

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(41. Mitteilung)

Über die Stellung der Substituenten im Dinitroperylen

Von

KONRAD FUNKE und GREGOR PRINZ YPSILANTI

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1934)

Durch Oxydationsversuche am Dinitro- bzw. Diamino-perylen konnte bisher nur ein indirekter Beweis für die 3, 10-Stellung der betreffenden Substituenten geliefert werden¹. Es war nun die Aufgabe gestellt, Abbauprodukte zu fassen, in denen die beiden Substituenten erhalten geblieben sind, um hiemit einen direkten Beweis über deren Stellung zu erbringen. Zu diesem Zwecke wurden nun Oxydationsversuche am durch Benzoylierung geschützten Diamino-perylen durchgeführt. Es wurden dabei die Versuchsbedingungen anfänglich in gleicher Weise gewählt wie bei der Oxydation des Dinitro-perylens. Aus dem Dinitro-perylen entstehen so ein 10-Nitro-3, 9-Chinon und eine 2-Nitro-anthrachinon-dikarbonsäure. Oxydiert man aber das ungeschützte Amin, so erhält man das beschriebene Chinonimin¹.

Wenn nun die Aminogruppen geschützt sind, war zu erwarten, daß die Oxydation in den 4, 9-Stellungen angreifen würde. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Es wurde also N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen (I) mit 10%iger Chromsäure gekocht und dabei ein Produkt erhalten, das sich in der Hauptmenge in Lauge löst, während der laugenunlösliche Anteil verküppbar ist. Es schien sich um eine Abbausäure und ein Chinon zu handeln. Der laugenlösliche Körper wurde durch Umfällen und mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt, wonach er in prächtig rotbraunen Nadelbüscheln erhalten wurde. Der durch die Analyse festgestellte Stickstoffgehalt deutet darauf hin, daß die geschützten Aminogruppen im Molekül erhalten geblieben sind. Das kann nur der Fall sein, wenn die beiden Substituenten sich in 3, 10-Stellung befinden und daher

¹ K. FUNKE. *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 13, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 775, dort auch nähere Literaturangabe.

eine Benzanthron-dikarbonsäure entsteht. Die Analysenresultate stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten einer Benz-1-benzoylamino-6-benzoylamino-1, 9-benzanthron-2-Dikarbonsäure-5, 10 (II).

ZINKE² und WENGER haben beim Abbau des Perylens die unsubstituierte Benzanthron-dikarbonsäure erhalten, aber in Form ihres Anhydrids. Daß im vorliegenden Fall die freie Dikarbonsäure entsteht, muß auf den Einfluß der Aminogruppen zurückgeführt werden. Den Beweis, daß es sich wirklich um diese Säure handelt, sollte nun eine Zinkstaubdestillation erbringen. Es entstand tatsächlich Benzanthren (III), allerdings nur in sehr geringer Ausbeute. Dieser Kohlenwasserstoff konnte durch seine charakteristische rote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure und die braunrote Fluoreszenz dieser Lösung erkannt werden. Überdies gelang auch die Oxydation des Benzanthrens mit einer 5%igen Eisessig-Chromsäure-Lösung zu Benzanthron. Auch dieses konnte durch seine leuchtend orangerote, olivgrün fluoreszierende Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure identifiziert werden.

