

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXI. Mitteilung)

Von

Alfred Pongratz

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

In einer früheren Mitteilung¹ habe ich gemeinsam mit F. Griengl eine Reihe von Perylenderivaten hinsichtlich ihrer Verbrennungswärmen untersucht und unter anderem gefunden, daß der Wert der homologen Differenz CH_2 bei zwei verschiedenen Meßreihen große Schwankungen zeigte².

Die Inkonstanz der Werte der homologen Differenz ist von einer Größenordnung, die weit außerhalb der Meßfehler liegt; es müssen also konstitutive Einflüsse für diese Erscheinung in Betracht kommen, d. h. in den untersuchten Diazyl- und Diaroylperylen nehmen die Reste wohl nicht immer dieselben Stellen ein. Vom Dibenzoylperylen (F. P. 293^o, dargestellt nach Friedel-Crafts aus Perylen und Benzoylchlorid) wissen wir mit Sicherheit, daß die Benzoyl-Gruppen die Stellen 3, 9 = 4, 10 einnehmen³. Das kalorimetrisch untersuchte Di-*o*-toluylperylen ist ebenfalls durch Kondensation von Perylen mit *o*-Toluylsäurechlorid nach Friedel-Crafts gewonnen worden. Die Anschauung, daß das Schwanken des Wertes der homologen Differenz auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen ist, gewinnt durch die Tatsache, daß keines der aus Perylen und den Toluylsäurechloriden synthetisierten *o*-, *m*- und *p*-Ditoluylperylene hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit dem aus Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Toluol erhaltenen 3, 9-Ditoluylperylen übereinstimmen, an Boden.

Das bei der Kondensation von Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid und Benzol erhaltene Dibenzoylperylen ist identisch mit dem bekannten 3, 9-Dibenzoylperylen; man kann demnach wohl mit Sicherheit schließen, daß auch die entsprechende Synthese mit Toluol zu einem 3, 9-Ditoluylperylen führt, wobei allerdings die Frage nach der Stellung der Methylgruppen zum Carbonyl unbeantwortet bleibt⁴.

¹ Monatsh. Chem. 53/54, Wegscheider-Festschrift 1929, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, S. 256. ² Die Differenz der Verbrennungswerte beträgt:

zwischen Diazetyl- und Dipropionylperylen 2 149·5 K_{cal} .

„ Dipropionyl- und Dibutyrylperylen 2 157·9 K_{cal} .

„ 3, 9-Dibenzoyl- und Di-*o*-Toluylperylen 2 167·3 K_{cal} .

Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323. ⁴ XXIV. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 175.

Die Möglichkeit des Eintrittes von Aroylen bei der Darstellung von Perylendiketonen nach der Friedel-Crafts-Reaktion aus Perylen und Aroylchloriden in anderer Weise als in 3,9 = 4,10-Stellung, ist durch die Untersuchungen von A. Zinke⁵ und O. Benndorf am Beispiel des Dibenzoylperylens erwiesen worden. Dieser Befund zeigt, daß bei der Darstellung der Diazylperylene der Reaktionsverlauf kein einheitlicher ist. Es ist deshalb fraglich, ob die Azygruppen in diesen Verbindungen immer die 3,9-Stellen einnehmen, woraus sich eine Erklärung für die Inkonstanz des Wertes der homologen Differenz für diese Reihe ergibt.

Verwendet man aber für die Ketonsynthese nach Friedel-Crafts beispielsweise 3,9-Dichlorperylen, so treten die Säurereste nach den bisherigen Erfahrungen ausnahmslos in die noch unbesetzten peri-Stellen ein, wie dies aus der Umformung derselben in Derivate des Isoviolanthrons⁶ bzw. in peri-Ringsysteme des Perylens, die sich zu 3,9-4,10-Perylentetrakarbonsäure⁷ abbauen lassen, mit voller Klarheit hervorgeht.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen zeigen Substituenten die Tendenz, peri-Stellen zu besetzen, wobei zu sagen ist, daß bei Biderivaten drei mögliche isomere Verbindungen vorauszusehen sind: 3,4-, 3,9-, 3,10-Diazylperylene, von welchen bisher am besten die 3,9-Derivate studiert sind.

In der Perylendikarbonsäure bzw. ihrem Chlorid besitzen wir eine Basis zum Aufbau von Ketonen, weiters von Aniliden, Estern usw., mit 3,9-Stellung der Substituenten, und von Versuchen in dieser Richtung soll nun die Rede sein.

Es ist schon oben angedeutet worden, daß von den drei Ditoluylperylenen, aus Perylen und den drei Toluylsäurechloriden gewonnen, keines hinsichtlich seiner Eigenschaften mit dem aus Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid und Toluol aufgebauten 3,9-Ditoluylperylen übereinstimmt. Kondensation des Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorides mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol führte zu gut kristallisierten Verbindungen, deren Schmelzpunkte eine von der *o*- zur *p*-Verbindung fallende Reihe bilden.

