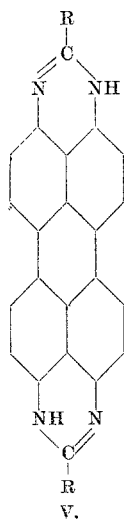
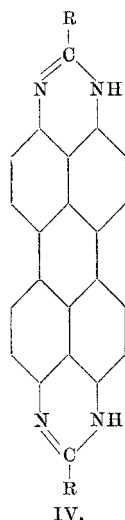
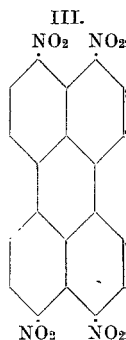
⁴ R. Willstätter und I. Piccard, B. 41, 1458 (1908).

⁵ Schlenk, A. 368, 279 (1909).

lyse nach sauerstofffrei sind. Ähnliche sauerstofffreie Produkte entstehen auch bei der Einwirkung von Säurechloriden auf *o*- bzw. *peri*-Diamine der Naphthalinreihe, indem sich offenbar zunächst Monoacylderivate bilden, die unter Wasserabspaltung in Anhydroderivate⁶ übergehen. Aus den Analysen der von uns dargestellten Acylverbindungen geht hervor, daß zwei Acylreste eingetreten sind und Wasserabspaltung stattgefunden hat. Da die Wasserabspaltung nur bei *o*- bzw. *peri*-Stellung der Aminogruppen möglich ist, müssen die Amino- bzw. Iminogruppen des Reduktionsproduktes ebenfalls diese Stellung einnehmen. *o*-Stellung ist wohl auszuschließen, da bei der Nitrierung Nitrogruppen wohl kaum in *o*-Stellung zueinander eintreten. Es bleiben demnach nur die *peri*-Stellen übrig, für die auch der Umstand spricht, daß die *peri*-Stellen des Perylens sich bisher als die reaktionsfähigsten erwiesen haben. Hiemit dürfte das Tetranitroperylen mit einiger Wahrscheinlichkeit als 3,4-9,10-Tetranitroperylen (III) anzusprechen sein.

Die bei der Einwirkung von Säurechloriden, bzw. Säureanhydriden auf das Reduktionsprodukt erhaltenen Verbindungen könnten demnach z. B. der Formel (IV) oder (V) (die vom 3,4-9,10-Tetraaminoperylen abgeleitet sind) entsprechen.

Behandelt man das Tetranitroperylen mit konzentrierter Schwefelsäure bei 130–140°, so ändert sich die ursprüngliche Farbe der Lösung von Gelbrot nach Granatrot. Durch Zusatz von Wasser zur erkalteten Reaktionsflüssigkeit fällt ein dunkel braunroter Körper in Flocken aus, gleichzeitig spalten sich



R = -CH₃
 R = -C₆H₅
 R = -C₆H₄.Br
 R = -C₆H₄.Cl

⁶ Fr. Sachs, B. 39, 3027 (1906); A. 365, 89, 94 (1909); P. Friedländer und S. v. Zakrezewski, B. 27, 764 (1894).

Das neue Perylendichinon ist die Muttersubstanz der früher beschriebenen Verbindungen Octachloroctahydroperylendichinon und Tetrachlorperylendichinon, vorausgesetzt, daß die damaligen Schlüsse hinsichtlich der Struktur dieser letztgenannten Verbindungen richtig sind.

Wir versuchten durch Einwirkung von Chlor auf das Perylen-3,4—9,10-dichinon zu diesen Verbindungen zu gelangen. Merkwürdigerweise nimmt aber das Perylendichinon nur langsam Chlor auf. Wir erhielten Produkte, die offenbar ein Gemenge eines Dichlorsubstitutions- und Tetrachloradditionsproduktes sind. Aus diesem Gemenge ließ sich eine Dichlorverbindung in Form des Tetrabenzoates des Dihydrochinons durch Benzoylieren in der Küpe rein darstellen. Glatt bildet sich hingegen durch Einwirkung von Brom auf eine nitrobenzolische Suspension des Perylendichinons offenbar über ein Octabromadditionsprodukt ein Tetrabromperylendichinon.