Nun wurde an die Aufklärung des nebenbei in kleiner Ausbeute isolierten, in Lauge unlöslichen Körpers geschritten. Da er nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde er verküpt, wobei er mit tiefvioletter Farbe in Lösung geht, und in der Küpe benzoyliert. Man erhält so ein rotbraunes Benzoat, welches durch oftmaliges Umkristallisieren analysenrein erhalten wurde. Später gelang es jedoch, auch das Chinon selbst in Nitrobenzol dadurch zum kristallisieren zu bringen, daß man das Rohprodukt vorher aus konzentrierter Schwefelsäure umfällt. Die Analysenresultate deuten darauf hin, daß auch hier die geschützten Aminogruppen erhalten bleiben und sich bei der Oxydation ein Derivat des 4, 9-Chinons (IV) bildet. Dieses muß wohl ein Zwischenprodukt auf dem Wege zur Benzanthron-dikarbonsäure darstellen. Es zeigt sich aber, daß es, einmal isoliert, nicht mehr mit 10%iger Chromsäure weiter abgebaut werden kann. Dies gelingt erst mit Schwefelsäure und Braunstein und auch dann nur in sehr geringer Ausbeute. Es wurden weitere Versuche angestellt, um dieses Chinon in besserer Ausbeute zu erhalten, da bei der Chromsäureoxydation größtenteils ein vollständiger Abbau eintritt. Als Oxydationsmittel wurde Salpetersäure verschiedener Dichte angewandt. Beim

² A. ZINKE und R. WENGER, *Monatsh. Chem.* 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413.

Kochen des N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen mit verdünnter Salpetersäure ($d = 1.1$) bildet sich in fast quantitativer Ausbeute das auch mit Chromsäure erhaltene N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen-4, 9-chinon. Es wurde durch die Lösungsfarbe in Schwefelsäure und Nitrobenzol und mit Hilfe des Benzoats (V) identifiziert.

Arbeitet man mit konzentrierter Salpetersäure und Eisessig oder konzentrierter Salpetersäure allein, so erhält man zwei neue, voneinander verschiedene Substanzen. Ein Abbau tritt hier nicht ein, denn diese beiden neuen Körper sind in Lauge unlöslich, jedoch verküppbar. Was für eine Reaktion war neben der Oxydation vor sich gegangen? Es bestehen folgende Möglichkeiten: Es kann unter Beteiligung der Benzoyle ein Ringschluß entstehen, es kann Nitrierung eintreten, oder beides zugleich. Gegen den Ringschluß spricht die relativ leichte Löslichkeit der neuen Verbindung in Nitrobenzol. Denn für ein so hoch kondensiertes System ist zu erwarten, daß die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln außerordentlich gering ist. Diese Annahme konnte durch einen weiteren Versuch erhärtet werden. Oxydiert man nämlich das N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen in nitrobenzolischer Lösung mit Bleidioxid, so scheidet sich ein brauner Körper aus, der in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Diese Unlöslichkeit kann nur durch Ringbildung gedeutet werden, sie bedingt auch, daß eine Reinigung und weitere Bearbeitung dieses Produktes unmöglich ist. Es kommt also für die oben beschriebene Substanz nur mehr eine Nitrierung in Frage. Daß dem so ist, zeigen die Analysenresultate mit erhöhtem Stickstoffgehalt. Auch lassen sich diese Nitroderivate zu den entsprechenden Aminoverbindungen in der Küpe reduzieren. Und zwar zeigt sich, daß beim Arbeiten mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Eisessig *eine* Nitrogruppe eintritt, mit konzentrierter Salpetersäure allein *zwei*. Die Reindarstellung dieser beiden Nitrokörper gelingt jedoch nicht auf diesem Wege, weil ständig Mischprodukte entstehen. Sie gelingt für das Mononitroderivat, wenn man das zuerst isolierte Chinon mit Salpetersäure und Eisessig am Wasserbade behandelt. Für das Dinitroderivat durch Kochen des Mononitroderivates mit konzentrierter Salpetersäure. Die aus den Nitroverbindungen hergestellten entsprechenden Amine konnten in reiner Form als schön kristallisierende Substanzen erhalten und durch Benzoylierung charakterisiert werden.

Das N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen-4, 9-chinon färbt

Baumwolle in schmutzig grünbraunen Tönen an. Der Eintritt der Aminogruppen ruft eine Farbveränderung zu einem satten Braun hervor.

