

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(43. Mitteilung)

Von

ALOIS ZINKE, FRITZ STIMLER und ELISABET REUSS

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Juni 1934)

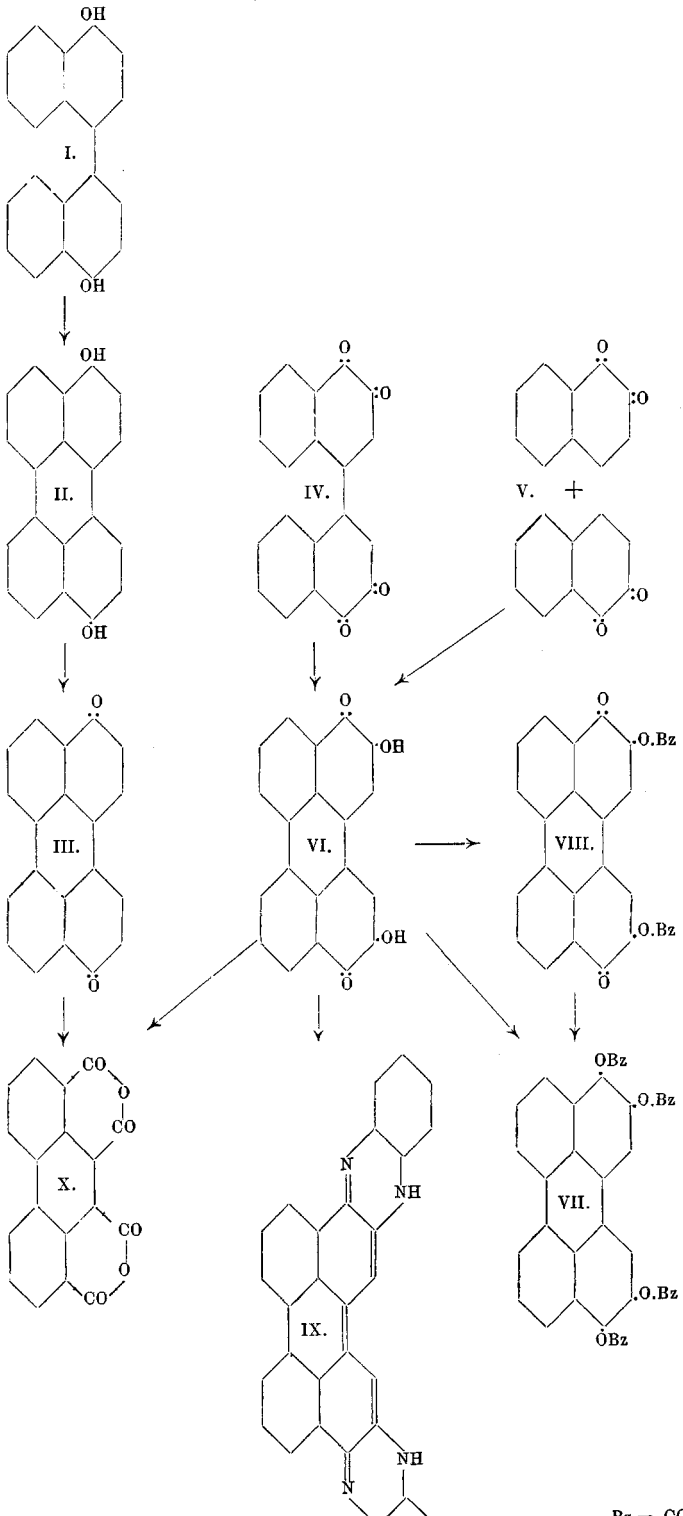
Das Perylen-3, 10-chinon (III) war schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen. Auf 3, 10-Stellung der Carbonyle wurde aus der Bildung seines Hydrochinons (II) aus 4, 4'-Dioxy-1, 1'-dinaphthyl (I) beim Verbacken mit Aluminiumchlorid geschlossen. Diese seinerzeit von ZINKE¹ und MITARBEITERN veröffentlichte Synthese aus dem α -Dinaphthol verläuft aber nicht befriedigend, denn die Ausbeuten an Chinon sind bei Einhaltung der damals mitgeteilten Versuchsbedingungen höchst mangelhaft; es gelang nur mit Hilfe mikropräparativer Methoden, den Nachweis zu führen, daß beim Verbacken des α -Dinaphthols mit wasserfreiem Aluminiumchlorid Perylen-3, 10-hydrochinon entsteht. Da aber auf Grund der Kenntnis der Struktur des 3, 10-Chinons mehrfach Stellungsbeweise für Substituenten bei Perylenderivaten durchgeführt wurden, ist der exakte Nachweis, daß es ein 3, 10-Derivat ist, von einiger Bedeutung. Wir haben deshalb seine Bildungsreaktion aus α -Dinaphthol einer Nacharbeitung unterzogen, und es gelang, die Ausbeuten ganz wesentlich zu verbessern, so daß sie als einwandfreier Strukturbeweis für das 3, 10-Chinon gelten kann. Durch diese Synthese und die Ergebnisse des Abbaues² ist somit die Stellung der Carbonyle eindeutig sichergestellt.