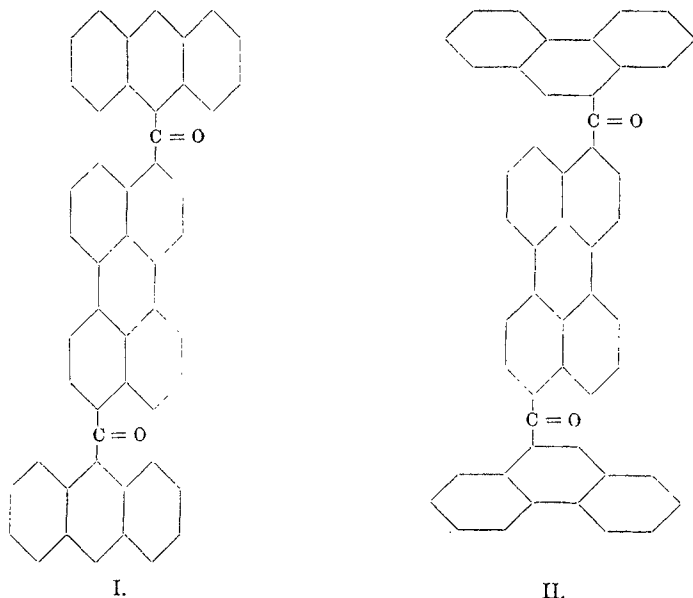
Wie ich schon in einer früheren Arbeit zeigen konnte, gelingt es auch, Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit Naphthalin zu 3,9-Dinaphthoylperylen⁸ zu kondensieren. Die Kondensationen von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit kondensierten Ringsystemen finden im Rahmen dieser Arbeit ihre Fortsetzung. Das Säurechlorid liefert mit Anthrazen und Phenanthren nach der Reaktion von Friedel-Crafts Di-

⁵ XXX. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“ im Erscheinen.

⁶ VIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 330. ⁷ XVIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 563.

⁸ Siehe S. 4.

ketone, u. zw. reagieren in beiden Fällen beide Säurechloridgruppen, so daß auf diese Weise Verbindungen mit beträchtlichem Molekulargewicht gewonnen werden. Anthrazen reagiert mit großer Wahrscheinlichkeit an den meso-Stellen, beim Phenanthren dürfte die Verknüpfung mit dem Perylenkern durch die Stellen 9 oder 10 erfolgen. Die beiden Verbindungen dürften demnach den Formeln (I) und (II) entsprechen.



Mit Anilin und seinen Derivaten erzielt man glatte Umsetzungen zu Aniliden; zur Bildung genügt einfaches Erhitzen des Säurechlorides mit dem Amin. Sie sind gelb gefärbte kristallisierte Verbindungen.

Behandelt man 3.9-Dikarbonsäuredianilid in siedendem Nitrobenzol mit Bleisuperoxyd, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der Reaktionsflüssigkeit rotbraune Nadelchen ab. Die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol gereinigte Verbindung gibt Analysenwerte, die im großen und ganzen auf das Anilid stimmen. Die verhältnismäßig tiefe Farbe der Verbindung deutet jedoch darauf hin, daß eine Veränderung im Molekül stattgefunden hat.

Um aus den Werten der Elementaranalysen einen einwandfreien Schluß ziehen zu können, wurde das aus *o*-Chloranilin gewonnene Anilid ebenfalls auf die beschriebene Weise mit Bleisuperoxyd behandelt, und da zeigte sich, daß äußerlich ein ganz ähnlicher Verlauf festzustellen ist; doch enthielt das

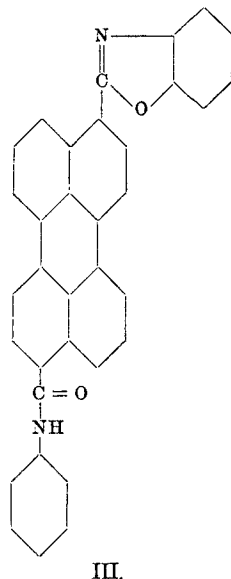
Oxydationsprodukt nur mehr ein Chloratom und außerdem müssen, wie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse zu schließen ist, noch zwei Atome Sauerstoff eingetreten sein.

Das aus *N*-Monomethylanilin und dem Chlorid der Perylen-dikarbonsäure darstellbare *N-N'*-di-Methylperylendikarbonsäureanilid wird durch Bleisuperoxyd in siedendem Nitrobenzol nicht verändert, ein Beweis, daß für den Eintritt der Reaktion die intakte Gruppierung —CO—NH— erforderlich ist.

Ein Schluß auf die Konstitution der aus dem Dianilid durch Oxydation mit Bleisuperoxyd dargestellten Verbindung läßt sich aber aus dem Verlauf analoger Reaktionen in der Anthrachinonreihe ziehen. Nach dem D. R. P. 286.093⁹ geben Azylaminoanthrachinone bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessig oder Salpetersäure in Nitrobenzol Oxazolverbindungen der Anthrachinonreihe. Der Oxazolringschluß tritt beim 1,4-Dibenzoyldiaminoanthrachinon nur einseitig ein, indem offenbar die Säureimidgruppe in der Enolform reagiert.