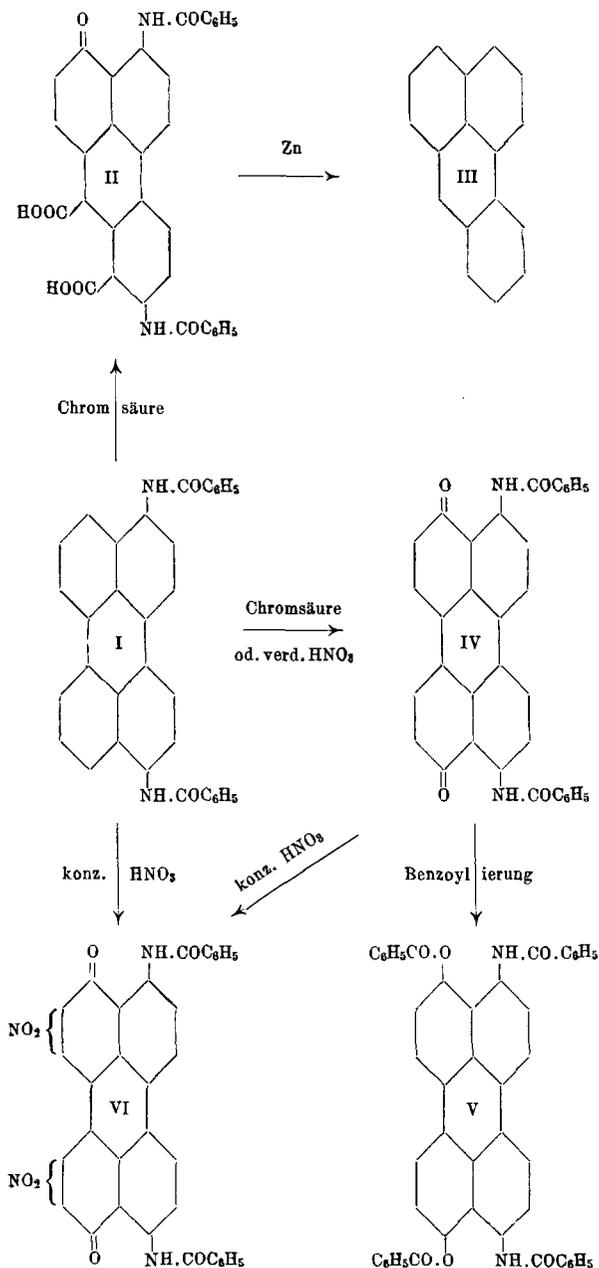
Einige orientierende Versuche mit dem 3, 10-Di-N, N'-*p*-chlorbenzoyl-diamino-perylen zeigten, daß sich dieses mit Chromsäure nicht abbauen läßt. Die Ursache, daß dieser Abbau nicht gelingt, dürfte in der Schwerlöslichkeit des Ausgangskörpers zu suchen sein. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure tritt auch keine Reaktion ein. Ein Oxydationsprodukt erhält man erst, wenn man das 3, 10-Di-N, N'-*p*-chlorbenzoyl-diamino-perylen eine halbe Stunde mit der hundertfachen Menge Salpetersäure ($d = 1.32$) kocht. Es zeigt sich aber dann, daß sogleich das Mononitro-di-N, N'-*p*-chlorbenzoyl-3, 10-diamino-perylen-4, 9-chinon entsteht. Der analoge Dinitro- bzw. Diaminokörper entsteht wie beim N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.4$).

Ein Versuch durch Verseifung der Benzoylreste mit konzentrierter Schwefelsäure vom N, N'-Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen-4, 9-chinon zu einem Chinondiamin zu gelangen, mißlang. Durch die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure traten anscheinend Sulfogruppen in das N, N'-Dibenzoyl-3, 10-perylen-4, 9-chinon ein, denn die entstandene Verbindung ist in Alkalien leicht mit brauner Farbe löslich. Die so erhaltene Sulfosäure konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden; es unterblieb daher deren nähere Untersuchung.

