

Das Gleiche gilt wohl für die Bildung von Dibenzhydrazidoameisensäureester aus Dibenzoyl-hydrazicarbonyl und Alkohol in Gegenwart von wenig Natriumäthylat. Die leichtere Abspaltbarkeit einer Benzoylgruppe beim Erhitzen des Dibenzol-hydrazicarbonyls im Wasserdampfstrom, mit Alkohol und Salzsäure oder mit rauchender Salzsäure dürfte eher für den unsymmetrischen Bau, wie er bei der Formulierung

$$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO} \cdot \text{N} \begin{matrix} \cdot \\ | \\ \geqslant \end{matrix} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ vorliegt, sprechen.}$$

CO.O

Die Frage läßt sich wohl einwandfrei durch Vergleich der z. B. aus Nitrobenzoyl-hydrazicarbonyl und Benzoylchlorid einerseits und aus Benzoyl-hydrazicarbonyl und Nitrobenzoylchlorid andererseits entstehenden Körper entscheiden. Dieselben müssen identisch sein, wenn die Hydrazicarbonyl-Formel, verschieden, wenn die Dihydro-oxdiazol-Formel zu Recht besteht. Ich bin mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 9. Juni 1913.

**255. Richard Weitzenböck und Christian Seer:
Zur Kenntnis des Perylens und seiner Derivate. (2. Mitteilung.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 31. Mai 1913.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir im Vereine mit R. Scholl über die Darstellung des Perylens aus 1.1'-Binaphthyl, aus Naphthalin und 1.8-Dijod-naphthalin berichtet. Wir haben inzwischen eine weitere Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffes aufgefunden und auch, ausgehend von Derivaten des 1.1'-Binaphthyls, einige Perylen-Abkömmlinge mit bekannter Stellung der Substituenten aufgebaut.

Der Wunsch, größere Mengen von Perylen in die Hand zu bekommen, hat uns nach einer Methode suchen lassen, welche diesen Körper mit weniger Mühe und in besserer Ausbeute liefern könnte, als die in der ersten Mitteilung erwähnte. Aus Naphthalin und Aluminiumchlorid entsteht, wie dort ausgeführt, unter Abspaltung von Wasserstoff Perylen, allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 1 %; aus 1-Brom-naphthalin sollte also unter Abspaltung von Bromwasserstoff ebenfalls Perylen gebildet werden, und es war zu erwarten, daß diese Reaktion glatter verlaufen möchte, als die Abspaltung des Wasserstoffes aus dem Naphthalin. Diese Erwartung hat sich tat-

¹⁾ B. 43, 2202 [1910].

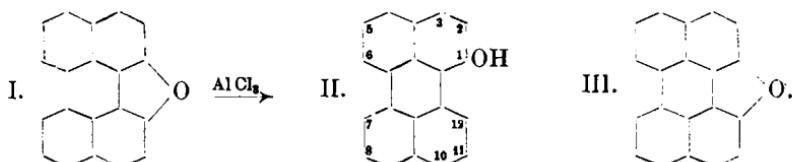
sächlich erfüllt, freilich nicht in dem Maße, wie wir gehofft hatten; es gelingt nämlich nicht, die Ausbeute an Perylen über 4 % der Theorie hinaufzutreiben. An diesem Befunde ließ sich auch dadurch nichts ändern, daß wir einerseits das Brom-naphthalin durch Chlor-naphthalin, andererseits das Aluminiumchlorid durch Aluminiumbromid ersetzen.

Die Reaktion von 1-Brom-naphthalin mit Aluminiumchlorid nimmt einen wenig glatten Verlauf. Es entsteht eine große Menge benzol-unlöslicher, kohlinger Substanz, während man bei gelinderen Reaktionsbedingungen fast kein Perylen, wohl aber 2.2'-Binaphthyl erhält. Wir können nicht sagen, wie dieser merkwürdige Befund zu deuten ist; möglicherweise entsteht das 2.2'-Binaphthyl aus primär gebildetem 1.1'-Binaphthyl unter der umlagernden Wirkung des Aluminiumchlorides¹⁾.