Die Verbesserung des Reaktionsverlaufes wurde durch Zusatz von Braunstein zur Backschmelze erreicht, eine Maßnahme, die auch in anderen Fällen³ zu günstigeren Ausbeuten führte. Bei der Verbackung des α -Dinaphthols unter Zusatz von Braunstein entsteht zwar auch nur Perylen-3, 10-Hydrochinon (II) trotz Gegenwart des Oxydationsmittels, aber anscheinend in reinerer Form. Das Rohprodukt der Backschmelze löst sich mit intensiv

¹ Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 365.

² A. ZINKE und MITARBEITER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 143; 57, 1931, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 413; 139, 1930, S. 1071.

³ A. ZINKE und K. FUNKE, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2222.



roter Farbe in Lauge — entsprechend der Farbe der Küpe des Perylen-3, 10-chinons —, es scheinen aber Verunreinigungen vorhanden zu sein, die eine gewisse Luftbeständigkeit der Laugenlösung bedingen. Reines Perylen-3, 10-chinon (III) läßt sich aber aus dem Rohprodukt der Backschmelze leicht herausholen, wenn man dieses kurze Zeit mit wässriger Chromsäurelösung nachbehandelt und das oxydierte Produkt dann mit siedendem Toluol in der Hülse extrahiert. Beim Erkalten des eventuell eingeengten Extraktes kristallisiert das 3, 10-Chinon in gelben Nadeln aus. Ausbeute aus 1 g α -Dinaphthol 0.15—0.20 g kristallisiertes Chinon.

Das auf diesem Wege gewonnene Präparat ist schon sehr rein, es läßt sich ohne Schwierigkeit aus siedendem Nitrobenzol umkristallisieren. Auf die beschriebene Weise läßt sich auch aus Backschmelzen, die ohne Zusatz von Braunstein ausgeführt wurden, Perylen-3, 10-chinon isolieren; das Produkt dieser Darstellung besitzt aber dunklere Farbe. Eine weitere Verbesserung der Ausbeute ließ sich durch Änderungen der Reaktionsbedingungen nicht mehr erreichen.

Das beschriebene Verfahren kann natürlich auch zur Darstellung von Perylen aus dem α -Dinaphthol dienen, denn das 3, 10-Chinon und sein Hydrochinon lassen sich leicht durch Zinkstaubdestillation zum Kohlenwasserstoff reduzieren. Schon das Rohprodukt der Backschmelze ist hierzu geeignet. Die Ausbeuten an Perylen betragen 10—15%, berechnet auf das angewandte α -Dinaphthol, reichen also nicht an die Ausbeuten der Verfahren über das β -Dinaphthol heran, die von ZINKE⁴ und seinen Mitarbeitern aufgefunden und veröffentlicht wurden.