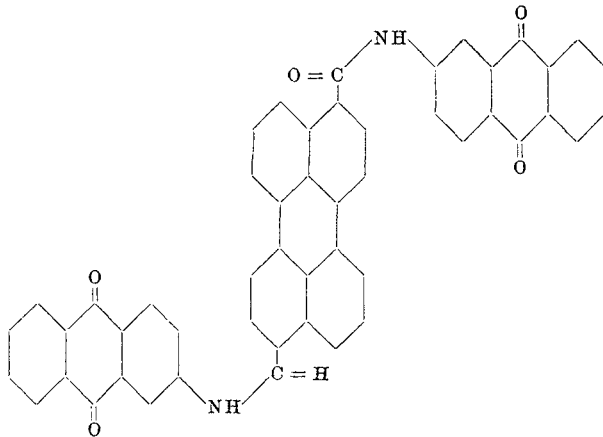
Analog dürfte sich auch der Prozeß bei dem Perylen-dikarbonsäuredianilid abspielen. Daß hiebei die Verbindung in der Enolform reagiert, zeigt die Tatsache, daß *N-N'*-Dimethylperylendikarbonsäureanilid durch Bleisuperoxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht verändert wird. Allerdings muß der Oxazolringschluß in diesem Falle zwischen dem Benzolkern der Anilidogruppe und dem Karbonsauerstoff erfolgen. Der Oxazolring ist demnach nicht an den Perylenkomplex kondensiert; ob der Ringschluß an beiden Substituenten oder nur an einem erfolgt, kann aus den Analyseergebnissen nicht gefolgert werden. In Analogie zu den Versuchen in der Anthrachinonreihe möchte ich annehmen, daß der Ringschluß einseitig erfolgt, um so mehr, als sich die Verbindung durch Schwefelsäure leicht zu einer Säure, die auch Sulfogruppen enthält, verseifen läßt; dem Oxydationsprodukt kommt demnach wahrscheinlich Formel (III) zu.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß Aminoanthrachinone sowie Diaminoperylenchinon¹⁰ mit dem Chlorid der Perylen-3,9-dikarbonsäure Kondensationsprodukte liefern, die gelbe bis braune Küpenfarbstoffe sind. So erhält man bei der Kondensation mit β -Aminoanthrachinon einen aus Nitrobenzol und Chinolin in braunen Nadeln kristallisierenden, Baumwolle goldgelb färbenden Küpenfarbstoff (IV).



⁹ Friedlaender, Bd. XII, S. 456. ¹⁰ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 365.

Der verhältnismäßig glatte Verlauf der Ketonsynthesen nach Friedel-Crafts mit dem Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid bestimmte mich zu versuchen, von der Säure, ihrem Chlorid oder Ester ausgehend, zu Dihalogensubstitutionspro-



IV.

dukten zu gelangen, diese über das Chlorid mit Hilfe von Benzol in ein Dibenzoyldihalogenperylen umzuformen und das zu erwartende Dibenzoyldihalogenperylen mit dem schon früher von A. Zinke¹¹ und seinen Schülern gewonnene 3,9-Dibenzoyl-4,10-dihalogenperylen zu vergleichen.

Es sei vorweggenommen, daß dieses Arbeitsziel nicht erreicht wurde, denn es gelang nicht, auf dem angedeuteten Wege ein Dibenzoyldibromperylen (das Arbeiten mit Brom gestaltete sich bequemer) darzustellen. Ein Stellungsbeweis wäre leicht durchführbar gewesen, da bei gleicher Stellung der Benzoyl- und Bromatome, wie in der bekannten, von A. Zinke¹² und Mitarbeitern seinerzeit synthetisierten Verbindung, die Kondensation mit Kaliumhydroxyd in Anilin, zu Isoviolanthron geführt hätte. Es konnte wohl eine Monobrom-3,9-dikarbonsäure gewonnen werden, doch trat bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwecks Überführung der bromierten Säure in das bromierte Chlorid bzw. bei der Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzoylchlorid stets Dehalogenierung ein, wobei das Chlorid der 3,9-Dikarbonsäure zurückerhalten wurde.

Ebenso mißglückte der Versuch, aus dem Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid durch Einwirkung von Brom das gesuchte Dibromdikarbonsäurechlorid zu isolieren, wenn auch primär

¹¹ VII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 323. ¹² IX. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 799

an der Bromwasserstoffentwicklung eine Reaktion festgestellt werden konnte. Es scheint auch in diesem Falle der Hinzutritt organischer Lösungsmittel Dehalogenierung bewirkt zu haben.

Behandelt man jedoch den Diäthylester der Perylen-3, 9-dikarbonsäure mit Brom, so erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol einen bei 248—250° schmelzenden Dibromperylen-3, 9-dikarbonsäurediäthylester; schon kurz dauernde Einwirkung von siedendem Anilin war hinreichend, eine vollständige Dehalogenierung herbeizuführen, wobei Perylen-3, 9-dikarbonsäurediäthylester zurückerhalten wurde; allerdings in einer bisher unerreichten Reinheit, welche auch durch eine nicht unwesentliche Differenz des Schmelzpunktes dieses Esters (275—276°) gegenüber dem Schmelzpunkte des früher aus dem Silbersalz der Perylen-3, 9-dikarbonsäure und Äthyljodid dargestellten Esters¹³ (264—265°) zum Ausdruck kommt.

Die bisher beschriebenen Versuche der Bromierung wurden stets so ausgeführt, daß die zu bromierende Substanz ohne Zuhilfenahme eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit der zirka theoretisch notwendigen Menge Brom bei Raumtemperatur versetzt wurde. Bromiert man in Gegenwart von Nitrobenzol in der Siedehitze, so erhält man ebenfalls Monobromperylen-3, 9-dikarbonsäure; verestert man die erhaltene Verbindung, indem man auf das Silbersalz Äthyljodid einwirken läßt, so erhält man halogenfreien Perylen-3, 9-dikarbonsäurediäthylester. Arbeitet man in schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur, so erhält man stets Tetrabromperylen-3, 9-dikarbonsäure, die in diesem Zusammenhang weniger Interesse verdient.