Diese Versuche haben hiemit keinen Beweis für den genetischen Zusammenhang des Octachloroctahydro-, bzw. Tetrachlorperylendichinons mit dem nun dargestellten Perylendichinon ergeben. Ein Vergleich läßt sich aber aus dem färbereichen Verhalten der Substanzen ziehen. Das früher beschriebene Tetrachlorperylendichinon küpt orangerot, Wolle zieht mit der gleichen Farbe auf, durch Nachbehandeln in der Chrombeize erhält man bei weniger starken Ausfärbungen veilchenfarbige, bei stärkeren Ausfärbungen tiefschwarze Töne. Ganz ähnlich verhält sich das Tetrabromperylendichinon. Die Farbe der Küpe ist ebenfalls orangerot, Ausfärbungen auf Wolle nach dem Behandeln mit der Chrombeize sind violettbraun, bzw. dunkelviolettbraun. Aus diesem ähnlichen Verhalten ist wohl auf analoge Struktur der beiden Verbindungen zu schließen.

Auch eine qualitative spektrophotometrische Untersuchung der beiden Verbindungen ergab nach einer Privatmitteilung von A. Dadiou einen Befund, der auf analoge Struktur der untersuchten Körper schließen läßt. Über die quantitativen Versuche in dieser Richtung wird A. Dadiou seinerzeit berichten.

Die Halogenabkömmlinge des Perylendichinons sind ausgesprochene Beizenfarbstoffe. Sie ziehen auch auf mit Chromsalzen vorgebeizter Wolle in Suspension in verdünnter Essigsäure gut auf.

Versuchsteil.

3,4—9,10-Tetranitroperylen (III).

wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren⁷ dargestellt. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man ziegelrote bis rotbraune Nadeln.

⁷ A. Zinke und E. Unterkreuter, Monatsh. f. Ch. 40, 405 (1919).

2·170 mg	Substanz	gaben	0·267 cm ³	N (719 mm, 22°).
3·958	"	"	0·461 "	N (737 mm, 23·5°).
6·189	"	"	0·715 "	N (737 mm, 22·5°).
Ber. für C ₂₀ H ₈ N ₄ O ₈ : N 12·97%.				
Gef.: N 13·47, 13·00, 12·94%.				

Reduktion des 3, 4—9, 10-Tetranitroperylens.

a) Mit Natriumhydrosulfit.

1 g fein gepulvertes Tetranitroperylen wird in 200 cm³ 5%iger Natronlauge suspendiert, wobei ein Farbenumschlag nach Braun zu bemerken ist. Nach Zufügen von 7 g Küpensalz kocht man durch 10 Minuten. In kurzer Zeit geht die Substanz mit brauner Farbe in Lösung, dann scheiden sich rote Flocken aus. Bei Luftzutritt verfärbt sich das rote Reduktionsprodukt, wird zunächst schmutzig dunkelgrün, später dunkel braunschwarz.

Man nutsch ab, wäscht mit heißem Wasser alkalifrei, dann mit Alkohol und trocknet bei 100°. Das so gewonnene Reaktionsprodukt wird zwecks weiterer Reinigung am besten aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der Körper kristallisiert in derben, spießigen Kristallen von dunkelviolettschwarzer Farbe, dünne Blättchen sind in der Durchsicht tiefblau gefärbt.

Bis 360° zeigt die Verbindung keinen Schmelzpunkt. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun. In den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist das Reduktionsprodukt praktisch unlöslich, in Nitrobenzol, Anilin oder Pyridin löst es sich schwer mit weinroter, in dünnen Schichten olivgrüner Farbe.

Aus Anilin kristallisiert das Reduktionsprodukt in kleinen, nicht sehr schön ausgebildeten Kriställchen, aus Pyridin ist es nicht zur Kristallisation zu bringen.

In kaltem Eisessig sowie in verdünnter Essigsäure löst es sich leicht; konzentrierte Lösungen zeigen olivbraune Farbe, durch Verdünnen mit Wasser wird die Farbe der Lösung der Farbe von Chlorophyllösungen ähnlich, eine Fällung tritt aber auch bei starker Verdünnung mit Wasser, Alkohol oder Azeton nicht ein. Durch Zusatz von Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, verdünnten Mineralsäuren und Natriumazetat werden braune Flocken ausgeschieden. In konzentrierter Salzsäure ist das Reaktionsprodukt kaum löslich.