Ein interessantes Derivat des Perylen-3, 10-chinons mit bekannter Stellung der Substituenten ist das 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon (VI). Nach den Angaben der D. R. P.⁵ 412.120 und 412.827 entsteht es durch Aluminiumchloridbackschmelze des α -Dinaphthyl-3, 4, 3', 4'-dichinons (IV) oder bei der Backschmelze des β -Naphthochinons (V). Die Natur der Ausgangsmaterialien würde eigentlich die Bildung eines Dichinons erwarten lassen, aus dem β -Naphthochinon könnte aber auch ein Derivat des 3, 9-Chinons entstehen. Daß in beiden Fällen tatsächlich ein Dioxychinon ge-

⁴ Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 403; 43, 1922, S. 125, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 151; 131, 1922, S. 77; E. P. 191363, Chem. Centr. 1924, I, S. 1869.

⁵ Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. XV, S. 789, 790.

bildet wird und nicht etwa ein Dichinon, ließ sich leicht nachweisen. Die gereinigten Verbackungsprodukte liefern beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol ein Dibenzoat eines Dioxy-perylenchinons. Die Identität der Verbindungen aus β -Naphthochinon und aus dem α -Dinaphthyl-3, 4, 3', 4'-dichinon konnte durch Vergleich dieser Dibenzoate festgestellt werden. Dadurch ist der Nachweis erbracht, daß sie der Formel VI entsprechen, denn aus dem α -Dinaphthyl-dichinon kann nur ein 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon entstehen. Zur näheren Untersuchung dieser Verbindung wurden wir durch die Möglichkeit veranlaßt, aus ihr ein Isomeres des Perylen-3, 4, 9, 10-dichinons⁶ gewinnen zu können. Durch Vergleich der Eigenschaften der beiden Dichinone hofften wir einen Aufschluß über einige spezielle Strukturprobleme der Perylenreihe zu erreichen.

Das 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon (VI) kristallisiert in violett-braunen Kristallen, die manchmal metallischglänzende Oberfläche aufweisen. Die tiefe Farbe der kristallisierten Verbindung erinnert an die des Mono- und des Dinitro-perylen-3, 10-chinons, bei welchen die Nitrogruppen wahrscheinlich auch an den chinoiden Kernen sitzen. Noch tiefer gefärbt sind die entsprechenden Amine. Im Gegensatz hierzu sind das Dichlor- und Dibrom-perylen-3, 10-chinon, in denen die Substituenten auch je zwei der Stellen 1, 2, 11, 12 besetzt haben⁷, nur gelb gefärbte Verbindungen. Es scheint, daß die tiefere Farbe des Dioxy-perylen-3, 10-chinons wohl auf den Einfluß der Hydroxyle zurückzuführen ist.

Für das Perylen-3, 10-chinon (III) und seine Derivate ist der Abbau zur Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure charakteristisch⁸. Dichlor- und Diphenoxy-perylen-3, 10-chinon liefern beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure das Dianhydrid X in guter Ausbeute. Als Abkömmling des Perylen-3, 10-chinons kann auch seine 2, 11-Dioxyverbindung leicht zum Phenanthren-1, 8, 9, 10-tetrakarbonsäure-dianhydrid (X) aufgespalten werden. Der Abbau gelingt in diesem Falle durch Behandeln mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung.

Das Dioxy-perylenchinon (VI) nimmt Brom selbst unter energischen Bedingungen nicht auf. Dieses Verhalten ist offenbar bedingt durch die an den Äthylenkohlenstoffatomen der chinoiden

⁶ A. ZINKE, W. HIRSCH und E. BROZEK, *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 205 bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 137, 1928, S. 1157.

⁷ A. ZINKE und H. KOLMAYR, *Monatsh. Chem.* 53 und 54 (Wegscheider-Festschrift) 1929, S. 361, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, Suppl. 1929, S. 361.

⁸ A. ZINKE und MITARBEITER, *Monatsh. Chem.* 57, 1931, S. 405, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 139, 1930, S. 1071.

Kerne sitzenden Hydroxyle. Auch Dichlor- und Dibrom-perylen-3, 10-chinon verhalten sich ähnlich. Beide Verbindungen addieren kein Halogen mehr und lassen sich deshalb auch nicht in 1, 2, 11, 12-Tetrahalogenchinone überführen, im Gegensatz zu den Naphthochinonen, die leicht Dihalogenchinone geben.