Hinsichtlich der Chlorierung ist zu bemerken, daß es nicht leicht gelingt, aus der Perylendikarbonsäure niedere Chlorierungsstufen zu isolieren; auch bei intensiverer Einwirkung scheint der Verlauf nicht ganz einheitlich zu sein.

Faßt man das Ergebnis der Untersuchungen über das Verhalten der Perylen-3, 9-dikarbonsäure gegen Halogen zusammen, so kann man sagen, daß die Karboxyle benachbarte Halogenatome sehr beweglich machen; eine Folge der großen Beweglichkeit ist die Leichtigkeit, mit der Halogen aus dem Perylenkern entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wird.

Ganz analog verlieren auch nach Beobachtungen von K. Funke¹⁴ und H. Wolf Dihalogendiaminoperylene durch Behandeln mit basischen Lösungsmitteln sehr leicht ihr Halogen. Im Gegensatz dazu sind die Halogendinitroverbindungen stabil.

Es sei noch erwähnt, daß Perylen-3, 9-dikarbonsäure zwei Moleküle Kohlendioxyd abspaltet, bei gleichzeitigem Übergang

¹³ XIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 585, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 585. ¹⁴ XXIII. Mitt. „Untersuchungen über Perylen und seine Derivate“, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 169.

in Perylen, wenn man sie mit Chinolin bei Gegenwart von Kupferzyanür einige Zeit kocht. Bromierte Dikarbonsäure liefert dabei ebenfalls Perylen.

Beschreibung der Versuche.

Nach Versuchen von Andrij Halabarda.

Einwirkung von *m*-Toluylsäurechlorid auf Perylen.

1 *g* fein pulverisiertes Perylen wird mit 3 *cm*³ *m*-Toluylsäurechlorid und 0·4 *g* pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Der Eintritt der Reaktion ist an der reichlichen Entwicklung von Chlorwasserstoff und am Farbenumschlag von Braun nach Violettblau zu erkennen. Man beendet nach einer halben Stunde, indem man mit 25 *cm*³ Wasser unter guter Kühlung zersetzt und das gelbbraun gefärbte Rohprodukt filtriert. Nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung nach dem Trocknen aus der 100fachen Menge Xylol, worin sie sich mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz löst, sechsmal umkristallisiert. Man erhält sie so in Form von gelben wetzsteinförmigen Kristallen, die bei 248—250° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit violettblauer Farbe.

3·876 *mg* Substanz gaben 12·620 *mg* CO₂ und 1·730 *mg* H₂O
 4·074 *mg* " " " 13·270 *mg* CO₂ " 1·870 *mg* H₂O.
 C₃₆H₂₄O₂. Ber.: C 88·49, H 4·96%.
 Gef.: C 88·80, 88·83, H 5·00, 5·13%.

Einwirkung von *p*-Toluylsäurechlorid auf Perylen.

1 *g* fein pulverisiertes Perylen wird mit 3 *cm*³ *p*-Toluylsäurechlorid und 0·4 *g* pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt; der Verlauf der Reaktion gleicht sehr dem der im Beispiel der Einwirkung von *m*-Toluylsäurechlorid auf Perylen beschriebenen. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Rohprodukt wird aus der 80fachen Menge Xylol, worin es sich mit orangeroter Farbe löst, umkristallisiert; die in gelbbraunen Kristallen erhaltene Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich grüner Farbe und roter Fluoreszenz. Nach siebenmaligem Umkristallisieren schmilzt sie bei 340—341°. An- oder Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff bei dem Versuche hat auf den Verlauf keinen Einfluß.

4·259 *mg* Substanz gaben 13·905 *mg* CO₂ und 1·820 *mg* H₂O
 4·313 *mg* " " " 13·985 *mg* CO₂ " 1·921 *mg* H₂O.
 C₃₆H₂₄O₂. Ber.: C 88·49, H 4·96%.
 Gef.: C 88·30, 88·43, H 4·75, 5·03%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit *o*-Xylol.

0.3 g pulverisiertes Säurechlorid werden mit 6 cm³ *o*-Xylol und 0.6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid zusammengebracht; unter Abgabe reichlicher Mengen Chlorwasserstoff geht die anfangs braune Farbe des Gemisches über Blau, Violettblau in Violett über. Innerhalb einer Stunde ist die Reaktion beendet und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Xylols wird der Rückstand unter guter Kühlung mit 25 cm³ Wasser zersetzt und das ausgeflockte, gelb gefärbte Rohprodukt am Filter gesammelt, mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen (zwecks Entfernung von Perylen-3,9-dikarbonsäure). Ausbeute 0.35 g. Die Substanz ist leicht löslich in Xylol und für die Reindarstellung kristallisiert man sie siebenmal aus der 120fachen Menge dieses um und erhält sie so in Form orangegelber quadratischer Blättchen, die bei 270—273° schmelzen. In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit violettblauer Farbe löslich.

4.380 mg Substanz gaben 14.160 mg CO₂ und 2.030 mg H₂O
 4.028 mg " " " 13.040 mg CO₂ " 1.820 mg H₂O.
 C₃₃H₂₈O₂. Ber.: C 88.33%, H 5.47%.
 Gef.: C 88.17, 89.29, H 5.18, 5.05%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit *m*-Xylol.