Neben dem 2.2'-Binaphthyl konnten wir in sehr geringer Menge einen bedeutend schwerer löslichen, höher schmelzenden Kohlenwasserstoff gewinnen. Die Analyse weist auf die Formel C₁₀H₁₀ hin, wonach der Körper als ein Dinaphthyl-naphthalin aufzufassen wäre, womit auch der hohe Schmelzpunkt und seine Schwerlöslichkeit übereinstimmen würden.

Von den Abkömmlingen des 1.1'-Binaphthyls, die durch Verbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Perylen-Derivate übergehen sollten, haben wir uns zunächst dem 2.2'-Dioxy-1.1'-binaphthyl, dem sogenannten β -Dinaphthol zugewendet. Hierbei zeigte sich jedoch, daß auch unter energischen Bedingungen der Schluß des mittleren Perylen-Ringes durch das Aluminiumchlorid nicht herbeigeführt wird, denn wir erhielten aus der Schmelze stets wieder das Ausgangsmaterial zurück.

Hingegen gelingt es, aus dem β -Dinaphthyleneoxyd (Formel I) durch Verbacken mit Aluminiumchlorid ein Monooxy-perylen zu erhalten, dem man nach seiner Bildungsweise die Formel II zuerteilen muß.

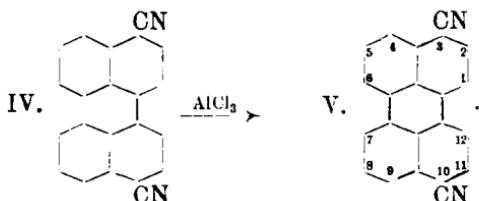


Es wirken also hier die durch das Aluminiumchlorid abgelösten Wasserstoffatome spaltend auf den Furan-Ring ein. Die Ausbeute ist freilich sehr schlecht, sie beträgt im günstigsten Falle 6 % der Theorie.

¹⁾ Vergl. M. 32, 998, Anm. [1911].

Nebenbei entsteht ein rotbrauner Körper, der jedoch nicht in kristallisierter Form zu erhalten war, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{10}O$ entspricht, und dem mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur eines 1.12-Furo-perylens¹⁾ (III) zuzuschreiben ist. Es muß jedoch bemerkt werden, daß alle Versuche, den Furan-Ring aufzuspalten, erfolglos waren.

Sehr glatt verläuft hingegen der Schluß des mittleren Perylen-Ringes beim 4.4'-Dicyan-1.1'-binaphthyl (IV), das dabei in 3.10-Dicyan-perylen (V) übergeht:



Durch Verseifen dieses Nitrils konnten wir die Perylen-3.10-dicarbonsäure erhalten.

Das aus Naphthidin über die Diazoniumverbindung von uns dargestellte 4.4'-Dijod-1.1'-binaphthyl hat sich mit Aluminiumchlorid, wie angesichts der geringen Haftfestigkeit des Jods kaum anders zu erwarten war, nicht zu 3.10-Dijod-perylen verbacken lassen.

Versuche.

Perylen aus 1-Brom-naphthalin.

(Mitbearbeitet von A. von Bartsch.)

20 g 1-Brom-naphthalin werden in einem Erlenmeyer-Kolben von mindestens einem halben Liter Inhalt mit 60 g feingepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Der Kolben wird durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen und durch längeres Umschwenken, zweckmäßig unter Kühlung an der Wasserleitung, eine möglichst innige Mischung herbeigeführt. Man bringt den Kolben dann rasch in ein auf 140° vorgewärmtes Bad und beläßt ihn eine Stunde darin. Unter starkem Aufblähen und Entwicklung von Halogenwasserstoff erstarrt der anfangs flüssige Kolbeninhalt zu einer schwarzen, blasigen Masse, die man nach dem Erkalten unter guter Kühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt; das erhaltene schwarze Pulver wird zweimal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, abgesaugt, bei 120° getrocknet und mit Benzol erschöpfend ausgezogen, wobei das Roh-perylen mit dunkelroter Farbe und starker Fluorescenz in Lösung geht. Der Abdampfrückstand der Benzollösung, ein dunkles, in der Hitze weiches, in der Kälte sprödes Harz (2.8 g), wird bei 120° getrocknet, zerrieben und aus einem Schiffchen in einem Ver-