Aus der blauen Küpe des Dioxychinons läßt sich durch Schütteln mit Benzoylchlorid das Tetrabenzoat des 2, 3, 10, 11-Tetraoxy-perylens bereiten. Diese Verbindung ist isomer dem 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyl-tetraoxy-perylen von ZINKE⁶ und HIRSCH. Sie kristallisiert in zitronengelben Nadeln und ist auffallend leicht auch in den tiefer siedenden Mitteln löslich. Ihre Lösungen fluoreszieren intensiv blaugrün. Nach unseren Beobachtungen kann als Regel gelten, daß die Lösungen aller Perylenabkömmlinge mit benzoider Struktur der äußeren Kerne in organischen Mitteln fluoreszieren. Auch Derivate des Perylen-3, 9-chinons zeigen als Abkömmlinge des Anthrazens⁹ die gleichen Erscheinungen. Keine Fluoreszenz weisen hingegen die Lösungen des Perylen-3, 10- und die des 1, 12-chinons und ihrer Derivate in organischen Lösungsmitteln auf.

Die bisherigen Versuche zur Darstellung eines Perylen-2, 3, 10, 11-dichinons aus dem Dioxy-3, 10-chinon (VI) schlugen fehl. Die Schwerlöslichkeit des letzteren läßt die Ausführung der Oxydation unter milden Bedingungen kaum zu. Bei Versuchen, das Dichinon durch Behandeln des Dioxychinons in nitrobenzolischer Lösung mit Bleisuperoxyd darzustellen, wurde das Ausgangsmaterial vollkommen zerstört.

Die Verseifung des Dibenzoates (VIII) und die der Tetra-benzoylverbindung (VII) durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade führt zum Dioxy-perylenchinon (VI). Im Gegensatz hiezu gibt das Tetrabenzoat des 3, 4, 9, 10-Tetraoxy-perylens beim Verseifen mit warmer konzentrierter Schwefelsäure das 3, 4, 9, 10-Dichinon⁶. Die peri-Tetraoxyverbindung ist also leicht oxydierbar, sie verhält sich wie ein Dihydrochinon. Daraus geht hervor, daß die Tendenz zum Übergang in das Dichinon bei dieser Verbindung sehr groß ist.

Das bei der Verseifung des Tetrabenzoates VII intermediär auftretende 2, 3, 10, 11-Tetraoxy-perylen wird aber durch Schwefel-

⁹ A. ZINKE und GOTTFRIED HAUSWIRTH, *Monatsh. Chem.* 61, 1932, S. 7, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 375.

säure nur teilweise oxydiert. Es kann als 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-hydrochinon angesprochen werden, denn bei der Oxydation entsteht das 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon, das aus seiner Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser unverändert fällbar ist. Eine Neigung zum Übergang in das Perylen-2, 3, 10, 11-dichinon mit orthochinoiden Kernen scheint demnach nicht zu bestehen. Das diesem Dichinon analog gebaute Dinaphthodichinon (IV) ist hingegen eine durchaus beständige Verbindung. Bei ihrem Übergang in das Dioxy-perylenchinon in der Backschmelze findet offenbar durch den Schluß des mittleren Ringes eine Änderung in den Bindungsverhältnissen des Systems statt, unter Übergang in den parachinoiden Zustand, der offenbar in der Perylenreihe der beständigere ist. Wäre nur die reduzierende Wirkung der Aluminiumchloridbackschmelze für den Übergang in das Dioxychinon maßgebend, müßte sich wohl auch die Tetraoxystufe im Rohprodukt vorfinden. Hiefür waren aber keine Anhaltspunkte zu finden.

Beim peri-Tetraoxy-perylen erfolgt die Bildung des parachinoiden Dichinons sehr leicht. Vielleicht spielen sterische Gründe für das verschiedene Verhalten der Tetraoxy-perylene eine Rolle.

