

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXX. Mitteilung)

Von

Alois Zinke und Otto Benndorf

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Aus dem Einwirkungsprodukt vom Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Perylen (I) in Schwefelkohlenstoff isolierten Scholl, Seer und Weitzenböck¹ ein Dibenzoylperylene (II) vom F.P. 293°. Da es, wie Zinke und Mitarbeiter² gezeigt haben, durch Backen mit Aluminiumchlorid in Isoviolanthron (III) übergeht, läßt sich schließen, daß die Benzoyle in diesem Dibenzoylperylene die Stellen 3,9 innehaben. Aus den beim Umkristallisieren dieser Verbindung abfallenden Mutterlaugen konnten wir in geringer Menge ein Produkt vom F.P. 329—330° gewinnen, das der Analyse nach dem Dibenzoylperylene isomer ist.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist es gelungen, die Ausbeute an dieser isomeren Dibenzoylverbindung wesentlich zu erhöhen. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man die Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf Perylen ohne Verdünnungsmittel bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung mit Wasser vornimmt.

Die neue Verbindung unterscheidet sich vom 3,9-Dibenzoylperylene (II) vor allem durch ihre Lösungsfarbe in Schwefelsäure. Während sich das 3,9-Derivat in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst, ist die Lösung der Verbindung vom F.P. 329—330° grün und zeigt ganz außergewöhnlich starke, leuchtend blutrote Fluoreszenz.

Um die Stellung der Aroyle im neuen Dibenzoylperylene zu ermitteln, unterwarfen wir es einer Aluminiumchlorid-Backschmelze. Aus dem Reaktionsprodukt konnte das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten werden. Daraus ergibt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß die Stellung der Benzoyle in der neuen Verbindung nicht die 3,10-Stellung sein kann. Bei 3,10-Stellung hätte die Aluminiumchloridbackschmelze zu Violanthron führen müssen.

Ein Aufschluß über diestellungsfrage ließ sich aber auf einem anderen Wege erreichen. Behandelt man die neue Verbindung nach dem Verfahren von Clemmensen mit amalga-

¹ Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2203. ² Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323, 799, 2222.

miertem Zink und Salzsäure in Eisessig, so erhält man einen tief violettbraun gefärbten Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{34}H_{20}$. Aus der Formel ist zu ersehen, daß bei der Reduktion die beiden Sauerstoffatome entfernt wurden, ohne daß Wasserstoff an ihre Stelle trat. Die auffallende Vertiefung der Farbe, die durch die Reduktion eintritt, muß eine weitgehende Strukturänderung zur Ursache haben, etwa die Angliederung eines neuen Ringes an den Perylenkern. Die Bildung eines neuen Ringes bei der Reduktion des fraglichen Dibenzoylperylens ist bei entsprechender Stellung der Aroylgruppen möglich. Als solche kommt die 3,4- (peri-) oder die 1,12-Stellung in Betracht. Nach allen bisherigen Erfahrungen beziehen Substituenten vorwiegend die peri-Stellen. Die Bildung eines 5-Ringes durch Reduktion ist bei 3,4-Stellung der Benzoylreste leicht erklärlich. Das neue Dibenzoylperylen entspricht demnach wahrscheinlich der Formel IV, die Konstitution des Kohlenwasserstoffes $C_{34}H_{20}$ wird dann durch die Formel V wiedergegeben. In Analogie zum Acenaphtylen kann er als 1,2-Diphenyl-Azeperylen bezeichnet werden. Bezifferung nach Formel (V).

Die auffallend tiefe Farbe des neuen Kohlenwasserstoffes findet ihre Ursache wohl in der Angliederung des ungesättigten 5-Ringes. Um zu prüfen, ob eine einfache Substitution von Wasserstoffatomen des Perylens durch offene Vinylreste eine Vertiefung der Farbe bewirkt, haben wir das 3¹,9¹-Diphenyl-3,9-divinylperylen dargestellt. Dieser Kohlenwasserstoff ist leicht aus dem Einwirkungsprodukt von Methylmagnesiumjodid auf 3,9-Dibenzoylperylen erhältlich. Der bei der Grignardierung entstehende ditertiäre Alkohol, das 3¹,9¹-Diphenyl-3¹,9¹-dioxy-3,9-diäthylperylen (IX) geht schon beim Umkristallisieren aus Eisessig unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff X über. Er ist gelb gefärbt wie Perylen, eine Vertiefung der Farbe ist durch den Eintritt der Vinylreste nicht erfolgt.

