

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXIV. Mitteilung)

Über die Hydrierung des Perylens

Von

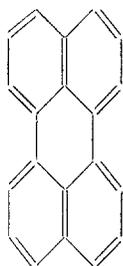
ALOIS ZINKE und OTTO BENNDORF

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

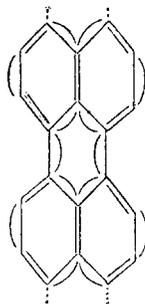
(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. November 1931)

Das chemische Verhalten des Perylens ließ sich in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungsergebnissen am besten durch die Formeln I bzw. II zum Ausdruck bringen, die diesen Kohlenwasserstoff als Abkömmling des Naphthalins charakterisieren¹. Auch der Verlauf der katalytischen Hydrierung² sprach für diese Auffassung. Da die Wasserstoffaufnahme beim



I



II

Perylen aber noch mangelhaft studiert ist, schien es wünschenswert, das Versuchsmaterial in dieser Richtung zu ergänzen und auszubauen und das Ergebnis mit den Resultaten analoger Versuche beim Naphthalin zu vergleichen.

Wie ZINKE³ und E. UNTERKREUTER feststellten, wird Perylen

¹ A. ZINKE, *Monatsh. Chem.* 57, 1931, S. 405—420, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 139, 1930, S. 1071—1086.

² A. a. O.

³ *Monatsh. Chem.* 40, 1919, S. 405, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 128, 1919, S. 405.

durch Jodwasserstoffsäure (vom K. P. 127°) bei einer Temperatur von 200—210° unter Druck zu einem Hexahydroperylen reduziert. Die gleiche Verbindung entsteht neben einem Oktahydroperylen vom Schmelzpunkt 159—161° durch katalytische Hydrierung des Perylens in Eisessig mit Palladiumkohle⁴. Das Oktahydroperylen entspricht der Tetrahydrostufe beim Naphthalin.

Das Naphthalin zeigt sich im chemischen Verhalten ungesättigter als das Benzol. Während letzteres durch naszierenden Wasserstoff nicht angegriffen wird, bildet sich aus Naphthalin durch Einwirkung von Natrium und Alkohol (bzw. Amylalkohol) Dihydro- und Tetrahydronaphthalin. Weitere Wasserstoffaufnahme ist nur durch sehr energisch wirkende Mittel (Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck) oder durch katalytisch angeregten Wasserstoff zu erreichen.

Das Verhalten des Perylens zu naszierendem Wasserstoff wurde bisher nur einmal, u. zw. von ZINKE und UNTERKREUTER³ geprüft, die angeben, daß es bei Einwirkung von Natriumamalgam in Äthylalkohol keine Änderung erleidet. Da die Schwerlöslichkeit des Perylens in Äthylalkohol vielleicht die Ursache ist, daß die Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff nicht gelingt, wiederholten wir die Versuche unter Anwendung von Amylalkohol.

Perylen erfährt in siedendem Amylalkohol durch Eintragen von Natrium rasch eine Veränderung, die ursprünglich goldgelbe, fluoreszierende Lösung wird vorübergehend dunkler rotstichig, dann lichter, gegen Ende der Reaktion verliert sie ihre Farbe und auch die Fluoreszenz. Aus dem Reaktionsprodukt ließen sich zwei offenbar einheitliche, reine Verbindungen herausarbeiten, ein Oktahydroperylen und ein Tetradekahydroperylen. Erstes zeigt einen Schmelzpunkt von 119—121° (unkorr.), letzteres schmilzt bei 175—177° (unk.).

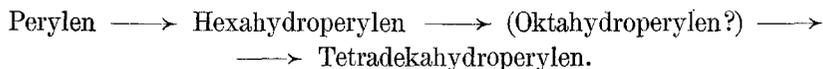
Die neuen Verbindungen schmelzen nur in ganz reinem Zustande einigermaßen scharf. Daß auch die häufig umkristallisierten Substanzen keine ganz scharfen Schmelzpunkte aufweisen, ist offenbar auf die beim Erwärmen (wie auch beim Aufbewahren im Licht) rasch eintretende Dehydrierung zurückzuführen. Verunreinigungen scheinen diese Veränderungen, die sich durch Bräunen der Verbindungen kundtun, zu beschleunigen.

Das neu gewonnene Oktahydroperylen ist mit dem früher durch katalytische Hydrierung dargestellten nicht identisch. Die

⁴ A. ZINKE u. N. SCHNIDERSCHITSCH, *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 280, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIB)* 138, 1929, S. 28.