Die ortho-Stellung der Hydroxyle zu den Carbonylen im 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon läßt sich zu Kondensationsreaktionen ausnützen. Wir haben die Kondensation mit *o*-Phenylendiamin durchgeführt und eine Verbindung erhalten, die aus den oben erörterten Gründen wohl als hydriertes *p*-Diazin entsprechend der Formel IX aufzufassen ist. Die neue Verbindung ist auch in den höher siedenden Lösungsmitteln äußerst schwer löslich, durch Umkristallisieren aus siedendem Chinolin läßt sie sich in braunroten Kriställchen darstellen. Versuche, dieses Diazin an den noch freien peri-Stellen zu oxydieren und so zu einem Abkömmling des 3, 10-Chinons bzw. des peri-Dichinons zu gelangen, brachten kein Ergebnis, obgleich nach dem oben Ausgeführten die Bildung der Dichinonverbindung zu erwarten war. Daß das 3, 10-Chinon selbst nicht zum peri-Dichinon oxydiert werden kann, ist wohl darauf zurückzuführen, daß seine chinoiden Kerne leicht aufgespalten werden. Im Diazin IX sind diese Kerne durch die angegliederten Azinringe geschützt, wir hofften deshalb, den Übergang zum Dichinon bewerkstelligen zu können. Das Diazin erleidet zwar durch Behandeln mit Chromsäure in Eisessig eine Änderung, das Reaktionsprodukt gibt aber keine wasserlösliche Küpe, weshalb seine nähere Untersuchung unterblieb.

Beschreibung der Versuche.

Perylen-3, 10-chinon (III) aus α -Dinaphthol (I).

Eine innige Mischung von 1·2 g α -Dinaphthol, 5 g Aluminiumchlorid und 0·1 g Braunstein wird in einem mit Chlorkalziumrohr versehenen Erlenmeyer-Kölbchen im Ölbad eine Stunde auf 160 bis 170° erhitzt. Unter Abspaltung von Salzsäure färbt sich die Reaktionsmasse dunkler. Nach beendeter Reaktion zersetzt man mit Wasser und kocht das Produkt einige Male mit stark verdünnter Salzsäure aus.

Zur Gewinnung des reinen Chinons kocht man das in Lauge mit roter Farbe lösliche Rohprodukt der Backschmelze eine Stunde mit 100 cm³ einer 5%igen wässrigen Chromsäurelösung, wodurch das Hydrochinon zum Chinon oxydiert wird. Zur Kristallisation extrahiert man das oxydierte Produkt in der Hülse mit Toluol. Man erhält das Chinon in gelbbraunen Kriställchen, die durch Umlösen aus siedendem Nitrobenzol weiter gereinigt werden. Die Verbindung zeigt die charakteristischen Eigenschaften des Perylen-3, 10-chinons.

3·746 mg Substanz gaben 11·71 mg CO₂ und 1·22 mg HO₂.

Ber. für C₂₀H₁₀O₂: C 85·08, H 3·57%.

Gef.: C 85·26, H 3·65%.

Perylen aus dem Verbackungsprodukt des
 α -Dinaphthols.

2·3 g Rohprodukt aus der Aluminiumchloridbackschmelze des α -Dinaphthols wurden auf die übliche Weise einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das orangerote, kristalline Destillat wurde zur Reinigung in Toluol gelöst. Beim Erkalten der eingeeengten Lösung erhält man den Kohlenwasserstoff in den charakteristischen goldgelben Blättchen. Der Schmelzpunkt (273° unkor.) und der Mischschmelzpunkt ergaben die Identität mit Perylen.

2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon (VI).

a) Aus β -Naphthochinon⁵. Eine Mischung von 1 g gepulvertem β -Naphthochinon mit 4 g sublimiertem Aluminiumchlorid (Kahlbaum) wird im Ölbad 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die anfangs hellbraungelbe Masse färbt sich unter Abgabe von Chlorwasserstoff dunkelviolet. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird

mit verdünnter Salzsäure zersetzt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht.

Das getrocknete Produkt ist ein dunkelviolettes Pulver, das sich in den tiefer siedenden organischen Lösungsmitteln kaum löst: löslich ist es aber mit rotbrauner Farbe in siedendem Nitrobenzol. Zur Auflösung von 1 g Dioxychinon sind je nach dem Reinheitsgrad 300—1000 cm^3 Nitrobenzol nötig. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Verbindung in dunkelviolettbraunen Kristallen aus. Ausbeute: 0.25 g.

Das Dioxy-perylenechinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, in wässriger Natronlauge mit blauer Farbe. Die Küpe ist blau, bei starker Verdünnung violett.