Das Diphenylazeperylen (V) und der Kohlenwasserstoff X reagieren leicht mit Brom, einheitliche Verbindungen konnten jedoch hiebei nicht erhalten werden.

Um das 3,9-Dibenzoylperylen und das neu dargestellte 3,4-Dibenzoylperylen zu charakterisieren, haben wir von beiden Derivate dargestellt.

Zunächst wurde ersteres auf sein Verhalten gegen amalgamiertes Zink und Salzsäure in Eisessig geprüft. Unter den beim analogen Reduktionsversuch mit 3,4-Dibenzoylperylen eingehaltenen Bedingungen erleidet das 3,9-Derivat keine Veränderung, es konnte unverändert zurückerhalten werden.

Bei der Nitrierung des 3,9-Derivates entsteht ein sehr schön kristallisiertes, rot gefärbtes 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylen (VI). Die Stellung der Nitrogruppen konnte durch

Darstellung eines Reduktionsproduktes ermittelt werden. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit oder Natriumhydro-sulfid auf die in verdünnter Natronlauge suspendierte Nitro-
verbindung bildet sich ein tiefblau gefärbtes Produkt, das aus Nitrobenzol in metallisch glänzenden Nadeln oder Blättchen kristallisiert. Die neue Verbindung ist nicht das zu erwartende Diamin, sondern vielmehr ein sauerstofffreier, stickstoffhaltiger Körper. Bei der Reduktion wurden demnach auch die Sauerstoffatome der Benzoylgruppen entfernt. Den Analysen nach kommt dem blauen Reduktionsprodukt die Formel $C_{34}H_{18}N_2$ zu.

Die Bildung dieses blauen Produktes erfolgt jedenfalls über das dem Dinitro-3,9-dibenzoylperylen entsprechende Diamin. Dieses Diamin enthält um zwei Moleküle Wasser mehr als das blaue Reduktionsprodukt, das der Formel $C_{34}H_{18}N_2$ entspricht. Das blaue Reduktionsprodukt muß sich demnach durch Wasserabspaltung aus dem Diamino-3,9-dibenzoylperylen bilden, was wohl nur bei 4,10-Stellung der Aminogruppen möglich ist. Bei der Nitrierung des 3,9-Dibenzoylperylens (II) bildet sich demnach ein 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylen (VI), das bei der Reduktion über das nichtgefaßte Diamin³ (VII) in die blaue Verbindung VIII übergeht, die demnach als C, C'-Diphenyl-3,4-(N),9,10(N)-dipyrolenino-perylen zu benennen ist. Die Bildung dieser blauen Verbindung verläuft analog der Reduktion des Bz-1-Nitro-1,2-benzanthrachinons zu 2,9(N)-Indoloanthron⁴.