Ebensowenig gelang ein Versuch, das Diamin mit Dimethylsulfat zu methylieren. Es wurde zwar ein vom Ausgangsmaterial verschiedenes Reaktionsprodukt erhalten, doch konnte dieses ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die gestellte Aufgabe gelöst worden ist, nämlich den endgültigen Beweis für die Stellung der Substituenten in Dinitroperylen zu erbringen. Der Abbau des Perylens kann nämlich nach ZINKE³ und WENGER³ nach zwei Richtungen verlaufen: 1. über ein 3, 9-Chinon zu einer Anthrachinon-dikarbonsäure; 2. über ein 3, 10-Chinon zu einer Benzanthron-dikarbonsäure. Dabei werden in den beiden Fällen verschiedene Benzolkerne aufoxydiert. Ist nun das Perylen substituiert, so wird sich beim Abbau ein Rückschluß auf die

³ A. ZINKE und R. WENGER, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 52; 56, 1930, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 650; 139, 1930, S. 413.



Stellung der Substituenten ziehen lassen, je nachdem, ob die Substituenten im Molekül erhalten bleiben oder nicht. Im Falle der Oxydation des Dinitro-perylens entstand ein 3,9-Chinon und nur eine Nitrogruppe blieb erhalten; wenn das durch Azylierung ge-

schützte, daraus hergestellte Diaminoperylen oxydiert wird, so bildet sich das hier beschriebene Diamino-3,10-chinon und beide Dibenzoylaminogruppen bleiben im Molekül bestehen. Auch in der daraus gewonnenen Benzanthron-dikarbonsäure sind diese beiden Benzoylaminogruppen bestehen geblieben; dies ist nur möglich, wenn sie sich in der 3,10-Stellung befinden. Das durch Nitrierung entstehende Dinitro-perylen ist also endgültig als ein 3,10-Derivat erkannt worden. Der Beweis ist für die Perylenchemie deshalb von einiger Bedeutung, weil hier der bisher einzig beobachtete Fall vorliegt, wo die Substitution anscheinend ausschließlich in 3,10-Stellung vor sich geht.

Experimenteller Teil.

N, N' - Dibenzoyl - 3, 10 - diamino - perylen (I).

5 g Diaminoperylen-Rohprodukt werden in einem Gemisch von 250 cm³ Nitrobenzol und 250 cm³ Xylol zum Sieden erhitzt. Es wird filtriert und der nochmals aufgekochten heißen Lösung 10 cm³ Benzoylchlorid zugefügt. Das so erhaltene Produkt besitzt den für die weiteren Umsetzungen nötigen Reinheitsgrad.

Benz-1-benzoylamino-6-benzoylamino-1,9-benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10 (II).

1 g Dibenzoyl-diamino-perylen wird mit der 10fachen Menge Chromsäure und der 100fachen Menge Wasser 3½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der dunkle, rotbraune Reaktionskörper abgenutscht und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt zirka 0.65 g. Diese werden nun während einer Stunde mit 50 cm³ 4%iger Natronlauge auf dem Wasserbade behandelt. Hierauf wird von dem Rückstand abgenutscht. Das Filtrat, welches tiefrotbraun gefärbt ist und grün fluoresziert, wird mit Salzsäure angesäuert, die entstandene Ausfällung absitzen gelassen und abgenutscht. Die nun erhaltenen 0.26 g werden zur Reinigung mehrmals aus der 50fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert. Anfangs erhält man keine schön ausgebildeten Kristalle, sondern mehr kugelförmige Aggregate. Es erwies sich daher von Vorteil, die Säure vor dem Umkristallisieren nochmals aus Lauge umzufällen, worauf dann sehr schöne Nadelbüschel erhalten werden. Aus Anilin kristallisiert die Säure in Prismen. In Schwefelsäure löst sie sich mit rotbrauner Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz. Die Lösungsfarbe in Lauge ist hellbraun, die Farbe der Küpe gelb.