0.3 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid und 6 cm³ *m*-Xylol werden mit 0.6 g pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Der Reaktionsverlauf ist ähnlich wie der im vorhergehenden Versuche, nach eine Stunde dauernder Einwirkung ist der Prozeß beendet. Auf die übliche Weise aufgearbeitet, erhält man das gelbbraun gefärbte Rohprodukt in einer Menge von 0.4 g. Zwecks Reinigung kristallisiert man fünfmal aus der 150fachen Menge Xylol um, wobei die Verbindung in Form quadratischer gelber Blättchen erhalten wird, die konstant bei 262—264° schmelzen. In Benzol, Toluol, Xylol löst sie sich mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe in dünner Schichte blau, in dicker Schichte violettblau.

4.000 mg Substanz gaben 12.930 mg CO₂ und 1.850 mg H₂O
 4.380 mg " " " 14.180 mg CO₂ " 2.100 mg H₂O.
 C₃₃H₂₈O₂. Ber.: C 88.33, H 5.47%.
 Gef.: C 88.16, 88.30, H 5.17, 5.36%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit *p*-Xylol.

Für die Gewinnung dieser Verbindung eignen sich die Vorschriften, wie sie bei den Versuchen mit *o*- und *m*-Xylol wieder-

gegeben sind, und man erhält auf diese Weise aus 0.3 g Perylen-dikarbonsäurechlorid 0.3 g Rohprodukt. Die im Rohzustande gelbbraun gefärbte Verbindung löst sich in der 150fachen Menge Xylol mit braunroter Farbe auf und kristallisiert beim Erkalten in Form von braunroten spießigen Nadeln aus; nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt die Verbindung bei 247—249° konst. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schichte blau, in dicker Schichte grünstichig blau.

3.815 mg Substanz gaben 12.340 mg CO₂ und 1.730 mg H₂O
 4.490 mg " " " 15.550 mg CO₂ " 2.040 mg H₂O.

C₃₈H₂₈O₂. Ber.: 88.33, H 5.47%.

Gef.: 88.23, 88.14, H 5.07, 5.08%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit Anthrazen.

Man bereitet eine Lösung von 0.9 g Anthrazen in 20 g Schwefelkohlenstoff, schlämmt darin 0.3 g pulverisiertes Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid auf und fügt unter Umschütteln 0.6 g gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ist begleitet von einer Farbänderung der Reaktionsflüssigkeit von Rotbraun über Violett, Blauviolett nach Grünblau. Nach eineinhalb Stunden ist die Kondensation bei Raumtemperatur beendet und durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes, Zersetzen des Rückstandes unter Kühlung mit 25 cm³ Wasser, erhält man nach dem Filtrieren und Waschen mit Wasser und wässrigem Ammoniak das gelbbraun gefärbte Rohprodukt in einer Menge von 0.3 g. Nach siebenmaligem Umkristallisieren aus der 100fachen Menge Xylol, worin sich die Verbindung mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz löst, erhält man sie in Form orangegelber Kristalle, die bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigen. Konz. Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe.

4.058 mg Substanz gaben 13.428 mg CO₂ und 1.620 mg H₂O
 4.485 mg " " " 14.800 mg CO₂ " 1.780 mg H₂O.

C₅₀H₂₈O₂. Ber.: C 90.88, H 4.27%.

Gef.: C 90.24, 90.00, H 4.46, 4.45%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit Phenanthren.

In eine Lösung von 0.9 g Phenanthren in 6 cm³ Schwefelkohlenstoff werden unter Umschütteln 0.3 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid und darauf 0.6 g pulverisiertes wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen; unter Entbindung von Chlorwasserstoff und Verfärbung der Flüssigkeit von Rotbraun über Violett, Blauviolett nach Grünblau geht die Kondensation vor sich und ist innerhalb 15 Minuten bei Raumtemperatur beendet. Man arbeitet wie im vorhergehenden Beispiel auf und erhält die im Rohzustande braun gefärbte Verbindung in

einer Menge von 0.3 g. Nach fünfmaligem Umkristallisieren zeigt die in Form gelber Kriställchen erhaltene Verbindung bis 360° keinen Schmelzpunkt und löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

4.440 mg Substanz gaben 14.600 mg CO₂ und 1.670 mg H₂O.

C₅₀H₂₈O₂. Ber.: C 90.88, H 4.27%.

Gef.: C 89.70, H 4.21%.

Darstellung von Perylen-3, 9-dikarbonsäure-dianilid.

2 g gepulvertes Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid werden mit 20 g frisch destilliertem Anilin übergossen und bis zum gelinden Sieden des Anilins erhitzt; das Anilid scheidet sich als breiige, gelbe Kristallmasse ab. Man beendet die Erwärmung, sobald kein rotgefärbtes Säurechlorid mehr wahrzunehmen ist, ein Zustand, der sich nach 20—30 Minuten langer Versuchsdauer einstellt. Nach dem Erkalten sammelt man am Filter, wäscht mit Anilin und Alkohol. Ausbeute 2.7 g. Durch Umkristallisieren aus der 200fachen Menge Nitrobenzol erhält man die Verbindung in Form hellgelber Nadeln. Lösungs-farbe in konz. Schwefelsäure: orange.

4.275 mg Substanz gaben 12.985 mg CO₂ und 1.370 mg H₂O

4.512 mg " " 13.760 mg CO₂ " 1.470 mg H₂O

4.900 mg " " 0.246 cm³ N (b 729 mm, t 23°)

5.115 mg " " 0.254 cm³ N (b 729 mm, t 23°).