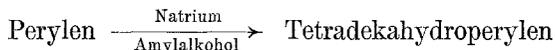
Verschiedenheit könnte durch Ortsisomerie oder aber auch durch Raumisomerie bedingt sein. Ob aber in letzterem tatsächlich eine einheitliche Verbindung vorliegt, scheint uns nicht sicher festgestellt. Es wäre möglich, daß das bisher als ein Oktahydroperylene angesprochene (durch katalytische Hydrierung erhaltene) Produkt ein Gemenge verschieden hoch hydrierter Perylene ist.

Das 14fach hydrierte Perylen läßt sich hingegen auch durch katalytische Hydrierung gewinnen. Bei der Hydrierung des Perylens in Eisessig in Gegenwart von Palladiumkohle tritt nach Erreichung der Hexa- und Okta-(?)-hydrostufe eine deutliche Verzögerung in der Wasserstoffaufnahme ein, die aber, wie spätere im Verein mit N. SCHNIDERSCHITSCH ausgeführte Versuche zeigen, durch Anwendung einer größeren Menge Katalysator überwunden werden kann. Als Endstufe erhält man auch hier das Tetradekahydroperylene (nicht ein Dodekahydroperylene, wie früher⁵ auf Grund von Analysen nicht ganz reiner Präparate vermutet wurde). Die katalytische Hydrierung verläuft also nach folgendem Schema:



Das Hexahydroperylene ist wohl ohne Zweifel eine Zwischenstufe auf dem Wege zum Tetradekahydroperylene, denn bei weiterer Behandlung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff oder auch bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Amylalkohol und Natrium) liefert es das 14fach hydrierte Perylen.

Bei der Hydrierung von Perylen mit naszierendem Wasserstoff (Amylalkohol und Natrium) findet sich hingegen selbst nach sehr lang dauernder und energischer Behandlung im Endprodukt der Reaktion neben dem Tetradekahydroperylene immer noch das Oktahydroperylene vom Fp. 119—121° (unkorr.). Die reine Oktahydroverbindung läßt sich auch durch sehr energische Behandlung mit Amylalkohol und Natrium *nicht* weiter hydrieren, hingegen kann sie durch katalytisch angeregten Wasserstoff in das Tetradekahydroperylene verwandelt werden. Dieser Befund beweist, daß die Oktahydroverbindung keine Zwischenstufe des Prozesses

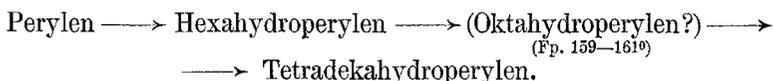


⁵ A. ZINKE, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 413, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 1079.

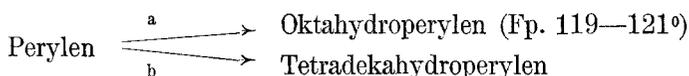
ist, sondern daß vielmehr bei dieser Art der Hydrierung zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen (Schema II unten) sich vollziehen.

Schematisch können die bis jetzt untersuchten Hydrierungsreaktionen wie folgt dargestellt werden:

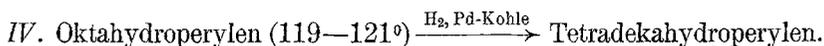
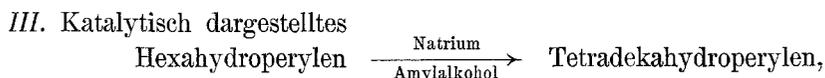
I. Katalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle:



II. Hydrierung mit Amylalkohol und Natrium:



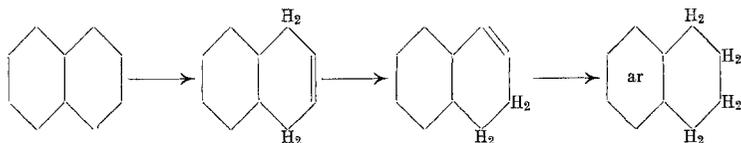
Diese beiden Gruppen sind verknüpft durch die Reaktionen:



In beiden Gruppen der Hydrierungsreaktionen scheint das Hexahydroperylen das Zwischenglied zum Tetradekahydroperylen zu sein, das letztere ist die höchste bisher erreichte Hydrierungsstufe am Perylen.

Vergleicht man die vorliegenden Befunde mit dem beim Naphthalin bekannten Material, so ist folgendes zu ersehen:

Das Naphthalin wird durch Amylalkohol und Natrium über eine Dihydrostufe in das Tetrahydronaphthalin verwandelt ⁶.