3.986 mg Substanz gaben 11.09 mg CO_2 und 1.25 mg H_2O .

Ber. für $C_{20}H_{10}O_4$: C 76.41, H 3.21 %.

Gef.: C 76.18 H 3.52 %.

b) Aus *α -Dinaphthyl-dichinon (IV)*⁵.

Das zur Darstellung des Dioxy-perylenechinons benötigte *α -Dinaphthyl-dichinon* wurde nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von STENHOUSE und GROVES¹⁰ bereitet:

40 g rohes β -Naphthochinon wurden in 400 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (ein Teil Schwefelsäure, zwei Teile Wasser) aufgeschlemmt und die Mischung 10 Minuten auf 60° erhitzt, wobei die Bildung eines Dinaphthylchinhydrons erfolgt. Dann verdünnt man mit 4 l Wasser, fügt 1 l einer 10%igen Kaliumdichromatlösung zu und erhitzt die Flüssigkeit eine Stunde am siedenden Wasserbade. Der hellgelbe Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 35 g. Zur Reinigung kristallisiert man das Rohprodukt aus der 70fachen Menge eines Gemisches von Nitrobenzol-Xylol (1:1) um.

Hellrote bis braunrote prismatische Kristalle (Fp. 310° uncorr.), die sich in Natronlauge erst nach längerem Erwärmen mit grüner Farbe lösen. Die Lösungsfarbe in Schwefelsäure ist rotbraun, die Küpe hellgelb.

4.010 mg Substanz gaben 11.23 mg CO_2 und 1.27 mg H_2O .

Ber. für $C_{20}H_{10}O_4$: C 76.41, H 3.21 %.

Gef.: C 76.37, H 3.57 %.

Das auf dem beschriebenen Wege erhaltene und durch Umkristallisieren gereinigte *α -Dinaphthyl-dichinon* wird zur Überführung in das 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon auf die unter a) beschriebene Art mit sublimiertem Aluminiumchlorid verbacken. Die Aufarbeitung und die Reinigung erfolgten auch nach den unter a) gemachten Angaben.

¹⁰ Liebigs Ann. 194, 1878, S. 202.

4·095 *mg* Substanz gaben 11·50 *mg* CO₂ und 1·24 *mg* H₂O
 4·207 *mg* „ „ 11·80 *mg* CO₂ „ 1·31 *mg* H₂O.
 Ber. für C₂₀H₁₀O₄: C 76·41, H 3·21%.
 Gef.: C 76·59, 76·50; H 3·39, 3·48%.

1, 8, 9, 10 - Phenanthren-tetrakarbensäure-
 dianhydrid (X) aus 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-
 chinon (VI).

Zu einer Lösung von 0·4 *g* Dioxy-perylenchinon in 20 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure fügt man unter Erwärmen am siedenden Wasserbade 1 *g* Braunstein in kleinen Anteilen im Laufe einer Stunde zu. Die Lösungsfarbe ändert sich von Rotviolett nach Braun. Nach beendeter Reaktion gießt man in die sechsfache Menge Wasser ein, filtriert und zieht den Filtrerrückstand mit heißer 4%iger Natronlauge aus. Aus der filtrierten Lösung wird durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Phenanthren-tetrakarbensäure-dianhydrid ausgeschieden. Ausbeute: 0·15 *g*. Zur Reinigung kristallisiert man aus der 70fachen Menge siedendem Nitrobenzol um. Braungelbe Nadelchen, in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich. Kalte wässrige Natronlauge löst nicht, beim Erwärmen erhält man eine hellgelbe Lösung.

4·061 *mg* Substanz gaben 10·14 *mg* CO₂ und 0·78 *mg* H₂O.
 Ber. für C₁₈H₆O₆: C 67·91, H 1·91%.
 Gef.: C 68·10, H 2·15%.

2, 11-Dibenzoyl-dioxy-perylen-3, 10-chinon
 (VIII).