C₃₄H₂₂O₂N₂. Ber.: C 83.22, H 4.53, N 5.72%.

Gef.: C 82.84, 83.17, H 3.59, 3.64, N 5.55, 5.47%.

Darstellung von Perylen-3, 9-dikarbonsäure-o-chlordianilid.

2 g Perylen-3, 9-dikarbonsäurechlorid werden mit 20 g o-Chloranilin unter Rückfluß eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten trennt man den Brei von der Mutterlauge und wäscht den hellgelben verfilzten Kristallkuchen mit o-Chloranilin und Alkohol. Ausbeute 2.3 g. In Nitrobenzol Benzol, Toluol, Xylol löst sich die Verbindung in der Kälte sehr wenig, leichter in der Hitze mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz. Durch fünfmaliges Umkristallisieren aus der 80fachen Menge Nitrobenzol erhält man sie im reinen Zustande in Form gelber Nadeln, die bei 342—345° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangeroter Farbe.

4.880 mg Substanz gaben 0.239 cm³ N (b 744 mm, t 19°)

4.675 mg " " 0.225 cm³ N (b 743 mm, t 17°)

7.455 mg " " 3.710 mg AgCl

6.452 mg " " 3.235 mg AgCl.

C₃₄H₂₀O₂N₂Cl₂. Ber.: N 5.01, Cl 12.68%.

Gef.: N 5.35, 5.35, Cl 12.32, 12.42%.

Einwirkung von N-Monomethylanilin auf Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid.

2 g Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid werden mit 20 g Monomethylanilin eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels wird nach dem Erkalten mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, als nötig ist, um das gesamte vorhandene Monomethylanilin in das salzsaure Salz umzuwandeln und das gebildete Kondensationsprodukt scheidet sich hiebei in Form orangegelber Flocken ab, die filtriert und mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 2·7 g. In Nitrobenzol, Toluol, Benzol, Azeton, Eisessig ist die Verbindung in der Kälte sehr wenig löslich, leicht in der Hitze mit gelber Farbe. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus der 100fachen Menge Xylol erhält man die Verbindung rein. Sie stellt ein gelbes mikrokristallines Pulver vor, schmilzt bei 270—272° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Beim Behandeln der Verbindung mit Bleisuperoxyd in siedendem Nitrobenzol wird sie nicht verändert.

4·595 mg Substanz gaben 13·735 mg CO₂ und 2·020 mg H₂O

4·500 mg " " 13·430 mg CO₂ " 1·975 mg H₂O

3·819 mg " " 0·1764 cm³ N (b 726 mm, t 20°)

4·320 mg " " 0·2009 cm³ N (b 725 mm, t 19°).

C₃₆H₂₆O₂N₂. Ber.: C 83·37, H 5·00, N 5·40%.

Gef.: C 81·52, 81·40, H 4·92, 4·91, N 5·15%.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Perylen-3,9-dikarbonsäuredianilid.

Eine Mischung von 1 g Perylen-3,9-dikarbonsäureanilid und 1·5 g Bleisuperoxyd wird mit 25 g getrocknetem Nitrobenzol eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Die anfangs gelbe Farbe der Reaktionsflüssigkeit verändert sich und macht einer braunen und schließlich dunkelrotbraunen Platz. Nach dem Erkalten dekantiert man von Bleisuperoxyd, filtriert, nimmt vom Filter mit Alkohol auf, dekantiert neuerlich, filtriert und wäscht mit Alkohol und trocknet. Ausbeute 0·7 g. Für die Analyse wird die Verbindung sechsmal aus der 300fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert und erhält sie so in Form braunroter, seidiger Nadeln, die sich in Xylol, Eisessig, Azeton in der Kälte schwer, in der Hitze leichter mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz lösen. In Nitrobenzol und Anilin löst sich die Verbindung mit gelbroter Farbe. In konz. Schwefelsäure ist sie mit kirschroten Farbe löslich.

4·278 mg Substanz gaben 13·090 mg CO₂ und 1·440 mg H₂O

4·553 mg " " 13·960 mg CO₂ " 1·550 mg H₂O

4·835 mg " " 0·254 cm³ N (b 723 mm, t 23°)

4·870 mg " " 0·268 cm³ N (b 723 mm, t 24°).

C₃₄H₂₀O₂N₂. Ber.: C 83·58, H 4·13, N 5·73%.

Gef.: C 83·45, H 3·76, 3·81, N 5·61, 5·58%.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Perylen-3,9-dikarbonsäure-*o*-chlordanilid.

Der Ansatz zum Versuche ist derselbe, wie im vorhergehenden Beispiel ausgeführt wurde; gegen Ende des Prozesses ist die ursprüngliche gelbbraune Farbe der Flüssigkeit in Rotbraun übergegangen. Nach längerem Stehen wird das auskristallisierte Rohprodukt durch zweimaliges Dekantieren von Bleisuperoxyd getrennt. Ausbeute 0.5 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus der 300fachen Menge Nitrobenzol, worin sich die Verbindung mit orangeroter Farbe löst, ist sie genügend rein und kristallisiert in Form roter feiner Nadeln. In Eisessig, Xylol, Toluol ist sie in der Kälte kaum löslich, leichter in der Hitze, u. zw. mit orangeroter Farbe; in konz. Schwefelsäure löst sie sich leicht, die Lösung ist rot.