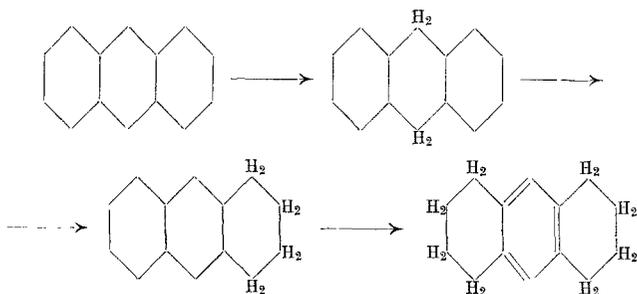


Dieser Reaktion scheint die Bildung des Oktahydroperylens vom Schmelzpunkt 119—121° (Schema II a) analog zu sein, denn auch dieses läßt sich, gleichwie das Tetrahydronaphthalin, durch naszierenden Wasserstoff nicht weiter hydrieren. Das Reaktionsschema II a wäre demnach durch folgende Formeln darzustellen:

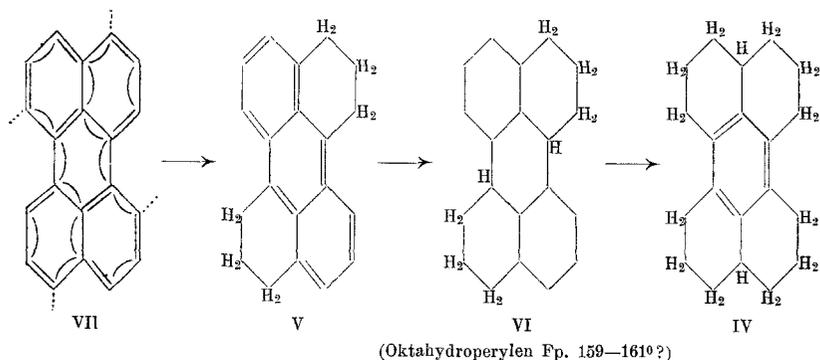
⁶ FR. STRAUS u. L. LOMMEL, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 232.

ROTH⁷ auf unsere Anregung hin ausgeführt hat. Das Ultraviolett-spektrum des Tetradekahydroperylens ist analog gebaut dem des Hexamethylbenzols, die molare Extinktion des letzteren ist aber wesentlich geringer als die des 14fach hydrierten Perylens.

Trifft die Formel IV für das Tetradekahydroperylen zu, dann ist aber wahrscheinlich, daß die katalytische Hydrierung des Perylens, der Hydrierung des Anthrazens⁸:



analog verläuft:



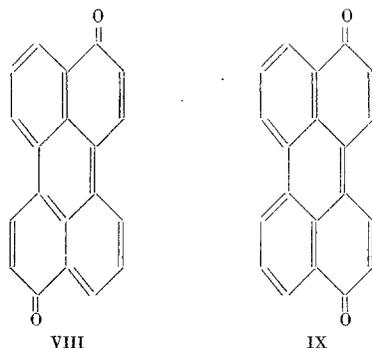
Auch die Reaktion nach Schema II b dürfte diesen Verlauf nehmen. Dem Hexahydroperylen würde entgegen einer früheren Annahme die Formel V entsprechen, die es als Anthrazenderivat erscheinen läßt. Das Oktahydroperylen (VI) ist als Derivat des 9,10-Dihydroanthrazens aufzufassen, seine weitere Hydrierung zum Tetradekahydroperylen entspricht der Bildung des Oktahydroanthrazens, als dessen Abkömmling das 14fach hydrierte Perylen auch gemäß Formel IV zu betrachten ist.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die katalytische Hydrierung des Perylens anscheinend analog der Anthrazenhydrierung verläuft. Bei der Einwirkung von naszierendem

⁷ Z. physikal. Chem. Abt. B, 15, 1931, Heft 1.

⁸ J. HOUBEN, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 51.

Wasserstoff (Amylalkohol und Natrium) auf Perylen vollziehen sich hingegen zwei Prozesse, von denen der eine (II b) ebenfalls durch die Formelreihe VII \rightarrow V \rightarrow VI \rightarrow IV zum Ausdruck gebracht werden kann, während der andere (Prozeß nach Schema II a) der Bildung des Tetrahydronaphthalins entspricht. Diesen beiden verschiedenen Arten der Wasserstoffaufnahme kann die Bildung des 3,9- und des 3,10-Chinons bei der Oxydation des Perylens verglichen werden.



Das erstgenannte Chinon (VIII) ist ein Anthrazenderivat, entspricht in seiner Struktur dem Hexahydroperylen (V), der Zwischenstufe auf dem Wege zum Tetradekahydroperylen. Das letztere (IX) ist analog gebaut dem α -Naphthochinon, seine Bildung findet in der Entstehung des Oktahydroperylens (III) eine Analogie. Die Anthrazennatur des Hexahydroperylens gibt sich auch in der Fluoreszenz der Kristalle dieser Verbindung wie auch in der Fluoreszenz ihrer Lösungen zu erkennen.