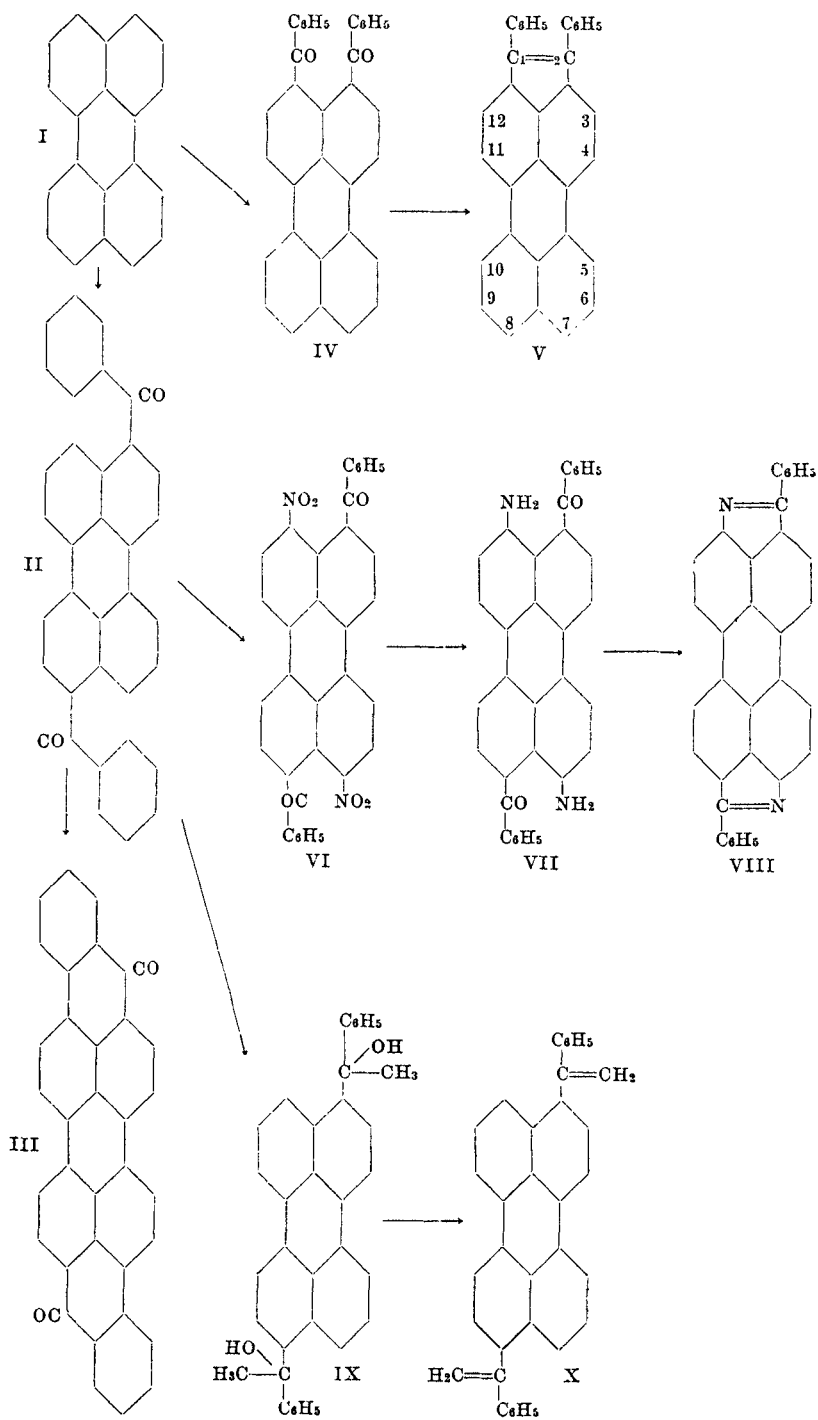
Kocht man das blaue Reduktionsprodukt kurze Zeit mit Brom in Nitrobenzol, so nimmt es 4 Atome Brom auf. Das Bromderivat scheidet sich in dunklen Nadelbüscheln ab. Da es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist, mußten wir es ohne Reinigung zur Analyse bringen.

Die Nitrierung des 3,4-Dibenzoylperylens führt ebenfalls zu einer Dinitroverbindung, die aber äußerst schwer reduzierbar ist. In alkalischer Suspension wird sie durch Behandeln mit Natriumhydrosulfit kaum verändert. Nur bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin tritt Reduktion ein, ein kristallisiertes Produkt konnte aber nicht erzielt werden. Die Einwirkung von Brom auf das 3,4-Dibenzoylperylen führt zu einem Gemisch verschieden bromhaltiger Körper. Bei einem im experimentellen Teil beschriebenen Versuch erhielten wir eine Bromverbindung, deren Analysen annähernd auf ein Mono-Bromderivat stimmen.

Im Anhang sind noch ein Dinitro-diazethylperylen und ein Dichlordiazethylperylen beschrieben.

³ Dieses Diamin müßte identisch sein mit dem von A. Pongratz (Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 228, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 1180) auf anderem Wege dargestellten. Über Versuche in dieser Richtung soll später berichtet werden.

⁴ R. Scholl, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2370.



Beschreibung der Versuche.

3,4-Dibenzoylperylene (IV).

4 g Aluminiumchlorid wurden in einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschliffenem Chlorkalziumrohr in 50 g Benzoylchlorid gelöst. In die mit Wasser gekühlte Lösung wird ein fein verriebenes Gemenge von 6 g getrocknetem Perylen mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid anteilweise eingetragen. Beim Eintragen von größeren Portionen tritt manchmal unter Erwärmen und Salzsäureentwicklung heftige Reaktion ein. Zu starke Erwärmung ist durch gute Kühlung zu vermeiden. Die Lösung färbt sich schon beim Zusatz der ersten Anteile tief stahlblau. Nach Zusatz des gesamten Perylen-Aluminiumchlorid-Gemisches wird die Reaktionsmasse breiig und nimmt fast schwarze Farbe an. Dünne Schichten zeigen häufig sattgrüne Färbung.