4.430 mg	Substanz	gaben	11.740 mg	CO ₂	und	1.130 mg	H ₂ O
3.820 mg	"	"	10.150 mg	CO ₂	"	1.910 mg	H ₂ O
3.985 mg	"	"	0.201 cm ³	N	(b 740 mm, t 21°)		
4.366 mg	"	"	0.230 cm ³	N	(b 740 mm, t 23°)		
6.560 mg	"	"	1.777 mg	AgCl			
7.617 mg	"	"	2.085 mg	AgCl			

C₃₄H₁₆O₄N₂Cl. Ber.: C 73.96, H 2.92, N 5.08, Cl 6.43%.

Gef.: C 72.28, 72.74, H 2.85, 2.96, N 5.50, 5.58, Cl 6.70, 6.86%.

Kondensation von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid mit β -Aminoanthrachinon.

1 g kristallisiertes β -Aminoanthrachinon wird in 50 Teilen Nitrobenzol gelöst und zur Lösung bei einer Temperatur von 180—190° eine Aufschlammung von 1 g Perylen 3,9-dikarbonsäurechlorid in 20 g Nitrobenzol unter Umschütteln anteilweise zugefügt. Die Reaktion beginnt unmittelbar nach dem Zusatz des Säurechlorides, und der gebildete Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze in Form gelbbrauner Nadeln aus. Nach zirka 15 Minuten währendem Erhitzen ist die Kondensation beendet und nach dem Erkalten sammelt man den ausgeschiedenen Farbstoff am Filter, wäscht mit Nitrobenzol und Alkohol. Ausbeute 1.4 g. Für die Analyse kristallisiert man ihn aus der 400fachen Menge Chinolin um; braungelbe flache Nadeln, die in Nitrobenzol und Anilin wenig löslich sind, die Lösungen sind gelb gefärbt. Nahezu unlöslich ist der Farbstoff in Xylol, Toluol usw. Die Lösung in Schwefelsäure ist rötlichbraun, mit Wasser erhält man eine gelborangefarbene Fällung; mit heißer verdünnter Natronlauge und Natriumhydrosulfid gibt der Farbstoff eine braune Küpe, aus der Baumwolle braun aufzieht; beim Verhängen geht die Farbe in Gelborange über.

4·535 mg	Substanz	gaben	13·230 mg	CO ₂	und	1·370 mg	H ₂ O
5·140 mg	"	"	15·030 mg	CO ₂	"	1·515 mg	H ₂ O
4·725 mg	"	"	0·156 cm ³	N	(b 730 mm, t 19°)		
5·636 mg	"	"	0·191 cm ³	N	(b 730 mm, t 20°)		

C₃₀H₂₆O₆N₂. Ber.: C 79·89, H 3·49, N 3·73%.

Gef.: C 79·56, 79·75, H 3·38, 3·30, N 3·71, 3·77%.

Einwirkung von Brom auf Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid.

1 g pulverisiertes Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid wird mit 1·5 g Brom übergossen und das Reaktionsgefäß mit einem Chlorkalziumverschluß versehen. Unter reichlicher Abspaltung von Bromwasserstoff verläuft die Bromierung und man beendet den Prozeß, indem man mit 25 g getrocknetem Benzol aufnimmt, um das Reaktionsprodukt von überschüssigem Brom zu befreien, filtriert und trocknet im Vakuum zwischen 80 und 100°. Um die Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, kristallisiert man sie am besten mehrmals aus der 100fachen Menge Benzoylchlorid um und erhält auf diese Weise braune Nadeln, die mit Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid identisch sind.

10·791 mg Substanz gaben 8·052 mg AgCl

11·366 mg " " 8·470 mg AgCl.

C₂₃H₁₀O₂Cl₂. Ber.: Cl 18·81%.

Gef.: Cl 18·46, 18·44%.

Darstellung von Monobromperylen-3,9-dikarbonsäure.

a) Bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Lösungsmitteln.

1 g fein pulverisierte Perylen-3,9-dikarbonsäure wird mit 1 g Brom übergossen und die Mischung bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Unter Entbindung reichlicher Mengen Bromwasserstoff schreitet die Einwirkung fort und gleichzeitig färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun. Nach 4 Stunden wird mit wenig Alkohol aufgenommen, um das überschüssige Brom zu entfernen, filtriert und getrocknet. Ausbeute 1 g. Das Rohprodukt wird in einer Mischung von 95 Teilen Wasser und 5 Teilen Ammoniak gelöst, von ungelösten Beimengungen getrennt und im Filtrat die Säure mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 0·7 g.

3·820 mg	Substanz	gaben	8·870 mg	CO ₂	und	1·140 mg	H ₂ O
3·834 mg	"	"	8·950 mg	CO ₂	"	1·080 mg	H ₂ O
8·060 mg	"	"	3·780 mg	AgBr			
6·087 mg	"	"	2·835 mg	AgBr.			

C₂₂H₁₁O₄Br. Ber.: C 63·00, H 2·65, Br 19·07%.

Gef.: C 63·32, 63·52, H 3·34, 3·14, Br 19·05, 19·81%.

b) In der Siedehitze bei Gegenwart von Lösungsmitteln.