Aus dieser Erkenntnis folgt, daß unsere frühere Annahme: „Das chemische Verhalten des Perylens kann am besten durch die Formeln I bzw. II zum Ausdruck gebracht werden“ unzulänglich ist. Wir müssen ergänzend hinzufügen, daß wohl auch Formel VII in Betracht zu ziehen ist. Mit dieser Formel ist die Bildung des 3,9-Chinons (VIII) und die des Hexahydroperylens (V) vielleicht besser in Einklang zu bringen.

Wie bei anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen ergibt sich auch beim Perylen die Unmöglichkeit, das chemische Verhalten durch eine einzige Formel zum Ausdruck zu bringen. Dies dürfte unserer Meinung nach weniger in dem Umstand liegen, daß das Verhalten dieser Verbindung das Ausdrucksvermögen unserer Formeln übersteigt, wir glauben vielmehr, daß das Perylen in zwei Formen, entsprechend den Strukturbildern I und VII, vor-

liegt. Zu ähnlichen Schlüssen ist auch D. RĂDULESCU⁹ auf Grund spektrophotometrischer Untersuchung des Perylens gelangt. Dieser Forscher nimmt an, daß das Perylen in zwei „elektromeren“ Formen auftritt, die, wie er sagt, für ein sehr eigenartiges chemisches Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes sprechen. Da die beiden Formeln RĂDULESCU'S vom strukturechemischen Standpunkt aus nichts Neues beinhalten, scheint uns seine Andeutung, daß diese Formeln keineswegs im Widerspruch mit dem chemischen Verhalten dieses Stoffes stehen, überflüssig. Im Hinblick darauf, daß die Struktur des Perylens nach chemischen Methoden schon lange einwandfrei bestimmt ist, kann der von RĂDULESCU gewählte Untertitel: „Bestimmung der Struktur des Perylens“ zu Mißverständnissen Anlaß geben.

Die Formeln I und VII geben die beiden Grenzzustände wieder, in denen das Perylen auftreten kann. Je nach der Spezifität einwirkender Reagenzien werden die eine oder die andere Form oder beide zur Reaktion gelangen. Die Natur der entstehenden Reaktionsprodukte ist von diesen Umständen abhängig.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des Perylens mit Amylalkohol und Natrium.

5 g gepulvertes Perylen werden in 250 cm³ Amylalkohol in einem Erlenmeyer-Kolben mit Glasschliffsteigrohr zum Sieden erhitzt. Die Suspension zeigt schwach violette Fluoreszenz. In diese Suspension werden nun durch das Steigrohr nach und nach, immer kurz vor dem Verbrauch des früheren Stückes, Natriumstücke ($\frac{1}{2}$ —1 g) eingetragen. Nach ein bis zwei Stunden ist die Farbe der Flüssigkeit tief dunkel teefarben mit grüner Fluoreszenz. Allmählich wird die Lösung hellgelb, die Fluoreszenz über Blaugrün blaugrau. Nach siebenstündiger Reduktionsdauer ist die Lösung fast farblos und ohne die geringste Fluoreszenz. Der Natriumverbrauch ist je nach der Größe der eingetragenen Natriumstücke verschieden und beträgt zirka 18 g. Da am Schlusse der Reaktion die Wasserstoffentwicklung stark nachläßt, wird durch zeitweises Schütteln eine Zerteilung des Natriums hervorgerufen und damit eine stärkere Wasserstoffentwicklung. Gegen Schluß der Reaktion beginnt sich öfters an den Natriumkugeln

⁹ D. RĂDULESCU u. MITARBEITER, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 2240.