Nach 20—24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erwärmt man noch 1 Stunde auf 60°, zersetzt mit Wasser und kocht zur Entfernung der Benzoesäure das Reaktionsprodukt mehrmals mit einer größeren Menge Wasser aus. Das erhaltene gelbbraune Pulver besteht aus einem Gemisch von 3,9-Dibenzoyl- und 3,4-Dibenzoylperylene.

Zur Entfernung der 3,9-Verbindung kocht man mit 300 cm³ Xylol aus, wobei das 3,9-Dibenzoylperylene in Lösung geht, das 3,4-Derivat aber größtenteils ungelöst bleibt. Man nutschts heiß und prüft den Filterrückstand auf seine Lösungs-farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Gibt eine kleine Probe eine stärker blautichige Lösung, so wird nochmals mit etwas Xylol aufgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wird aus 60 cm³ Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält je nach der Kristallgröße gelbe bis braunrote Nadeln. Ausbeute 3—4 g. Fp. 329—330° (unkorr.). Die neue Verbindung löst sich in 1000 Teilen siedendem Eisessig, in 300 Teilen siedendem Xylol, in siedendem Nitrobenzol ist sie leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich grün, die Lösung zeigt prachtvolle, ganz außerordentlich starke, leuchtend blutrote Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus Xylol umkristallisiert.

4·170 mg Substanz gaben 13·53 mg CO₂ und 1·57 mg H₂O

4·555 mg " " 14·855 mg CO₂ " 1·75 mg H₂O

4·614 mg " " 15·02 mg CO₂ " 1·82 mg H₂O.

C₃₁H₂₀O₂. Ber.: C 88·65, H 4·39%.

Gef.: C 88·49, 88·94, 88·78; H 4·21, 4·30, 4·41%.

1,2-Diphenyl-azeperylen (V).

1 g 3,4-Dibenzoylperylene, 10 g amalgamierte Zinkspäne und 10 cm³ konzentrierte Salzsäure werden in 250 cm³ Eisessig am eingeschliffenen Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die anfänglich gelbliche Farbe der Lösung geht bald in ein tiefes

Dunkelgrün über, wird dann olivgrün und schließlich braun. Nach je einer halben Stunde fügt man 5 cm^3 konzentrierte Salzsäure zu. Nach $2\frac{1}{2}$ —3stündigem Kochen läßt man erkalten, dekantiert vom ungelösten Zink und filtriert. Der Filtrerrückstand besteht aus dunkelbraunen Kriställchen. Ausbeute 0·7 bis 0·8 g. Die Verbindung ist in siedendem Xylol und Eisessig sehr leicht löslich, in siedendem Xylol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist grün mit roter Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde mehrmals aus siedendem Xylol umkristallisiert. Violett schimmernde, dunkelbraunrote Blättchen. Fp. 315—316° (unk.).

4·043 mg Substanz gaben 14·11 mg CO_2 und 1·79 mg H_2O
 4·055 mg " " " 14·15 mg CO_2 " 1·78 mg H_2O .
 $\text{C}_{34}\text{H}_{20}$. Ber.: C 95·29, H 4·71%.
 Gef.: C 95·18, 95·17; H 4·95, 4·91%.

Einwirkung von Brom auf 3,4-Dibenzoylperylene.

Eine Lösung von 0·3 g 3,4-Dibenzoylperylene in 500 cm^3 Eisessig wird mit einer Spur Eisenchlorid und etwas Jod versetzt und 1 Stunde mit $0·8\text{ cm}^3$ Brom gekocht. Nach 24stündigem Stehen wurden die ausgeschiedenen, gelben Kriställchen abfiltriert und der Filtrerrückstand mehrmals aus Xylol umkristallisiert. Gelbe Blättchen. Der Schmelzpunkt ist unscharf, er liegt bei etwa 326—330°. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefgrün mit schwach roter Fluoreszenz. Die Substanz ist jedenfalls kein ganz einheitlicher Körper.

3·995 mg Substanz gaben 11·150 mg CO_2 und 1·30 mg H_2O
 7·772 mg " " " 2·684 mg AgBr.
 $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}$. Ber.: C 75·69, H 3·55, Br 14·82%.
 Gef.: C 76·12, H 3·64, Br 14·70%.

4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylene (VI).