¹⁾ Zur Benennung siehe R. Scholl, B. 44, 1662 [1911]; Scholl und Eberle, M. 32, 1048 [1911].

brennungsrohr sublimiert (Kohlensäurestrom), wobei das Perylen, noch etwas durch Nebenprodukte verunreinigt, übergeht.

Man löst das Sublimat in Benzol, kocht die Lösung wenigstens eine Stunde mit Tierkohle und filtriert; beim Erkalten der nötigenfalls eingeengten Lösung krystallisiert das Perylen in goldglänzenden, meist noch etwas rotstichigen Blättern aus. Völlig rein erhält man es durch darauffolgendes Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Ausbeute 0,5 g, d. i. 4 % der Theorie.

Als wir versuchten, durch Milderung der Reaktionsbedingungen die Perylen-Ausbeute zu steigern, also das Gemisch von Brom-naphthalin und Aluminiumchlorid z. B. 6 Stunden nur auf 30—35° erwärmt, erhielten wir bei gleicher Aufarbeitung ein Sublimat, in dem sich die Anwesenheit von Perylen zwar durch die gelbliche Farbe und die starke Fluorescenz der Lösungen kundgab, das sich jedoch weitaus leichter in Benzol und Eisessig löste als Perylen; die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1.1 g.

Beim Kochen mit Eisessig ging der weitaus größte Teil leicht in Lösung, während eine sehr geringe Menge schwach gelblicher Blättchen zurückblieb, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 282—283° schmolzen.

3.970 mg Sbst.: 13.76 mg CO₂, 1.945 mg H₂O¹⁾.

C₃₀H₂₀ (380.2). Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. > 94.53, > 5.48.

Die aus dem Eisessig beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Überführung in das Pikrat in Benzollösung und mehrfaches Umkrystallisieren des Koblenwasserstoffes aus Eisessig als farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 185—186° erhalten (2.2'-Binaphthyl schmilzt bei 187°); auch der Mischschmelzpunkt mit 2.2'-Binaphthyl lag bei 185—186°.

1-Oxy-perylen (Formel II).

1 g β-Dinaphthyleneoxyd (Formel I)²⁾ wird mit 4 g wasserfreiem Aluminiumchlorid innig verrieben und unter Chlorcalcium-Verschluß 1 Stunde lang im vorgeheizten Bade auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten, vorsichtigen Zersetzen mit Wasser und Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird die schwarze, pulvige Masse solange in der Siedehitze mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt, als sich darin noch etwas löst. Aus den vereinigten bräunlichen, sehr stark grün fluoreszierenden Auszügen fällt auf Zusatz von Salzsäure nach dem völligen Erkalten das rohe 1-Oxypyrylen in gelben bis braunen Flocken aus, die man abfiltriert, mit Wasser auswäscht und unter Verwendung von Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so lange, feine Nadeln, deren Farbe zwischen röthlichgelb und citronengelb wechselt und die bei 197° schmelzen. Für die Analyse wurde bei 120° getrocknet.

¹⁾ Diese sowie die meisten folgenden Analysen wurden nach F. Pregls mikrochemischer Methode ausgeführt.

²⁾ Eckstein, B. 38, 3662 [1905].

6.34 mg Sbst.: 20.78 mg CO₂, 2.59 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O (268.1). Ber. C 89.52, H 4.51.

Gef. » 89.39, » 4.57.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, hingegen leicht bis sehr leicht löslich in organischen Mitteln außer Ligroin; die Lösungen sind gelb und zeigen grüne Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte langsam mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen über Braun in Olivgrün übergeht. Verdünntes Alkali liefert eine gelbe, leuchtend grün fluoreszierende Lösung.