Amylat auszuschleiden. Es ist nun von Vorteil, rasch noch 50 cm^3 Amylalkohol zuzufügen, da sich sonst um das Natrium eine schützende Schicht von Natriumamylat legt. Auch treten durch sich am Boden ausscheidendes Amylat leicht Überhitzungen ein. Nun gießt man die Lösung (schon bei der hiebei eintretenden Abkühlung tritt Dunkelfärbung ein) heiß in 1 l 50%igen Alkohol, verdünnt dann mit Wasser, bis eine Ausscheidung des Reduktionsproduktes erfolgt. Sollte beim Verdünnen mit Wasser eine Trennung in eine amylnalkoholische und eine wässrige Schichte eintreten, bevor sich das Reduktionsprodukt ausscheidet, wird durch Alkoholzugabe wieder eine homogene Phase hergestellt. Um den Körper auszuschleiden, versetzt man neuerlich mit Wasser. Die Flüssigkeitsmenge beträgt 3—4 l. Man nutschet nun ab und, da nach kurzer Zeit die Flüssigkeit sehr langsam filtrierte, säuert man zur Beschleunigung auf der Nutsche an. Das zum Teil kristalline Reduktionsprodukt ist weiß bis gelb gefärbt. Es wird im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Ist das Rohprodukt stark braungelb gefärbt, wird nochmals in 80 cm^3 Amylalkohol mit Natrium reduziert. Das Produkt geht braun in Lösung, nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit farblos. Man fällt nun wieder mit Alkohol und Wasser, filtrierte und reibt das Rohprodukt mit 100 cm^3 50%igem Alkohol an und filtrierte wieder. Das getrocknete Produkt soll reinweiß und flockig sein. Anhaftender Amylalkohol verschmiert das Produkt. Zur Reinigung löst man es in $50\text{—}80\text{ cm}^3$ Äther, dabei bleibt ein aus Karbonat bestehender Teil ungelöst, filtrierte, versetzt den Äther mit einigen Kubikzentimetern Alkohol und läßt dann die ätherische Lösung bei Zimmertemperatur langsam eindunsten. Zuerst scheiden sich am Flüssigkeitsrand Nadeln und Blättchen aus. Durch leichtes Schwenken werden diese Kristalle wieder in Lösung gebracht. Bei weiterem Eindunsten beginnt Tetradekahydroperylene ziemlich einheitlich in rhomboederartigen Kristallen auszukristallisieren. Beginnen bei weiterem Eindunsten neben den rhomboederartigen Kristallen auch Nadeln auszukristallisieren, die durch Schwenken nicht mehr in Lösung gehen, gießt man den Äther ab. Durch öfteres Umkristallisieren der Rhomboeder aus Äther-Alkohol erhält man das Tetradekahydroperylene in vollkommen farblosen, durchsichtigen Kristallen vom Fp. $175\text{—}177^\circ$ (unkorr.). Die Kristalle trüben sich ab 170° . Aus dem abgegossenen Äther kristallisiert das Oktahydroprodukt in farblosen Nadeln aus, gleichzeitig aber auch noch etwas Tetradekahydroperylene. Durch öfteres fraktioniertes Lösen

und fraktioniertes Kristallisieren, am besten unterstützt durch mechanisches Auslesen, erhält man reines Oktahydroperylen vom Fp. 119—121°.

Das Oktahydroperylen und das Tetradekahydroperylen sind in heißem Alkohol, Eisessig und Xylol leicht löslich. Die Verbindungen können aus verdünntem Alkohol und verdünntem Eisessig umkristallisiert werden. In konz. Schwefelsäure löst sich das Oktahydroperylen schwer, die Lösungsfarbe ist schwach grüngelb mit roter Fluoreszenz, bei starkem Erwärmen braun mit grünblauer Fluoreszenz. Die Kristalle des Tetradekahydroperylens färben sich in konz. Schwefelsäure sofort rot und gehen orange-gelb in Lösung. Beim Erwärmen nimmt die Lösung eine mehr braune Farbe an und zeigt eine schwach grüne Fluoreszenz.

Analysen des Oktahydroperylens vom Fp. 119—121° (unkorr.):

3·941 mg	Substanz	gaben	13·33 mg	CO ₂	und	2·73 mg	H ₂ O
4·344 mg	„	„	14·69 mg	CO ₂	„	3·06 mg	H ₂ O
4·093 mg	„	„	13·89 mg	CO ₂	„	2·83 mg	H ₂ O.
	C ₂₀ H ₂₀ .	Ber.	C 92·25,	H 7·75 %.			
		Gef.	C 92·24,	H 7·75 %.			
			C 92·23,	H 7·88 %.			
			C 92·38,	H 7·72 %.			

Analysen des Tetradekahydroperylens vom Fp. 175—177° (unkorr.):

4·168 mg	Substanz	gaben	13·79 mg	CO ₂	und	3·60 mg	H ₂ O
3·998 mg	„	„	13·19 mg	CO ₂	„	3·50 mg	H ₂ O
4·162 mg	„	„	13·78 mg	CO ₂	„	3·67 mg	H ₂ O
3·976 mg	„	„	13·15 mg	CO ₂	„	3·45 mg	H ₂ O
4·208 mg	„	„	13·93 mg	CO ₂	„	3·67 mg	H ₂ O
4·062 mg	„	„	13·445 mg	CO ₂	„	3·49 mg	H ₂ O.
	C ₂₀ H ₂₆ .	Ber.	C 90·15,	H 9·85 %.			
		Gef.	C 90·23,	H 9·67 %.			
			C 89·98,	H 9·80 %.			
			C 90·30,	H 9·87 %.			
			C 90·20,	H 9·71 %.			
			C 90·28,	H 9·76 %.			
			C 90·27,	H 9·62 %.			