Zur Analyse wurden Präparate verwendet, die mehrmals aus Nitrobenzol bzw. Anilin umkristallisiert worden waren. Die besser auf die Formel stimmenden Werte wurden von der durch Umkristallisieren aus Anilin gereinigten Substanz erhalten.

a) Aus Nitrobenzol umkristallisiert, bei 140° im Vakuum getrocknet:

2·999 mg	Substanz	gaben	8·33 mg	CO ₂ ,	1·25 mg	H ₂ O.
5·166	"	"	14·32	"	2·06	"
4·434	"	"	12·34	"	1·92	"
5·300	"	"	14·76	"	2·01	"
5·701	"	"	0·892 cm ³	N (730 mm,	23·5°).	
3·975	"	"	0·616	"	N (730	" , 23·5°).
6·862	"	"	1·072	"	N (742	" , 23·0°).
8·865	"	"	1·396	"	N (742	" , 23·0°).

Ber. für $C_{20}H_{16}N_4$: C 76·89, H 5·16, N 17·95 %.

” ” $C_{40}H_{30}N_8$: C 77·13, H 4·86, N 18·01 %.

Gef.: C 75·75, H 4·77, N 17·30 %.

C 75·60, H 4·46, N 17·15 %.

C 75·90, H 4·84, N 17·59 %.

C 75·95, H 4·24, N 17·72 %.

b) Aus Anilin umkristallisiert:

5·030 mg Substanz gaben 13·89 mg CO_2 , 2·11 mg H_2O und 0·085 mg Asche

6·392 ” ” ” 18·05 ” CO_2 , 2·57 ” H_2O .

3·686 ” ” ” 10·39 ” CO_2 , 1·42 ” H_2O .

3·435 ” ” ” 0·550 cm^3 N (738 mm, 22°).

8·682 ” ” ” 1·340 ” N (736 ” , 22°).

4·562 ” ” ” 0·708 ” N (736 ” , 23°).

Ber. für $C_{20}H_{16}N_4$: C 76·89, H 5·16, N 17·95 %.

” ” $C_{40}H_{30}N_8$: C 77·13, H 4·86, N 18·01 %.

Gef.: C 76·60, H 4·78, N 17·99 %.

C 77·01, H 4·50, N 17·30 %.

C 76·88, H 4·31, N 17·33 %.

b) Mit Natriumsulfid.

0·2 g fein gepulvertes Tetranitroperylene werden in 20 cm^3 Wasser suspendiert, 20 cm^3 10%ige Natronlauge und 3 g kristallisiertes Natriumsulfid zugefügt und dann durch 15 Minuten gekocht. Die Farbe schlägt anfangs in Hellbraun, bei längerem Kochen in Schwarzbraun um.

Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle stimmen in ihren Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Reduktionsprodukt überein.

c) Mit Zinnchlorür.

1 g fein gepulvertes Tetranitroperylene wird in 100 cm^3 Wasser suspendiert, zum Kochen erhitzt, hierauf 200 cm^3 10%ige Natronlauge und 10 g Zinnchlorür zugefügt und 15 Minuten weiter zum Sieden erhitzt. Die Farbe schlägt anfangs in Braun, hierauf in Schwarzbraun um. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, nutsch ab, wäscht mit heißem Wasser und Alkohol, trocknet bei 100° und kristallisiert aus Nitrobenzol um.

In seinen Eigenschaften unterscheidet sich das auf diesem Wege gewonnene Produkt nicht von dem früher beschriebenen Reaktionsprodukt.

5·590 mg Substanz gaben 0·884 cm^3 N (723 mm, 18·5°).

5·557 ” ” ” 0·898 ” N (722 ” , 21·0°),

Ber. für $C_{20}H_{16}N_4$: N 17·95 %.

” ” $C_{40}H_{30}N_8$: N 18·01 %.

Gef.: N 17·62, 17·82.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Reduktionsprodukt.

0.4 g kristallisiertes Reduktionsprodukt werden in 25 cm³ Nitrobenzol gelöst und dann mit 12 cm³ Essigsäureanhydrid durch 10 Minuten gekocht. Die Farbe schlägt bald in Braun um und ändert sich später nicht mehr. Das beim Erkalten in braunen Nadeln abgeschiedene Reaktionsprodukt wird abgenutscht, zunächst mit Nitrobenzol dann mit Alkohol gewaschen und bei 140° im Vakuum getrocknet. Zwecks Reinigung wurde der Körper dreimal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die dunkelrotbraun gefärbte, in Nadeln kristallisierte Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz, welche beim Erwärmen verschwindet; in den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist sie unlöslich, in den hochsiedenden schwer löslich. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bis auf 360° konnte ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden.