4 g 3,9-Dibenzoylperylene werden mit 1·8 g Kaliumnitrat fein verrieben und in 300 cm^3 Eisessig suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen am siedenden Wasserbade läßt man im Verlaufe von 20 Minuten eine Lösung von 1 cm^3 Schwefelsäure in 100 cm^3 Eisessig zutropfen. Schon in den ersten 10 Minuten färbt sich das Reaktionsgemisch rot. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man noch 40 Minuten, läßt erkalten und filtriert. Der Filtrerrückstand, ein leuchtend rotes Produkt, wird gut mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 2·1 g.

Zur Reinigung wird die Substanz zunächst mit 120 cm^3 Xylol ausgekocht, um etwa unverändertes Dibenzoylperylene in Lösung zu bringen. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man die Verbindung in roten Nadeln. Die Substanz löst sich in den tiefer siedenden Mitteln wenig, schwer in heißem Xylol, dagegen leicht in siedendem Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Nitroprodukt in der Kälte weinrot; beim Stehen wird die Lösung rasch dunkler und färbt sich schmutzigrün. Beim Erwärmen schlägt die Farbe in ein reines Grün um.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde mehrmals aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert, wobei zu bemerken ist, daß oft starke Kristallisationsverzögerung eintritt.

1·257 mg Substanz gaben 11·565 mg CO₂ und 1·30 mg H₂O
 5·688 mg " " 0·281 cm³ N, $p = 719$ mm, $t = 24^\circ$.
 C₃₄H₁₈O₆N₂. Ber.: C 74·16, H 3·30, N 5·09%.
 Gef.: C 74·10, H 3·42, N 5·37%.

Reduktion des 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylens zur Verbindung VIII.

3 g gepulvertes und mit etwas Alkohol befeuchtetes 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylen werden in 600 cm³ 5%iger Natronlauge suspendiert und mit 18 g Natriumhydrosulfit auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbt sich rasch dunkelblau, die Flüssigkeit nimmt nach einiger Zeit braunrote Fluoreszenz an. Nach einstündigem Erwärmen wird filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser und mit Alkohol gewaschen. Dunkles, blaues Pulver. Ausbeute 2·4 g. Zur Reinigung wurde mehrmals aus der 100fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Dunkle, grün metallisch glänzende Nadeln mit violettblauem Strich. Ausbeute an reiner Verbindung 1·2—1·4 g. Die neue Verbindung ist in siedendem Xylol mit rotvioletter Farbe löslich, leichter in siedendem Nitrobenzol mit der gleichen Farbe, schwer löslich mit tiefblauer Farbe in siedendem Eisessig. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls tiefblau.

4·163 mg Substanz gaben 13·68 mg CO₂ und 1·54 mg H₂O
 3·775 mg " " 12·40 mg CO₂ " 1·23 mg H₂O
 4·465 mg " " 14·65 mg CO₂ " 1·69 mg H₂O
 4·762 mg " " 15·65 mg CO₂ " 1·65 mg H₂O
 3·765 mg " " 0·220 cm³ N, $p = 717$, $t = 17^\circ$
 7·295 mg " " 0·416 cm³ N, $p = 734$, $t = 20^\circ$.
 C₃₄H₁₈N₂. Ber.: C 89·84, H 3·99, N 6·17%.
 Gef.: C 89·62, 89·58; H 4·14, 3·64; N 6·49, 6·41%.
 C 89·48, 89·63; H 4·23, 3·88%.

Auch die saure Reduktion des 4,10-Dinitro-3,9-dibenzoylperylens mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Eisessig führt zum blauen Produkt, jedoch ist die Reindarstellung viel schwieriger.

Bromierung des blauen Reduktionsproduktes VIII.

0·35 g des blauen Reduktionsproduktes wurden in 50 cm³ siedendem Nitrobenzol gelöst, die Lösung auf die Temperatur des siedenden Wasserbades abgekühlt und 0·28 g Brom, in 14 cm³ Nitrobenzol gelöst, zugefügt. Die ursprünglich violette Lösungsfarbe geht in Blau mit schwach dunkelgrüner Fluoreszenz über. Man filtriert nun von den ausgeschiedenen dunklen Nadelbüscheln und wäscht mit Alkohol. Da die Analyse dieses Produktes nur einen geringen Bromgehalt ergab, wurde es nochmals mit 0·4 g Brom in 20 cm³ siedendem Nitrobenzol kurz behandelt. Man erhält auf diesem Wege dunkle, derbe, unregelmäßig ausgebildete Kristalle. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln sehr schwer löslich, sie mußte ohne weitere Reinigung analysiert werden. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist blau.