Das Oktahydroperylen läßt sich in siedendem Amylalkohol mit Natrium nicht weiter hydrieren. 0·5 g Oktahydroverbindung wurden in 90 cm³ Amylalkohol gelöst und in die siedende farblose Lösung Natrium eingetragen und mehrere Stunden hindurch reduziert. Beim Eingießen in ein Alkohol-Wasser-Gemisch fällt das Oktahydroprodukt in Nadeln aus. Das Produkt wurde aus Äther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt 119 bis 121° zeigt, daß eine Veränderung nicht eingetreten ist.

Reduktion des Hexahydroperylens mit Amylalkohol und Natrium zu Tetradekahydroperylen.

0·3 g Hexahydroperylen wurden in 50 cm³ Amylalkohol gelöst und in die gelbe, schwach blau fluoreszierende Lösung Natrium stückweise eingetragen. Schon nach kurzer Zeit wird die siedende Lösung farblos. Nach dreistündiger Reduktionsdauer wird mit Alkohol und Wasser verdünnt, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und nach dem Filtrieren und Trocknen aus Äther umkristallisiert. Man erhält ein nicht ganz reines Tetradekahydroperylen.

4·055 mg Substanz gaben 13·47 mg CO₂ und 3·47 mg H₂O.

C₂₀H₂₆. Ber. C 90·15, H 9·85%.

Gef. C 90·60, H 9·58%.

Dehydrierung des Oktahydro- und des Tetradekahydroperylens zu Perylen.

Eine kleine Menge Oktahydroperylen wurde in einem Proberöhrchen mit Kupferoxyd überschichtet und langsam erwärmt. Bei Verflüssigung der Substanz tritt plötzlich Dehydrierung ein, und es entweicht stoßweise ein gelber Rauch, der sich zum Teil in dem Proberöhr niederschlägt. Der untere Teil der Proberöhre mit dem Kupferoxyd wird abgesprengt und das gelbe Kondensat in heißem Toluol gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung kristallisiert Perylen aus, das durch die Lösungsfarbe in konzentrierte Schwefelsäure und durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde. Analog verlief der Versuch mit dem Tetradekahydroperylen, auch hier wurde Perylen erhalten.

Reduktion des Oktahydroperylens (Fp. 119 bis 121° C) mit Palladiumkohle.

1 g Palladiumkohle, dargestellt nach den Angaben von A. ZINKE und N. SCHNIDERSCHITSCH⁴ wurde in 50 cm³ Eisessig suspendiert, in der Schüttelente bei 250—260 mm Hg Überdruck und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff gesättigt und dann eine Lösung von 0·2 g Oktahydroperylen in 50 cm³ Eisessig hinzugefügt. Nach mehrtägigem Schütteln unter Überdruck war keine Wasserstoffaufnahme mehr zu bemerken. Man filtriert vom Katalysator und fällt aus der Eisessiglösung mit

Wasser das weiße Reaktionsprodukt aus. Nach dem Trocknen wurde der Körper aus Äther umkristallisiert und Kristalle mit den Eigenschaften des Tetradekahydroperylens erhalten.

Darstellung des Tetradekahydroperylens
durch katalytische Hydrierung des Perylens.

(Bearbeitet von N. SCHNIDERSCHITSCH.)

3 g feinst gepulvertes Perylen wurden in 300 cm^3 Eisessig mit 6 g mit Wasserstoff gesättigter Palladiumkohle⁴ bei einem Überdruck von ungefähr 300 mm Quecksilber während 130 Stunden in der Schüttelente mit Wasserstoff behandelt. Nach zwanzigstündigem Schütteln tritt eine sehr deutliche Verzögerung in der Wasserstoffaufnahme ein. Die weitere Absorption von Wasserstoff erfolgt nur allmählich. Nach hundertdreißigstündigem Schütteln wurde abgesaugt, die Kohle mit Eisessig ausgekocht, die Lösungen vereinigt und mit Wasser gefällt. Der ausgeschiedene weiße Körper wurde zunächst abwechselnd aus verdünntem Alkohol und verdünntem Azeton und dann auf die früher beschriebene Art aus Äther-Alkohol umkristallisiert. Man erhält Kristalle einer Verbindung, die mit dem früher beschriebenen Tetradekahydroperylen identisch ist.

3·897 mg Substanz gaben 12·85 mg CO_2 und 3·54 mg H_2O

4·098 mg „ „ „ 13·57 mg CO_2 „ 3·69 mg H_2O .

Ber. für $C_{20}H_{26}$: C 90·15, H 9·85%.

Gef.: C 89·93, 90·31, H 10·16, 10·12%.