3.275 mg Substanz gaben	9.53 mg CO ₂ ,	1.21 mg H ₂ O.
4.569 " " "	13.29 " CO ₂ ,	1.66 " H ₂ O.
3.633 " " "	0.4990 cm ³ N (729 mm, 19.0°).	
3.050 " " "	0.4204 " N (727 " , 19.0°).	

Ber. für C₂₄H₁₆N₄: C 79.97, H 4.47, N 15.56 %.

Gef.: C 79.36, H 4.13, N 15.40 %.

C 79.33, H 4.07, N 15.41 %.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf das Reduktionsprodukt.

0.4 g fein pulverisiertes Reduktionsprodukt werden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und mit 1.5 cm³ Oxalylchlorid durch eine Stunde gekocht, wobei die Farbe in Blaugrün umschlägt. Das beim Erkalten sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde abgenutscht, zunächst mit Nitrobenzol, dann mit Alkohol gewaschen und bei 120° im Vakuum getrocknet.

Der in kleinen, quadratischen Blättchen kristallisierte Körper ist dunkel gefärbt, unlöslich in allen niedrig siedenden, fast unlöslich in allen hochsiedenden Lösungsmitteln; in konzentrierter Schwefelsäure löst sich diese Verbindung mit rotvioletter Farbe; bis 360° zeigt sie keinen Schmelzpunkt.

In Natronlauge ist die Substanz unlöslich, auf Zusatz von Kupensalz etwas löslich; die Küpe ist violett, die Ausfärbung auf Baumwolle gelb. Zwecks Reinigung wurde der Körper aus siedendem Anilin umkristallisiert.

4.049 mg Substanz gaben	9.93 mg CO ₂ ,	1.28 mg H ₂ O,	0.095 mg Asche,
4.387 " " "	10.73 " CO ₂ ,	1.39 " H ₂ O,	0.107 " "
3.691 " " "	0.418 cm ³ N (724 mm, 19.0°).		
5.625 " " "	0.637 " N (724 " , 18.0°).		

Ber. für C₂₄H₁₂N₄O₄: C 68.56, H 2.87, N 13.39 %.

Gef. (nach Abzug der Asche): C 68.49, H 3.62, N 12.61 %.

C 68.37, H 3.64, N 12.65 %.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Reduktionsprodukt.

0.3 g fein gepulvertes Reduktionsprodukt wurden in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst und mit 2 cm³ Benzoylchlorid durch eineinhalb Stunden gekocht. Die Farbe schlägt bei Siedebeginn in Braun um und ändert sich dann nicht mehr. Der beim Erkalten in feinen braunen Nadelchen abgeschiedene Körper wird abgesaugt, mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen und getrocknet.

Der braun gefärbte Körper kristallisiert aus Nitrobenzol in kleinen Blättchen oder Nadeln, ist unlöslich in allen niedrigsiedenden, schwer löslich in den hochsiedenden Lösungsmitteln. Zur Reinigung wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rotbrauner Farbe, in Natronlauge ist sie unlöslich, bis 360° zeigt sie keinen Schmelzpunkt.

Die Substanz ist äußerst schwer verbrennbar, weshalb die Analysenwerte keine befriedigende Übereinstimmung zeigen.

3.180 mg Substanz	ganzen	9.620 mg CO ₂ ,	1.205 mg H ₂ O.
3.533 "	"	10.64 "	CO ₂ , 1.200 " H ₂ O.
5.156 "	"	15.72 "	CO ₂ , 1.770 " H ₂ O.
5.983 "	"	18.15 "	CO ₂ , 2.090 " H ₂ O.
4.546 "	"	13.81 "	CO ₂ , 1.49 " H ₂ O.
4.602 "	"	13.95 "	CO ₂ , 1.52 " H ₂ O.
2.313 "	"	0.246 cm ³ N	(729 mm, 22.0°).
5.562 "	"	0.602 "	N (723 " , 24.0°).
6.934 "	"	0.734 "	N (719 " , 23.0°).