4·137 mg Substanz gaben 10·83 mg CO₂ und 1·31 mg H₂O

7·063 mg „ „ verbrauchten 2·72 cm³ n/100 HCl.

Ber. für C₃₃H₂₀O₇N₂: C 71·22, H 3·62, N 5·04%.

Gef.: C 71·39, H 3·54, N 5·46%.

Die gleiche Säure wurde auch durch Behandlung von 0·5 g Chinon IV mit 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 3 g Braunstein erhalten. Man nimmt die Oxydation so vor, daß man das Chinon in der vorgeschriebenen Menge Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade löst und in die heiße Lösung innerhalb einer Stunde den Braunstein nach und nach einträgt. Die violette Lösungsfarbe geht hiebei in eine rotbraune Farbe über. Das Reaktionsprodukt wird in die sechsfache Menge Wasser eingegossen, abgenutscht und mit 150 cm³ 4%iger Natronlauge eine Stunde am Wasserbade behandelt. Hierauf wird filtriert, mit Salzsäure in der Hitze gefällt und nochmals abgesaugt. Der Rückstand wird wiederum in Natronlauge gelöst. Vom Braunstein wird abfiltriert und das braune Filtrat angesäuert. Die Ausbeuten an Säure sind äußerst gering.

Zinkstaubdestillation der Benz-1-benzoylamino-6-benzoylamino-1,9-benzanthron-2-dikarbonsäure-5,10.

2 g der Säure werden mit der 20 fachen Menge Zinkstaub innig vermengt und wie üblich der Destillation unterworfen. Das hellgelb gefärbte Sublimat wird nach Entfernung des Zinkstaubes mit siedendem Alkohol herausgelöst. Aus der gelben, grün fluoreszierenden, alkoholischen Lösung wird das Benzanthren mit Wasser gefällt, indem man bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Der rötlichgelbe Niederschlag, welcher in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, rotbraun fluoreszierender Farbe löslich ist, wird in heißem Eisessig gelöst. Diese Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann vorsichtig mit einer 5%igen Eisessig-Chromsäurelösung versetzt. Die nun erhaltenen braunen Flocken, aus Alkohol umkristallisiert, zeigen die dem Benzanthren eigene leuchtend orangerote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die Ausbeute an diesem Körper ist äußerst gering.

N, N' - Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen-4, 9-chinon (IV).

Der durch Behandlung des Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylens mit Chromsäure erhaltene Körper hinterläßt beim Lösen in Natronlauge einen schwarzen Rückstand, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst. Seine Küpe ist permanganatrot gefärbt. Von 1 g Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen erhält man neben zirka 0·65 g Abbausäure zirka 0·22 g Chinon. Zur Reinigung wird es verküpt und aus der Küpe ausgeblasen. Da der

Körper dann noch immer nicht aus Nitrobenzol kristallisiert, wird er in zirka 30 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbade gelöst, erkalten gelassen und in Wasser eingegossen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus der mehr als 100fachen Menge Nitrobenzol, in dem es mit rotbrauner Farbe löslich ist, wird das Chinon in schönen braunen Nadeln erhalten. Die Ausfärbung auf Baumwolle ist schmutzig braungrün.

Zu besseren Ausbeuten und auf kürzerem Wege gelangt man zum Chinon durch einstündiges Kochen des Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylens mit verdünnter Salpetersäure ($d = 1.1$) am Rückflußkühler. Das gelbbraune Produkt wird nach wenigen Minuten dunkler und schließlich schwarz. Ausgehend von 1 g Dibenzoyl-3, 10-diamino-perylen erhält man auf diese Weise 1 g Chinon. Zur Reinigung wird wieder verköpft und derselbe Weg wie oben eingeschlagen.