Die Mikroanalysen wurden im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium durch Herrn Dr. FRITZ STIMLER ausgeführt.

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe, die uns diese Untersuchungen durch Bewilligung eines Kredites ermöglichte, sagen wir unseren ergebensten Dank.

Der Vorstand des Mineralogischen Institutes der Universität Graz, Herr Prof. Dr. FRANZ ANGEL, hatte die Freundlichkeit, das Oktahydroperylen (Fp. 119—121°) und das Tetradekahydroperylen kristallographisch zu untersuchen. Er teilt folgendes mit:

Kristalle des vierzehnfach hydrierten
Perylens.

Die stets sehr einfach begrenzten Kriställchen leiden so sehr unter Kanten- und Flächenrundungen, daß kristallographische

Daten derzeit noch unvollständig und etwas wenig genau gegeben werden können. Indes dürften sie zur Identifikation ausreichen.

$D = 1.157$, 19.5° C, Thouletlösung, Mohr-Westphal-Waage.

Optik: Lichtbrechung mittel, Doppelbrechung hoch, zweiachsig positiv mit kleinem Achsenwinkel, Auslöschung $a : c = 10^\circ 30'$ auf (110). Die stumpfe Bisektrix a tritt auf $c = (001)$ steil aus. Die Achsenebene steht normal zu einer Symmetrieebene. Die Kriställchen sind farblos durchsichtig und schwach violett fluoreszierend. Der Optik nach muß diese Kristallart monoklin sein. (Vgl. Fig. 3.)

Morphologie: Die Kristalle ähneln Rhomboedern oder verzerrten Rhomboedern. (Vgl. Fig. 1 und 2.) Sie gaben verhältnismäßig gute Meßergebnisse bei Kantenlängen von 1—3 mm. Größere Kristalle waren zur Messung wegen Kanten- und Flächenrundung wenig geeignet. Anbei die Winkel, welche an zwei guten Individuen beobachtet wurden:

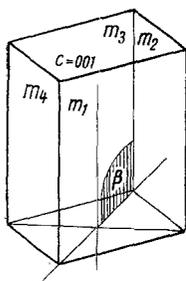


Fig. 1.

I.	II.
$m_1 m_2 = m_2 m_4 = 93^\circ 44'$	$94^\circ 37'$
$m_2 m_3 = m_4 m_1 = 86^\circ 16'$	$85^\circ 23'$
$m_4 c = m_1 c = 71^\circ 55'$	$72^\circ 30'$
$m_2 c = m_3 c = 108^\circ 05'$	$107^\circ 30'$

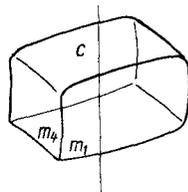


Fig. 2.

Demnach ergab sich folgende Aufstellung: $m = 110$, $c = 001$. Aus der stereographischen Projektion kann man daher berechnen:

$$\beta = 115^\circ 48' \quad a : b : c = 1.0406 : 1 : \dots$$

Der Achsenabschnitt c ist natürlich unter diesen Umständen noch nicht feststellbar. Als Berechnungsgrundlage dienten die Werte von I. Die Kristallart ist also auch der Morphologie nach monoklin, es fehlen Anzeichen von Teilflächigkeit, also monoklin holoedrisch.

Kristalle des achtfach hydrierten Perylens.

Die im frischen Zustand wasserklaren, farblosen Kristalle, die schwach violett fluoreszieren, wuchsen meist in radialstrahlig gebauten Aggregaten. Die einzelnen Kriställchen waren stets nadelförmig, höchst einfach begrenzt und optisch ganz gut zu beurteilen. Im direkten Sonnenlicht und im starken Beobachtungslicht wurden sie aber nach kurzer Zeit trüb und erhielten blaue Flecken.

$D = 1.215$, 19.5°C , gemessen in verdünnter Thouletlösung mittels Mohr-Westphal-Waage.

Optik: Lichtbrechung mittel, Doppelbrechung hoch, optisch zweiachsig, Achsenebene quer zur Nadelachse X (vgl. Fig. 4) posi-

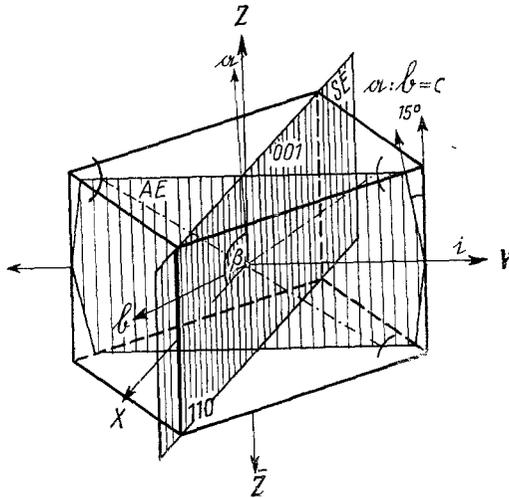


Fig. 3.

tiv doppelbrechend mit sehr kleinem Achsenwinkel um i . Achsenaustritte auf den Prismen m . Die ganze Zone der Prismen $\parallel X$ löscht gerade aus. Diese Optik verweist die Kristallart in das rhombische System, mit dem monoklinen wäre sie unverträglich.