Ber. für C₃₄H₂₀N₄: C 84.27, H 4.16, N 11.57 %.

Gef.: C 82.82, H 4.25, N 11.81 %.

C 82.14, H 3.80, N 11.83 %.

C 83.15, H 3.84, N 11.55 %.

C 82.73, H 3.91 %.

C 82.85, H 3.67 %.

C 82.67, H 3.70 %.

Einwirkung von *p*-Brombenzoylchlorid auf das Reduktionsprodukt.

0.4 g fein gepulvertes Reduktionsprodukt gelöst in 30 cm³ Nitrobenzol wurden durch 4 Stunden mit 2 g *p*-Brombenzoylchlorid gekocht. Nach Siedebeginn nimmt die Lösung eine dunkelbraune Farbe an. Die Aufarbeitung erfolgte nach der früher angegebenen Methode.

Das Reaktionsprodukt ist dunkelbraun gefärbt und kristallisiert aus siedendem Nitrobenzol in kleinen Blättchen. In den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist es unlöslich, in den hochsiedenden sehr schwer löslich. Zwecks Reinigung wurde viermal aus Nitrobenzol umkristallisiert. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit goldbrauner Farbe, bis 360° zeigt sie keinen Schmelzpunkt.

4·823 mg	Substanz	gaben	11·33 mg	CO ₂ ,	1·20 mg	H ₂ O.
4·143	"	"	9·74	"	CO ₂ ,	1·08 " H ₂ O.
8·365	"	"	0·689	cm ³	N (725	mm, 20·0°).
5·184	"	"	0·422	"	N (725	" , 19·0°).
3·726	"	"	2·07	mg	AgBr.	
3·766	"	"	2·11	"	AgBr.	
3·407	"	"	1·90	"	AgBr.	(Nach der Perlenrohrmethode.)

Ber. für C₃₄H₁₈N₄Br₂: C 63·56, H 2·82, N 8·72, Br 24·89%.

Gef.: C 64·07, H 2·78, N 9·15, Br 23·64%.

C 64·12, H 2·92, N 9·08, Br 23·84%.

Br 23·73%.

Einwirkung von *p*-Chlorbenzoylchlorid auf das Reduktionsprodukt.

0·4 g fein gepulvertes Reduktionsprodukt wurden in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst und mit 1·5 cm³ *p*-Chlorbenzoylchlorid durch drei Stunden gekocht. Das auf die früher angegebene Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert.

Braungelbe, mikroskopisch kleine Kriställchen.

2·270 mg Substanz gaben 6·060 mg CO₂, 0·680 mg H₂O.

4·420 " " " 11·800 " CO₂, 1·24 " H₂O.

3·673 " " " 0·350 cm³ N (725 mm, 21·0°).

4·512 " " " 2·885 mg AgCl.

Ber. für C₃₄H₁₈N₄Cl₂: C 73·78, H 3·27, N 10·13 Cl 12·82%.

Gef.: C 72·81, H 3·35, N 10·25, Cl 12·53%.

C 72·81, H 3·14%.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Reduktionsprodukt.

0·4 g fein gepulvertes Reduktionsprodukt wurden in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst, 3 cm³ Benzaldehyd zugefügt, hierauf durch eine Stunde gekocht, wobei die Farbe in Braun umschlägt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, zunächst mit Nitrobenzol, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Der Körper ist braun gefärbt und kristallisiert in Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit mit rotbrauner Farbe, in den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist er unlöslich, in den hochsiedenden Lösungsmitteln schwer löslich. Zwecks Reinigung wurde er viermal aus Nitrobenzol umkristallisiert.

4·161 mg Substanz gaben 12·75 mg CO₂, 1·60 mg H₂O.

3·383 " " " 10·35 " CO₂, 1·25 " H₂O.

3·396 " " " 0·363 cm³ N (729 mm, 26·0°).

2·820 " " " 0·297 " N (729 " , 26·0°).

Ber. für C₃₄H₂₄N₄: C 83·57, H 4·95, N 11·48%.

Gef.: C 83·57, H 4·30, N 11·74%.

C 83·49, H 4·13, N 11·54%.

3, 9—4, 10 - Perylendichinon (VI) aus 3, 9-Dichlor-4, 10-dinitroperylen.