4.127 mg Substanz gaben 11.81 mg CO_2 und 1.62 mg H_2O

5.776 mg „ „ verbrauchten 2.71 cm^3 n/100 HCl.

Ber. für $C_{34}H_{20}O_4N_2$: O 78.44, H 3.88, N 5.8%.

Gef.: C 78.05, H 4.39, N 6.11%.

N, N' - Dibenzoyl - 3, 10 - diamino - perylen -
4, 9 - hydrochinon - dibenzoat (V).

0.4 g Chinon werden mit 120 cm^3 4%iger Natronlauge und 1.6 g Natronhydrosulfit auf dem Wasserbade verköpft, die Küpe abgekühlt und auf die übliche Weise benzoiliert. Beim Schütteln fällt das Benzoat sofort in braunen Flocken aus. Der hellbraune Körper, der in Nitrobenzol leicht löslich ist und in hellgelben Nadeln kristallisiert, muß, um analysenrein erhalten zu werden, sehr oft umkristallisiert werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe. Diese geht beim Stehen in blau, dann blauviolett über und wird beim Erwärmen schließlich rot. Das Benzoat besitzt keinen Schmelzpunkt.

4.201 mg Substanz gaben 12.18 mg CO_2 und 1.80 mg H_2O .

4.040 mg „ „ verbrauchten 1.31 cm^3 n/100 HCl.

Ber. für $C_{46}H_{30}O_6N_2$: C 78.88, H 4.14, N 3.84%.

Gef.: C 79.07, H 4.80, N 4.54%.

N, N' - Dibenzoyl - 3, 10 - diamino - ? - mononitro -
perylen - 4, 9 - chinon.

0.5 g Dibenzoyl-diamino-perylen werden mit 25 cm^3 Eisessig und derselben Menge konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.4$) eine Stunde am Wasserbade behandelt. Beim Zusatz dieses Gemisches geht der Körper mit tiefvioletter Farbe in Lösung, um nach kurzer

Zeit braun, teilweise kristallisiert auszufallen. Auf diese Weise erhält man 0.55 g des Nitrokörpers, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst. Beim Erwärmen wird diese Lösung braungrün. Der Körper küpt mit violettroter Farbe. Zur Reinigung wird er aus der 200fachen Menge Nitrobenzol umkristallisiert, in dem er mit grüner Farbe löslich ist und aus dem er sich in braunen Nadeln abscheidet.

Bei Behandlung des Chinons mit Eisessig und Salpetersäure unter den gleichen Bedingungen kommt man zu demselben Produkt.

4.115 mg Substanz gaben 10.90 mg CO₂ und 1.29 mg H₂O.

7.836 mg „ „ verbrauchten 4.655 cm³ n/100 HCl.

Ber. für C₃₄H₁₀O₆N₃: C 72.19, H 3.39, N 7.44%.

Gef.: C 72.24, H 3.51, N 8.32%.

N, N' - Dibenzoyl - 3, 10 - diamino - ? - mona -
perylen - 4, 9 - chinon.

0.5 g des Mononitrokörpers werden in 100 cm³ 4%iger Natronlauge mit 1.7 g Küpensalz am Wasserbade verküpt. Hierauf filtriert man von etwaigen Verunreinigungen ab, kühlt, verdünnt mit etwas Wasser und schüttelt die Küpe bis zu ihrer Entfärbung. Man nutsch ab und erhält so 0.35 g Reduktionsprodukt. Die Lösungsfarbe dieses Körpers in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett, nach dem Erwärmen braunrot. Die Küpe ist ebenfalls rotviolett gefärbt. Zur Reinigung kristallisiert man aus zirka 500 cm³ Nitrobenzol um und erhält so den Körper in braunen Nadeln.

4.114 mg Substanz gaben 11.43 mg CO₂ und 1.49 mg H₂O.

5.587 mg „ „ verbrauchten 3.358 cm³ n/100 HCl.