Man erhitzt 0·15 *g* Dioxy-perylenchinon in 7 *cm*³ Nitrobenzol unter Zusatz von 3·5 *cm*³ Benzoylchlorid 10 Minuten unter Rückfluß zum Sieden. Das Dioxychinon geht rasch in Lösung. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit fällt das Dibenzolat in orangefarbenen Nadelbüscheln aus. Rohausbeute: 0·2 *g*. Zur Reinigung löst man in 4·5 *cm*³ Nitrobenzol, filtriert die Lösung und versetzt sie heiß mit Alkohol bis zur Trübung. Die mehrmals auf diesem Wege und schließlich durch Umkristallisieren aus siedendem Xylol gereinigte Verbindung schmilzt bei 317° (unkorr.). Sie ist unlöslich in Lauge, die Küpe ist zunächst violettrot gefärbt, in kurzer Zeit geht die Farbe aber in Violettblau über; setzt man Alkohol zu, so wird sie ultramarinblau. Konzentrierte Schwefelsäure löst die neue Verbindung mit violetter Farbe auf.

3·992 mg Substanz gaben 11·14 mg CO₂ und 1·36 mg H₂O
 3·822 mg „ „ 10·99 mg CO₂ „ 1·22 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₁₈O₆: C 78·14, H 3·47%.

Gef.: C 77·95, 78·43; H 3·81, 3·55%.

2, 3, 10, 11 - Tetrabenzoyl-tetraoxy-perylen (VII).

Eine auf dem siedenden Wasserbade bereitete Küpe des 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinons wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und ohne Rücksicht auf das ausfallende Natriumsalz der Küpensäure mit Benzoylchlorid geschüttelt. Man saugt das grünlichgelbe Tetrabenzoat ab, wäscht gut mit Wasser und trocknet bei 110°. Die neue Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht mit gelber Farbe und grünblauer Fluoreszenz löslich. Zur Reinigung löst man das Produkt in Azeton, fügt Alkohol (in dem es schwerer löslich ist) zu und destilliert das Azeton weitgehend ab. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrabenzoat in feinen hellgelben Nadelchen aus. Die Verbindung sintert beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei etwa 160° und schmilzt bei 278—279° (unkorr.).

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Tetrabenzoat mit rotvioletter Farbe und brauner Fluoreszenz auf. Beim Erwärmen der Lösung verschwindet die Fluoreszenz, die Farbe wird blauviolett. Diese Änderungen haben ihre Ursache in der Verseifung des Tetrabenzoates. Wasser scheidet aus einer eine halbe Stunde erwärmten Lösung des Tetrabenzoates in Schwefelsäure das Dioxychinon aus.

3·875 mg Substanz gaben 11·07 mg CO₂ und 1·38 mg H₂O.

Ber. für C₄₈H₂₈O₈: C 78·67, H 3·85%.

Gef.: C 77·89, H 3·98%.

Kondensation des Dioxy-perylen-chinons (VI) mit Phenylendiamin zum Diazin IX.

0·05 g 2, 11-Dioxy-perylen-3, 10-chinon werden in 10 cm³ Nitrobenzol aufgeschlemmt, 0·15 g *o*-Phenylendiamin und 1 cm³ Eisessig zugefügt und das Gemisch unter Rückfluß gekocht. Kurz nach Beginn des Kochens färbt sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun. Beim Erkalten scheiden sich rotbraune Kriställchen ab, die auch in den höher siedenden Lösungsmitteln schwer löslich sind. Man reinigt sie durch Umlösen aus der 200fachen Menge siedenden Chinolins. Rotbraune, metallisch glänzende Kriställchen. Das Diazin ist in wässriger Natronlauge unlöslich, durch Zusatz von

Küpensalz wird keine Änderung bewirkt. In konzentrierter Schwefelsäure ist die neue Verbindung mit stumpf olivgrüner Farbe löslich. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheiden sich zunächst blaue Flocken ab (Salzbildung), macht man mit Natronlauge alkalisch, färben sich die Flocken rot.

4·035 *mg* Substanz gaben 12·45 *mg* CO₂ und 1·28 *mg* H₂O

8·279 *mg* „ verbrauchen 7·19 *cm*³ 1/100 *n* HCl.

Ber. für C₃₂H₁₈N₄: C 83·81, H 3·96, N 12·23%.

Gef.: C 84·14, H 3·60, N 12·15%.