4·17 mg Substanz gaben 8·00 mg CO₂ und 0·96 mg H₂O

6·07 mg " " 5·730 mg AgBr.

C₃₄H₁₈N₂Br₄. Ber.: C 52·72, H 2·34, Br 41·31%.

Gef.: C 52·32, H 2·58, Br 40·17%.

? - Dinitro-3,4-dibenzoylperylene.

0·5 g 3,4-Dibenzoylperylene werden mit 0·22 g Kaliumnitrat fein verrieben und das Gemenge in 50 cm³ Eisessig suspendiert. Man erwärmt am siedenden Wasserbade und läßt unter Schütteln eine Mischung von 30 cm³ Eisessig und 0·2 g konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Die Lösung färbt sich rasch rot, es zeigen sich bald kleine, rote Kriställchen, die sich zu roten Nadeln formen und wollige Ballen bilden. Zutropfdauer 45 Minuten. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmt man noch 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade, filtriert und wäscht das leuchtend rote Produkt mit viel heißem Wasser aus. Rohausbeute 0·4 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus der etwa 125fachen Menge Eisessig oder aus Xylol um. Rote Nadeln. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist saftgrün. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Nitrobenzol. Aus der nitrobenzolisichen Lösung kristallisiert sie meist erst nach Zusatz von Alkohol in roten Kristallen aus. Aus Xylol erhält man den Nitrokörper in braunen Blättchen.

3·631 mg Substanz gaben 9·90 mg CO₂ und 1·02 mg H₂O

3·90 mg " " 10·62 mg CO₂ " 1·03 mg H₂O

8·360 mg " " 0·355 cm³ N, $p = 725$, $t = 17^{\circ}$

7·510 mg " " 0·314 cm³ N, $p = 739$, $t = 20^{\circ}$.

C₃₄H₁₈O₆N₂. Ber.: C 74·16, H 3·30, N 5·09%.

Gef.: C 74·38, 74·28; H 3·14, 2·95; N 4·77, 4·74%.

Darstellung der Verbindung IX.

(Nach Versuchen von W. Blank.)

Zu einer Methylmagnesiumjodidlösung, dargestellt aus 2·4 g Magnesiumspäne, 15 g Jodmethyl und 50 cm³ wasserfreiem Äther, läßt man eine Suspension von 1 g 3,9-Dibenzoylperylene in 40 cm³ Äther fließen. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich zunächst dunkelgrün, dann blaugrün, das Dibenzoylperylene geht in Lösung, es bleibt nur ein geringer rötlichgelb gefärbter Bodensatz. Zur Beendigung der Reaktion kocht man 1 Stunde unter Rückfluß. Dann trennt man durch Dekantieren vom ungelösten Anteil, der hauptsächlich aus unverändertem Dibenzoylperylene besteht, und zersetzt die ätherische Lösung durch Zufügen von Eiswasser und verdünnter Salzsäure. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Man trennt im Scheidetrichter, schüttelt den wässerigen Teil mehrmals mit Äther aus, wodurch das ausgefallene Produkt als Suspension in den Äther geht. Dann filtriert man die ätherische Lösung

und wäscht den Rückstand mit Wasser. Das gelbe Produkt wird zur Reinigung aus Azeton umkristallisiert. Beim Zufügen von Wasser zur siedenden Azetonlösung bis zum Eintritt einer deutlichen Trübung scheidet sich die Verbindung in hellgelben Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt die neue Verbindung konstant bei 277° (unk.) Sie ist in siedendem Alkohol schwer löslich, löslich in siedendem Azeton und Benzol. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen blaugrüne Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das neue Produkt mit tiefgrüner Farbe.

4·136 mg Substanz gaben 13·31 mg CO₂ und 2·14 mg H₂O
 4·017 mg " " " 12·92 mg CO₂ " 2·17 mg H₂O.
 C₃₆H₂₈O₂. Ber.: C 87·77, H 5·73%.
 Gef.: C 87·76, 87·72; H 5·79, 6·04%.

Kohlenwasserstoff X. (Nach Versuchen von W. Blank.)