Durch Schütteln der alkalischen Lösung des 1-Oxy-perylens mit überschüssigem Benzoylchlorid entstehen gelbe Flocken des Benzoats, das durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig in feinen, citronengelben Nadelchen vom Schmp. 170—170.5° erhalten wird.

4.104 mg Sbst.: 18.11 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O₂ (372.1). Ber. C 87.07, H 4.33.

Gef. » 87.12, » 4.23.

Wird die Lösung des 1-Oxy-perylens in überschüssiger Natronlauge mehrere Stunden mit Dimethylsulfat geschüttelt, so entsteht der Methyläther in Form gelber Flocken; durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man mikroskopische, zu kugeligen Drusen verwachsene Nadeln von gelber Farbe, die bei 111° schmelzen.

3.955 mg Sbst. (im Vak. über H₂SO₄ getr.): 12.935 mg CO₂, 1.85 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O (282.1). Ber. C 89.33, H 5.00.

Gef. » 89.20, » 5.23.

1.12-Furo-perylen (Formel III).

Das durch Lauge vom 1-Oxy-perylen befreite rohe Kondensationsprodukt aus β -Dinaphthoxyd und Aluminiumchlorid (s. o.) wird nach dem Trocknen mit siedendem Benzol erschöpft und aus der dunkelroten Lösung durch Alkohol das Furo-perylen in braunroten Flocken gefällt. Durch wiederholtes Umfällen aus Benzol-Alkohol oder Chloroform-Alkohol erhält man schließlich ein rotbraunes Pulver, das nicht in krystallinische Form zu bringen war.

Der Körper löst sich sehr schwierig in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; konzentrierte Lösungen sind tiefrot und zeigen starke gelbbraune Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte sehr schwer mit schmutzigbrauner Farbe, die beim Erwärmen einen Stich ins Grüne annimmt. Beim Erhitzen dunkelt die Substanz bei etwa 215° und sintert bei höherer Temperatur allmählich zu einem schwarzen Teer zusammen.

4.044 mg Sbst. (im Vak. über H₂SO₄ getr.): 13.335 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₂₀H₁₀O (266.1). Ber. C 90.19, H 3.79.

Gef. » 89.93, » 4.29.

3.10-Dicyan-perylen (Formel V).

Ein inniges Gemisch von 2.5 g 4,4'-Dicyan-1,1'-binaphthyl¹⁾ mit 15 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird unter Chlorcalcium-Verschluß im Verlaufe von 1½ Stunden bis 140° erhitzt und die Temperatur des Bades dann noch 1 Stunde bei 140—145° gehalten. Die dunkelblaue Schmelze wird mit Wasser zersetzt, der ausgeschiedene braune Körper mit verdünnter Salzsäure gekocht, nach dem Abfiltrieren mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Anilin umkristallisiert. Ausbeute 1.8 g.

Für die Analyse wurde das Rohprodukt einmal aus Xylol, zweimal aus Nitrobenzol und schließlich aus Anilin umkristallisiert.

4.409 mg Sbst.: 14.09 mg CO₂, 1.48 mg H₂O.

C₂₂H₁₀N₂ (302.1). Ber. C 87.39, H 3.34.

Gef. » 87.16, » 3.75.

Die so erhaltenen braunen mikroskopischen Nadelchen sintern, im geschlossenen Capillarröhrchen erhitzt, oberhalb 360° und schmelzen bei 368—369°. 3.10-Dicyan-perylen ist sehr schwer löslich in Eisessig und Xylol mit intensiv grüner Fluorescenz, leichter löslich in Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun.

Perylen-3.10-dicarbonsäure.

1 g 3.10-Dicyan-perylen, 1.4 g festes Ätnatron und 10 ccm Alkohol werden im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 150—180° erhitzt. Den Rohrinhalt spült man nach dem Erkalten mit Wasser heraus, erwärmt zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade, filtriert von etwas Ungleistem ab und fällt die gebildete Säure im Filtrate mit Salzsäure. Ausbeute 0.9 g.