1 g 3, 9-Dichlor-4, 10-dinitroperylen wurde in 60 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch 6 Stunden im Ölbad auf 150—160° erhitzt. Die ursprünglich blauviolette Lösungsfarbe geht hierbei über Rotviolett in Granatrot über. Bei ungefähr 120° beginnt eine deutliche Chlorwasserstoffabspaltung.

Nach sechsständigem Erwärmen wurde mit der zehnfachen Wassermenge ausgeflockt, wobei deutlicher Geruch nach nitrosen Gasen auftritt. Die dunkelroten Flocken wurden abgesaugt und bis zur Säurefreiheit gewaschen. In den hochsiedenden Lösungsmitteln schwer löslich. Aus der 600 fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert, mikroskopisch prächtige, dunkelgranatrote, gekreuzte und gefiederte Nadeln, makroskopisch dunkle Nadeln mit Metallglanz. Die Küpe ist dunkelrot mit intensiver braungrüner Fluoreszenz, die Ausfärbungen auf Baumwolle sind dunkelrotbraun bis oliv, auf chromgebeizter Wolle sattbraun.

Der Körper ließ sich überaus schwer reinigen. Selbst nach achtmaligem Umkristallisieren enthielt er noch stickstoffhaltige Verunreinigungen (bis zu 1·37% Stickstoff).

3·000 mg Substanz gaben 10·39 mg CO₂, 1·12 mg H₂O.

3·979 " " " 10·89 " CO₂, 1·05 " H₂O.

Ber. für C₂₀H₆O₄: C 76·90, H 2·60%.

Gef.: C 74·57, H 3·30%.

C 74·64, H 2·95%.

Brauchbare Analysenwerte lieferte erst sein Benzoat und das durch Verseifung aus diesem erhaltene Dichinon.

Benzoylierung des 3, 9—4, 10-Tetraoxyperylens in der Küpe (VII, R = —CO·C₆H₅).

0·75 g 3, 9—4, 10-Perylendichinon wurden in 250 cm³ 8%iger Natronlauge suspendiert und mit 4 g Küpensalz auf dem Wasserbad verküpt. Die Küpe wurde rasch filtriert und mit 20 cm³ Benzoylchlorid (in kleinen Anteilen hinzugefügt) kräftig geschüttelt. Das Benzoat fällt sogleich in kleinen, goldgelben, kristallinen Flocken aus.

Nach dem Absaugen wurde das Produkt wiederholt mit heißer verdünnter natriumhydrosulfithaltiger Natronlauge in immer geringeren Konzentrationen und zuletzt oftmals mit heißem Wasser gewaschen. Das Benzoat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol, in dem es mit braunroter Farbe schwer löslich ist, gereinigt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgelb-roter Farbe und intensiver roter Fluoreszenz. Aus siedendem Nitrobenzol vieleckige Blättchen und Tafeln von goldgelber Farbe mit Goldglanz. Schmelzpunkt des reinen Produktes über 380°.

4·530 mg Substanz gaben 12·98 mg CO₂, 1·51 mg H₂O.

Ber. für C₄₈H₂₆O₈: C 78·67, H 3·85%.

Gef.: C 78·15, H 3·73%.

Verseifung des Tetrabenzoates zum Perylendichinon.

0.2 g Benzoat wurden in 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd die Lösungsfarbe in Granatrot über, während die Fluoreszenz allmählich verschwindet. Dann wurde in die 10 fache Wassermenge eingegossen, wobei das Dichinon in roten Flocken ausfällt. Aus siedendem Nitrobenzol mehrmals umkristallisiert.

3.031 mg Substanz gaben 8.49 mg CO₂, 0.98 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈O₄: C 76.90, H 2.60%.

Gef.: C 76.40, H 3.62%.

3, 4—9, 10-Tetrabrombenzoyltetraoxyperylene (VII, R = —CO·C₆H₄·Br.).

0.75 g Dichinon wurden in 250 cm³ 8%iger Natronlauge suspendiert und mit 5 g Küpensalz auf dem Wasserbade verküpt. Nach raschem Filtrieren wurde die Küpe unter andauerndem Schütteln mit einer Lösung von 3 g *p*-Brombenzoylchlorid in 20 cm³ Äther in kleinen Anteilen versetzt. Die gelbbraunen, amorphen Flocken des Brombenzoates wurden abgesaugt und wie beim Benzoat gewaschen.