1 g fein gepulverte Perylen-3,9-dikarbonsäure wird in 20 g Nitrobenzol suspendiert und nach Zugabe von 1·1 g Brom eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Bromierung verläuft unter leichter Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Erkalten wird das gelbe Reaktionsprodukt in wässrigem Ammoniak gelöst, filtriert, im Filtrat die Säure mit Salzsäure gefällt. Für die Analyse wird mehrmals aus der 1100fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln, die bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigen.

5·076 mg Substanz gaben 2·20 mg AgBr

5·136 mg " " 2·23 mg AgBr.

C₂₂H₁₁O₄Br. Ber.: Br 19·07%.

Gef.: Br 18·44, 18·47%.

Einwirkung von Brom auf Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester, gewonnen aus dem Chlorid der Perylen-3,9-dikarbonsäure und Äthylalkohol.

1 g Perylen-3,9-dikarbonsäurediäthylester wird mit 0·8 g Brom übergossen und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 2½ Stunden sich selbst überlassen. Beim Zusammenreffen des Broms mit der Substanz tritt schwache Erwärmung ein und während der Einwirkung entweicht reichlich Bromwasserstoff. Nach beendeter Reaktion nimmt man mit 20 cm³ Alkohol auf, filtriert, wäscht mit Alkohol und trocknet. Ausbeute 1·3 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus der 30fachen Menge Xylol, dann aus der 100fachen Menge Eisessig und schließlich aus der 100fachen Menge Xylol erhält man die Verbindung in Form von gelben Nadeln, die bei 248 bis 250° konstant schmelzen.

4·594 mg Substanz gaben 9·510 mg CO₂ und 1·300 mg H₂O

4·190 mg " " 8·680 mg CO₂ " 1·230 mg H₂O

3·419 mg " " 2·304 mg AgBr

6·274 mg " " 4·240 mg AgBr

4·200 mg " " 2·690 mg AgJ.

C₂₆H₁₈O₄Br₂. Ber.: C 56·32, H 3·28, Br 28·85, CO₂H₅ 16·36%. (OC₄H₅).

Gef.: C 56·46, 56·50, H 3·17, 3·28, Br 28·68, 28·76, (OC₂H₅) 12·23%.

Behandelt man den Dibromperylen-3, 9-dikarbonsäure-diäthylester mit der 30fachen Menge siedendem Anilin während einer halben Stunde, so erhält man bromfreien Perylen-3, 9-dikarbonsäurediäthylester, welcher bei 275—276° schmilzt.

4·385 mg Substanz gaben 12·640 mg CO₂ und 1·800 mg H₂O
 4·520 mg " " 13·000 mg CO₂ " 1·870 mg H₂O.
 C₂₈H₂₀O₄. Ber.: C 78·76, H 5·09%.
 Gef.: C 78·62, 78·50, H 4·59, 4·63%.

Darstellung von Tetrabromperylen-3, 9-dikarbonsäure.

In eine Mischung von 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 1 g Brom trägt man bei Raumtemperatur 1 g Perylen-3, 9-dikarbonsäure ein und beläßt 22 Stunden. Die Einwirkung des Broms verursacht starke Bromwasserstoffentwicklung und gegen Ende des Prozesses geht die Farbe der Lösung von Violettrot in Weinrot über. Für die Gewinnung aus der Reaktionsflüssigkeit gießt man in 200 cm³ Wasser ein, filtriert das in gelben Flocken abgeschiedene Reaktionsprodukt, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute 1·5 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus der 30fachen Menge Nitrobenzol gewinnt man die Verbindung in Form von gelben Nadelchen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich orangefarben, in wässrigen Alkalien mit brauner Farbe und olivgrüner Fluoreszenz; in heißem Wasser etwas mit gelber Farbe löslich.

4·860 mg Substanz gaben 7·260 mg CO₂ und 0·530 mg H₂O
 4·260 mg " " 6·390 mg CO₂ " 0·530 mg H₂O
 11·349 mg " " 12·532 mg AgBr
 9·358 mg " " 10·342 mg AgBr.
 C₂₂H₈O₄Br₄. Ber.: C 40·26, H 1·23, Br 48·75%.
 Gef.: C 40·74, 40·91, H 1·22, 1·39, Br 46·99, 47·02%.

Dekarboxylierung von Perylen-3, 9-dikarbonsäure.

Eine Mischung von 1 g Perylendikarbonsäure, 1 g Kupfercyanür und 10 g Chinolin wird zum Sieden erhitzt; bei beginnendem Sieden tritt heftiges Aufschäumen ein und man hält insgesamt 1 Stunde lang im gelinden Kochen. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Ligroin im Soxhlet extrahiert und nach dem Erkalten das aus der Lösung ausgeschiedene Extraktionsprodukt zwecks weiterer Reinigung mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 267° und der Mischschmelzpunkt mit reinem Perylen sowie das Ergebnis der Elementaranalyse zeigen, daß das Reaktionsprodukt Perylen ist.

5·625 *mg* Substanz gaben 19·59 *mg* CO₂ und 2·33 *mg* H₂O
4·329 *mg* „ „ 15·08 *mg* CO₂ „ 1·78 *mg* H₂O.
C₂₀H₁₂. Ber.: C 95·20, H 4·80%.
Gef.: C 94·98, 95·00, H 4·64, 4·60%.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Zinke, möchte ich für die freundliche Unterstützung bei meiner Arbeit herzlichst danken.

Die Mikroanalysen wurden in unserem Laboratorium von Herrn Dr. W. Hauser durchgeführt.