Die Säure ist sehr wenig löslich in kaltem Nitrobenzol; aus 320 ccm einer heißgesättigten Nitrobenzollösung scheiden sich beim Erkalten 0.3 g rotbraune mikroskopische Nadelchen aus.

4.761 mg Sbst.: 13.43 mg CO₂, 1.56 mg H₂O²⁾.

C₂₂H₁₂O₄ (340.1). Ber. C 77.62, H 3.56.

Gef. » 76.93, » 3.67.

Perylen-3.10-dicarbonsäure löst sich in verdünnten Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe und sehr starker grüner Fluorescenz. Aus einer gesättigten Lösung in 12-proz. Natronlauge scheidet sich beim Erkalten ein gelbbraunes Natriumsalz aus. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist zunächst rotviolett und geht allmählich in Braunrot über.

Den Diäthylester der Perylen-3.10-dicarbonsäure erhält man durch 3-stündiges Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit überschüssigem Jodäthyl in der Wasserbad-Kanone. Der Rohrinhalt wurde mit Alkohol her-

¹⁾ Seer und Scholl, A. 398, 87 [1913].

²⁾ Nach Abzug von 0.01 mg Asche.

ausgespült, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand erschöpfend mit Xyloöl ausgekocht. Der gebildete Ester löst sich in Xyloöl mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz und scheidet sich beim Erkalten der mit Tierkohle gekochten und eingeengten Filtrate in Form ziegelroter Blättchen aus. Schmp. 247—248°.

5.957 mg Sbst.: 17.12 mg CO₂, 2.79 mg H₂O.

C₂₆H₃₀O₄ (396.0). Ber. C 78.75, H 5.09.

Gef. » 78.38, » 5.24.

Das von Willgerodt und Schlösser¹⁾ bereits durch Kochen einer Lösung von α-Jodoso-naphthalin in Eisessig oder Chloroform erhaltenen

4.4'-Dijod-1.1'-binaphthyl

haben wir nach folgender Vorschrift aus Naphthidin²⁾ dargestellt.

1.85 g Naphthidin wurden in 55 ccm verdünnter Salzsäure (1 Tl. konzentrierte Salzsäure auf 10 Tl. Wasser) aufgeschlämmt, mit 0.9 g Natriumnitrit diazotiert und die Diazoniumlösung in eine wäßrige Lösung von 5 g Kaliumjodid einfiltriert. Das nach einigen Stunden verkochte und mit Natriumbisulfit von überschüssigem Jod befreite 4.4'-Dijod-1.1'-binaphthyl wurde zunächst unter Verwendung von Tierkohle aus Eisessig, dann durch Zusatz von Alkohol zur chloroformischen Lösung und endlich nochmals aus Eisessig umkristallisiert und so in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 232—233° (unkorr.) erhalten. (Willgerodt und Schlösser fanden 238.6° korrig.).

0.1144 g Sbst.: 0.1049 g AgJ.

C₂₀H₁₂J₂ (506.0). Ber. J 50.18. Gef. J 49.56.

Beim Verbacken des Körpers mit Aluminiumchlorid entsteht neben freiem Jod ein teeriges Produkt, aus dem keine reine Verbindung herausarbeiten war.

256. Otto Diels und Max Paquin: Über neue Verbindungen und Spaltungen der Azodicarbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 11. Juni 1913.)

Die zuerst von J. Thiele³⁾ sowie Curtius und Heidenreich⁴⁾ dargestellten Azoverbindungen vom Typus des Azodicarbonamids, Azodicarbon-amidins und Azodicarbon-säureesters sind schon mehrfach studiert worden, vor allem in Hinblick auf die Möglichkeit, von ihnen aus zum Diimid, NH:NH, zu gelangen. Wenn auch dieses

¹⁾ B. 33, 697 [1900]. ²⁾ Nietzki und Goll, B. 18, 3252 [1885].

³⁾ A. 270, 41; 271, 127 [1892].

⁴⁾ J. pr. [2] 52, 476 [1894]; B. 27, 774 [1894].