Ber. für C₃₄H₂₁O₄N₃: C 76.23, H 3.96, N 7.85%.

Gef.: C 75.77, H 4.05, N 8.42%.

N, N' - Dibenzoyl - 3, 10 - diamino - ? - dinitro -
perylen - 4, 9 - chinon (VI).

0.5 g Dibenzoyl-diamino-perylen (I) werden in 50 cm³ konzentrierter Salpetersäure (*d* = 1.4) eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der schwarze Reaktionskörper abgenutscht. Die Ausbeute beträgt zirka 0.4 g. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit blauer Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht. Er küpt mit blauvioletter Farbe. In Nitrobenzol ist der Körper sehr schwer löslich. Er muß zur Reinigung aus der 400fachen Menge dieses Lösungsmittels umkristallisiert werden. Man erhält ihn dann in braunen Nadeln mit grünvioletter Metallglanz.

Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man das Chinon $\frac{3}{4}$ Stunden oder das Mononitroderivat eine Viertelstunde mit konzentrierter Salpetersäure kocht.

4·094 mg Substanz gaben 10·05 mg CO₂ und 1·17 mg H₂O.

5·019 mg „ „ verbrauchten 3·133 cm³ n/100 HCl.

Ber. für C₃₄H₁₈O₈N₄: C 66·87, H 2·97, N 9·18%.

Gef.: C 66·95, H 3·20, N 8·74%.

N, N' - D i b e n z o y l - 3, 10 - d i a m i n o - ? - d i a m i n o -
p e r y l e n - 4, 9 - c h i n o n .

0·5 g des Dinitrokörpers werden in 100 cm³ 4%iger Natronlauge und in 3·5 g Kupensalz am Wasserbade verküpt. Zur Beseitigung etwaiger Verunreinigungen wird filtriert und hierauf die Küpe verdünnt. Dann schüttelt man bis zur Entfärbung. Beim Absaugen bleibt das grüne, metallisch glänzende Reduktionsprodukt zurück. Der Körper küpt rotstichig violettblau, Baumwolle wird blau ausgefärbt und beim Verhängen an der Luft rotbraun. Das Amin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Beim Erwärmen schlägt diese zuerst in Olivgrün und dann in Braun um. Umkristallisiert wurde aus Nitrobenzol. Der Körper ist darin sehr schwer löslich, kristallisiert aber in schönen grünlichen Nadeln. Für 0·15 g Substanz braucht man ungefähr 280 cm³ dieses Lösungsmittels.

4·012 mg Substanz gaben 10·96 mg CO₂ und 1·51 mg H₂O.

5·910 mg „ „ verbrauchten 3·801 cm³ n/100 HCl.

Ber. für C₃₄H₂₂O₄N₄: C 74·15, H 4·03, N 10·18%.

Gef.: C 74·50, H 4·21, N 9·00%.

D i - N, N' - p - c h l o r b e n z o y l - 3, 10 - d i a m i n o - ? - n i t r o -
p e r y l e n - 4, 9 - c h i n o n .

1 g Di-N, N'-p-chlorbenzoyl-3, 10-diamino-perylen werden mit 500 cm³ Salpetersäure ($d = 1\cdot32$) eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Man erhält auf diese Weise ein schwarzes, teilweise kristallisiertes Produkt, welches eine blaue, rotstichige Küpe gibt und sich mit violetter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löst. In Nitrobenzol ist es mit grüner Farbe löslich und kristallisiert daraus in Nadeln. Die Ausbeute ist sehr gut. Man erhält von 1 g Substanz 1·05 g Oxydationsprodukt.

4·806 mg Substanz gaben 2·13 mg AgCl.

Ber. für C₃₄H₁₇O₆N₂Cl₂: Cl 11·18%.

Gef.: Cl 10·96%.

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von Herrn Dr. FRITZ STIMLER ausgeführt.