In den hochsiedenden Lösungsmitteln schwer löslich. Aus siedendem Nitrobenzol oftmals umkristallisiert, erhält man das reine Produkt in prachtvollen goldgelben, gefiederten vierstrahligen Sternen. In kalter Schwefelsäure schwer, beim Erwärmen leicht löslich, wobei die Lösungsfarbe in kurzer Zeit von Dunkelrosa in Granatrot übergeht.

Die Analysenwerte ergaben zuerst keine befriedigende Übereinstimmung; der Körper erwies sich trotz sorgfältigster Reinigung stickstoffhaltig. Die Kohlenstoffwerte lagen zu hoch, die Bromwerte zu tief. In Analogie zum 3, 4—9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylene⁸ war die Annahme eines Moleküles Kristallnitrobenzols naheliegend. Die quantitative Stickstoffbestimmung und die Übereinstimmung der Analysenwerte bestätigten ihre Richtigkeit.

5.129 mg Substanz gaben 10.46 mg CO₂, 1.13 mg H₂O.

4.241 „ „ „ 2.69 „ AgBr.

4.081 „ „ „ 0.053 cm³ N (717 mm, 24.0°).

Ber. für C₄₈H₂₄O₈Br + C₆H₅NO₂: C 55.34, H 2.50, N 1.19, Br 27.30%.

Gef.: C 55.62, H 2.47, N 1.41, Br 26.99%.

3, 9—4, 10-Perylendichinon aus Dinitroperylene.

1.5 g Dinitroperylene⁹ wurden mit 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure im Ölbade durch sechs Stunden auf 150° erwärmt. Nach wenigen Minuten geht die ursprünglich blau-

⁸ Monatsh. f. Ch. 48, 750 (1927).

⁹ B. 60, 580 (1927).

violette Lösungsfarbe über Rotviolett zu einem Braunviolett über und ist nach sechs Stunden karmoisinrot bis dunkelgranatrot.

Beim Ausflocken mit der 10—15fachen Wassermenge tritt ein deutlicher Geruch nach nitrosen Gasen auf. Die dunkelbraunroten Flocken wurden abgesaugt, bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Beim Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol treten die typischen, granatroten Kristalle des Dichinons auf. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, Küpenfarbe und Ausfärbung wie früher angegeben.

5·213 mg Substanz gaben 14·76 mg CO₂, 1·57 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈O₄: C 76·90, H 2·60%.

Gef.: C 77·22, H 3·37%.

Das auf die schon beschriebene Weise dargestellte Tetra-
benzoat zeigte auch hier alle Eigenschaften des 3, 4—9, 10-Tetra-
benzoyltetraoxyperylene.

Ber. für C₄₈H₂₈O₈: C 78·67, H 3·85%.

Gef.: C 77·96, H 4·08%.

C 78·18, H 3·89%.

3, 9—4, 10-Perylendichinon aus 3, 4—9, 10-Tetra- nitroperylene.

1 g Tetranitroperylene¹⁰ wurde mit 70 cm³ konzentrierter Schwefelsäure im Ölbad bei 130—140° durch sechs Stunden hindurch erhitzt. Die ursprünglich gelbrote Lösungsfarbe vertieft sich nach und nach zu Granatrot. Mit der 10—15fachen Wassermenge versetzt, fallen dunkelrotbraune Flocken aus, die, bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet, mehrmals aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert wurden.

Das erhaltene Produkt ist mit dem 3, 9—4, 10-Perylendichinon, wie es durch Verseifung von 3, 9-Dichlor-4, 10-dinitroperylene oder aus Dinitroperylene dargestellt worden war, identisch.

3·432 mg Substanz gaben 9·615 mg CO₂, 0·960 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈O₄: C 76·90, H 2·60%.

Gef.: C 76·41, H 3·13%.

Bromierung des 3, 9—4, 10-Perylendichinons.

1 g Perylendichinon wurde feinst pulverisiert, in 50 g Nitrobenzol suspendiert, 5 g Brom zugesetzt und in einem Kölbchen mit Steigrohr sechs Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit beginnt eine reichliche Bromwasserstoffabspaltung. Nach sechs Stunden wurde die Reaktion durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Das Bromierungsprodukt fällt in langen dunkelbraunen Nadeln, die oft zu großen Büscheln sich vereinigen, aus. In siedendem

¹⁰ A. Zinke und E. Unterkreuter, Monatsh. f. Ch. 40, 405 (1919).