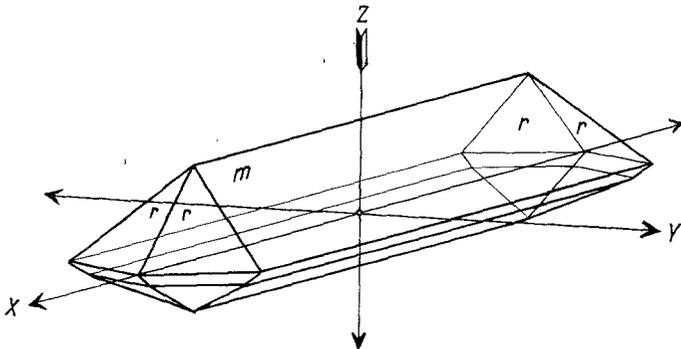


Fig. 4.

Morphologie: Interessanterweise gestattet die rein äußerliche Formgebung sowohl eine monokline als auch eine rhombische Aufstellung. Im Interesse einer künftigen Identifizierung an Hand der Kristallmessungen werden beide Möglichkeiten hier

wiedergegeben. Dies ist insbesondere deshalb angezeigt, weil die Kristalltracht zunächst zu einer monoklinen Aufstellung verleitet (siehe Fig. 5).

Die Winkelmessungen verliefen wie folgt:

$$m_1 m_4 = 67^\circ 6', m_1 m_1' = 2^\circ 13', m_1' m_4' = 62^\circ 26', m_1 m_2' = 117^\circ 29', m_2' m_3' = 57^\circ 56'$$

$$r_1 r_2 = 75^\circ 31', m_4 r_1 = 93^\circ 53', m_1 r_2 = 93^\circ 52'.$$

Hieraus erhält man, ausgehend vom $m = (110)$ und $r = (011)$ folgende kristallographische Konstanten:

$$\beta = 114^\circ 8' 10'' \quad a : b : c = 0.6810 : 1 : 0.8490.$$

Aus der stereographischen Projektion kann man fernerhin folgende Werte berechnen:

$$r b = 52^\circ 13', r c = 37^\circ 47', c m = 69^\circ 33' 20'', r a = 71^\circ 8' 45'', r_1 m = 54^\circ 02'$$

$$r m_1' = 52^\circ 34', m b = 58^\circ 41', a = 100, b = 010, c = 001.$$

Die Art der rhombischen Aufstellung, die der Optik entspricht, basiert auf der Annahme von $m = (011)$ und $r = (221)$, wobei also die Grundpyramide erst zu berechnen ist (vgl. Fig. 4).

Man arbeitet dann mit folgenden Winkeln:

$$r b = 52^\circ 13', r a = 43^\circ 51' 20'', r c = 71^\circ 8' 45'', m_1 m_4 = 67^\circ 04'.$$

$$a : b : c = 0.8495 : 1 : 0.9443.$$

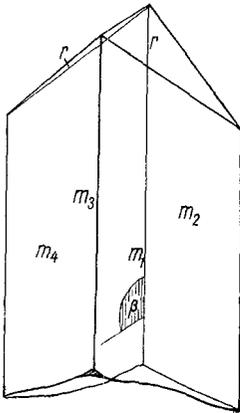


Fig. 5.

Hieraus folgt eine hypotetragonale Annäherung.

Das Interessantere ist aber der Umstand, daß nunmehr die Formgebung einen deutlich hemimorphen Charakter aufweist, wie er in der nur wenig idealisierten Fig. 4 gut bemerkbar wird. Während nämlich die Vorderseite dominierend mit $m = (011)$ in Erscheinung tritt, fehlt das entsprechende Flächenpaar auf der Gegenseite, und an seiner Stelle kommt das Flächenpaar $m' = 056$ und $r' = 056$ zum Vorschein. Ferner werden die obenauf gut entwickelten Pyramiden r auf der Unterseite ersetzt durch

starke Rundungen in der betreffenden Pyramidenzone, so daß dort eine Messung unmöglich wird, aber die Steilheit weist doch auf eine Lage, die r nicht entspricht.

Mehr kann einstweilen nicht ausgesagt werden.