Kocht man den ditertiären Alkohol (IX) mit Eisessig, so geht er mit gelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung gelbe glänzende Blättchen ab. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 257—258° (unk.). Der Kohlenwasserstoff ist in siedendem Alkohol schwer löslich, in siedendem Azeton ziemlich schwer löslich, leicht löslich in siedendem Chloroform und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei schwachem Erwärmen mit tief gelblich-grüner Farbe.

3·837 mg Substanz gaben 13·280 mg CO₂ und 1·88 mg H₂O
 3·528 mg " " " 12·230 mg CO₂ " 1·76 mg H₂O.
 C₃₆H₂₄. Ber.: C 94·70, H 5·30%.
 Gef.: C 94·39, 94·54; H 5·48, 5·58%.

?-Dinitro-3,9-diazethylperylene.

2·6 g Diazethylperylene⁵ wurden mit 2·6 g Kaliumnitrat verrieben und in 100 cm³ Eisessig auf dem siedendem Wasserbade erwärmt. Unter Rühren läßt man in die Flüssigkeit eine Mischung von 50 cm³ Eisessig und 2 cm³ Schwefelsäure im Verlaufe von 30 Minuten zutropfen. Dann erwärmt man noch 1 Stunde unter Rühren, filtriert nach dem Erkalten und wäscht den roten Filterrückstand mit heißem Wasser. Ausbeute an Rohprodukt 2·3 g.

Zur Entfernung leicht löslicher Verunreinigungen extrahiert man in der Hülse 3—4 Stunden lang mit siedendem Azeton. Der Hülsenrückstand wird zur Reinigung aus 25 cm³ Nitrobenzol (Lösungsfarbe rot) umkristallisiert. Rote Nadeln. Die Verbindung löst sich ziemlich gut in siedendem Xylol,

⁵ A. Pongratz, Monatsh. Chem. 49, 1927, S. 589, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 589.

schwer in siedendem Eisessig, leicht in kochendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelfarbe ist tiefgrün.

Zur Analyse wurde die Nitroverbindung mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert. Zu bemerken ist, daß die Stickstoffbestimmungen nach dem Mikro-Dumas-Verfahren⁶ zu tief ausfallen, nach dem Mikro-Kjeldal-Verfahren⁷ erhält man aber mit den berechneten übereinstimmende Werte.

4·018 mg Substanz gaben 9·96 mg CO₂ und 1·18 mg H₂O

4·656 mg " verbrauchten 2·30 cm³ n/100 HCl

4·592 mg " " 2·20 cm³ n/100 HCl.

C₂₄H₁₄N₂O₆. Ber.: C 67·59, H 3·31, N 6·57%.

Gef.: C 67·60, H 3·28, N 6·92, 6·71%.

Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessig oder in alkalischer Suspension mit Natriumhydrosulfit erleidet die Verbindung eine Veränderung, ein kristallisiertes Produkt konnten wir aber bisher nicht erzielen.

? - Di - (chlorazethyl) - perylen.

(Nach Versuchen von H. Kolmayr.)

Zu einer Suspension von 5 g fein gepulvertem Perylen in 80 cm³ Schwefelkohlenstoff fügt man in kleinen Anteilen eine Lösung von 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 9 g Chlorazethylchlorid zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich violett mit tiefgrüner Fluoreszenz. Man läßt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung stehen (etwa 24 Stunden), zersetzt mit Eiswasser und saugt das Reaktionsprodukt ab. Der Rückstand wird mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen. Braunes Pulver. Zur Reinigung kristallisiert man zunächst aus einem Nitrobenzol-Xylol-Gemisch (2:1), dann mehrere Male aus siedendem Nitrobenzol um. Braune, derbe, grün metallisch glänzende Nadeln, fast unlöslich in den nieder siedenden Lösungsmitteln, löslich in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blau, beim Erhitzen tritt rote Fluoreszenz auf, die Lösungsfarbe wird grünblau.

3·907 mg Substanz gaben 10·145 mg CO₂ und 1·295 mg H₂O

4·11 mg " " 10·70 mg CO₂ " 1·40 mg H₂O

8·432 mg " " 5·92 mg AgCl

7·701 mg " " 5·405 mg AgCl.

C₂₄H₁₄O₃Cl₂. Ber.: C 71·12, H 3·48, Cl 17·50%.

Gef.: C 70·83, 70·98; H 3·70, 3·81; Cl 17·37, 17·36%.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn D. W. Hauser ausgeführt.

⁶ Fr. Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse, III. Aufl., Berlin, S. 90 ff.

⁷ a. a. O., S. 120 ff.