Nitrobenzol sehr leicht löslich. Hieraus mehrmals umkristallisiert, lange schwarzbraune Nadeln mit Pleochroismus und Metallglanz.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist tief blauviolett mit ebensolcher Fluoreszenz und ändert sich beim Erhitzen nicht. Das Produkt küpft leicht und vollständig mit weinroter Farbe und dunkelbrauner Fluoreszenz. Die Ausfärbungen auf Baumwolle und Kunstseide sind rotbraun. Auf Wolle erhält man durch Nachbehandeln in der Chrombeize ein dunkles Violettbraun.

3·56 mg Substanz gaben 4·26 mg AgBr.
Ber. für $C_{20}H_4O_3Br_4$: Br 50·92%.
Gef.: Br 50·92%.

Versuche zur Chlorierung des 3,9—4,10-Perylen- dichinons.

a) 0·5 g fein pulverisiertes Dichinon wurden in 35 g Nitrobenzol suspendiert und in die Suspension eineinhalb Stunden lang in der Kälte und hierauf noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade Chlor eingeleitet. Die granatroten Kristalle des Dichinons verschwinden allmählich und die Suspension geht in eine Lösung von tief gelbroter Farbe über, wobei reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Beim Erkalten kristallisiert eine geringfügige Menge brauner, bronzeglänzender Nadelchen aus. Aus dem Filtrat wurde der Rest des Chlorierungsproduktes mit der gleichen Menge Ligroin und Äther ausgefällt. Der braune flockige Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Violettbraune Nadeln mit Bronzeglantz, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und roter Fluoreszenz lösen. Die Ausfärbung auf Baumwolle gibt ein Lachsrosa.

3·243 mg Substanz gaben 6·83 mg CO_2 , 0·76 mg H_2O .
6·246 " " " 5·94 " AgCl.
Gef.: C 57·05, H 2·61, Cl 23·52.

b) 0·42 g Dichinon wurden in 45 g Nitrobenzol suspendiert und nach Zugabe von 0·2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade chloriert. Farbenumschlag, Lösung, sowie Chlorwasserstoffabspaltung wie unter a). Nach drei Stunden wurden neuerlich, nach sechs Stunden nochmals je 0·1 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nach acht Stunden wurde der Chlorstrom abgestellt, das Reaktionsgemisch mit 30 cm^3 verdünnter Salzsäure versetzt und das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen.

Die zurückbleibenden violettschwarzen Krusten, die einen leichten Metallglanz zeigten, wurden mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Analysenwerte der einheitlich erscheinenden Substanz wiesen ebenso wie bei a) auf ein Gemenge eines Dichlorsubstitutions- und eines Tetrachloradditionsproduktes hin.

Bei längerer Dauer der Chlorierung oder bei höheren Temperaturen (im Ölbad bei 130—150°) trat ein Abbau des Perylendichinons unter Bildung zum Teil wasserlöslicher, nicht näher untersuchter Abbauprodukte auf.

Benzoylierung des Chlorierungsproduktes in der Küpe.

0·3 g des oben beschriebenen Chlorierungsproduktes wurden in 200 cm³ 8%iger Natronlauge mit 3 g Küpensalz auf dem Wasserbade verküpt. Die Küpe wurde nach dem Filtrieren mit 20 cm³ Benzoylchlorid in kleinen Anteilen versetzt und andauernd geschüttelt. Es fällt ziemlich quantitativ das Benzoat in gelbbraunen Flocken aus. Das abgesaugte Produkt wurde sorgfältigst gewaschen und getrocknet.

In siedendem Nitrobenzol schwer löslich, aus konzentrierten Lösungen kristallisieren goldgelbe rhombische Blättchen. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist karmoisinrot mit kirschroter Fluoreszenz. Die erhaltenen Analysenwerte bestätigen das Vorliegen eines Dichlortetraoxyperylens.

5·05 mg Substanz gaben 1·758 mg AgCl
 4·364 " " " 1·547 " AgCl.
 Ber. für C₄₈H₂₆O₈Cl₂: Cl 8·85%.
 Gef.: Cl 8·61%.
 Cl 8·77%.
