

**102. A. Zinke, K. Funke und N. Lorber:
Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XII.).**

[Aus d. Organ.-chem.-techn. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Da es noch nicht gelungen ist, durch Substitution zu einem Monoderivat des Perylens zu gelangen, war der Gedanke naheliegend, durch gelinde Halogenisierungsmittel eine derartige Verbindung darzustellen, die für die Kenntnis der Substitutionsverhältnisse beim Perylen sicherlich von Bedeutung wäre.

Nach den von uns bisher geübten Halogenisierungsverfahren¹⁾ gelang die Darstellung eines Monohalogen-perylens trotz vieler Versuche nicht. Nach Versuchen von M. Kohn²⁾ entstehen bei der Einwirkung von Tribrom-phenol und Aluminiumchlorid auf Benzol oder Toluol Monobrom-derivate, wobei aromatisch gebundene Bromatome aus dem einen Kern in den andern übertragen werden. Die Versuche, die von M. Kohn beschriebene Reaktion auf das Perylen zu übertragen, mußten natürlich unter Anwendung eines Lösungsmittels vorgenommen werden. Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff konnte eine Einwirkung nicht beobachtet werden. Wohl aber gelang es, halogen-haltige Reaktionsprodukte zu erzielen, als wir Aluminiumchlorid und Tribrom-phenol auf in Nitro-benzol gelöstes Perylen bei etwa 100° zur Einwirkung brachten. Die nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab aber, daß nicht Brom in das Perylen eingetreten war, sondern Chlor. Auf dem Umwege über das leichter zu reinigende Dinitro-dichlor-perylen wurde der Nachweis geführt, daß ein Teil des Reaktionsproduktes aus Dichlor-perylen besteht.

Durch das Ergebnis dieser Versuche und auf Grund schon früher gemachter Beobachtungen bei Reaktionen von Perylen in nitro-benzolischer Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelangten wir zur Vermutung, daß letzteres unter gewissen Bedingungen chlorierend auf Perylen wirkt.

Verbackungsversuche von Perylen mit Aluminiumchlorid bei 100—150° hatten jedoch insofern ein negatives Ergebnis, als keine Halogenisierungsprodukte isoliert werden konnten. Hingegen zeigte sich, daß Halogenisierung eintritt, wenn man bei Gegenwart von Oxydationsmitteln arbeitet. So entsteht aus Perylen in nitro-benzolischer Lösung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumbromid Dichlor-perylen bzw. Dibrom-perylen. Eine höhere Halogenisierung scheint allerdings auf diesem Wege nicht erreichbar zu sein, wenigstens erhielten wir auch bei Versuchen mit der doppelten Aluminiumchlorid-Menge im wesentlichen nur Dichlor-perylen. Hingegen läßt sich ein Tetrachlor-perylen durch Verbacken von Perylen mit Aluminiumchlorid unter Zusatz von Braunstein erzielen.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht wohl unzweifelhaft hervor, daß Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumbromid bei Gegenwart von Oxydationsmitteln halogenisierend auf Perylen wirkt.

Auf eines möchten wir noch hinweisen. In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß die Verbackung von Dibenzoyl-perylen mit Aluminium-

¹⁾ B. 58, 327, 330 [1925].

²⁾ M. Kohn und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 30, 407 [1909], 33, 923 [1912].

chlorid zu Isoviolantron³⁾ mit wesentlich höheren Ausbeuten verläuft, wenn man der Backschmelze Braunstein zusetzt. Die günstige Wirkung des Braunsteins wurde als die eines Wasserstoff-Acceptors angenommen. Durch die Ergebnisse vorliegender Versuche kann man aber auch vermuten, daß die höheren Ausbeuten bei Braunstein-Zusatz auf die Bildung von 4,10-Dibenzoyl-3,9-dichlor-perylen⁴⁾ als Zwischenstufe zurückzuführen sind, da ja diese Verbindung bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze verhältnismäßig glatt in Isoviolantron übergeht. Trotz Einhaltung verschiedener Bedingungen bei Versuchen in dieser Richtung ist es uns aber nicht gelungen, die Bildung einer derartigen Zwischenstufe nachzuweisen.

Da die oben geschilderten Versuche nicht zum Ziele führten, hofften wir, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Perylen ein Monochlor-perylen zu erhalten. Aber auch diese Versuche führten nur zu 4,10-Dichlor-perylen. Aus Di- und Tetranitro-perylen entsteht hingegen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in nitro-benzolischer Lösung das schon früher beschriebene Hexachlor-perylen⁵⁾.

Im Anhang ist eine kleine Abänderung des Chlorierungs-Verfahrens mit nascierendem Chlor⁵⁾ und ein analoger Bromierungsversuch beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Tribrom-phenol und Aluminiumchlorid auf Perylen in nitro-benzolischer Lösung.

10 g Perylen und 0,5 g Tribrom-phenol wurden in 50 ccm Nitro-benzol gelöst, der Lösung 1 g fein gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid zugefügt und das Ganze 3 Stdn. am siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die violett gefärbte Reaktionsflüssigkeit unter Kühlung mit Wasser geschüttelt und dann das Nitro-benzol abgeblasen. Durch Extraktion des dunklen Reaktionsproduktes mit Benzol erhält man mikroskopisch kleine, braunrote Kräckchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol unscharf bei 240° schmelzen.

3.952 mg Sbst.: 10.69 mg CO₂, 1.10 mg H₂O. — 4.411 mg Sbst.: 11.96 mg CO₂, 1.27 mg H₂O. — 3.758 mg Sbst.: 3.18 mg AgCl.

C₂₀H₁₀Cl₂. Ber. C 74,76, H 3,15, Cl 22,09. Gef. C 73,77, 73,95, H 3,12, 3,22, Cl 20,98.

Den Analysen nach nähert sich das Reaktionsprodukt in seiner Zusammensetzung einem Dichlor-perylen. Der in Benzol nicht lösliche Teil des Rohproduktes ist ein dunkles Pulver, welches in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht näher untersucht wurde.

Nitrierung des Reaktionsproduktes: 2 g des oben erhaltenen Chlor-perylens wurden in 60 ccm Eisessig suspendiert; dann wurde in die auf 100° erwärmte und mit der berechneten Menge Kaliumnitrat versetzte Flüssigkeit unter ständigem Röhren konz. Schwefelsäure eingetropft. Nach dem Erkalten wurde das rote Reaktionsprodukt abgesaugt und abwechselnd aus Nitro-benzol und Xylol umkristallisiert. Die dabei erhaltene, in länglichen Blättchen krystallisierende Verbindung löst sich in den tiefer siedenden Mitteln sehr wenig, leicht löslich ist sie im siedendem Nitro-benzol. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte blauviolett, die Farbe der Lösung schlägt bei Erwärmung in weinrot um.

³⁾ B. 58, 323, 799, 2222 [1925].

⁴⁾ B. 58, 332 [1925].

⁵⁾ B. 58, 332 [1925].

4.837 mg Sbst.: 10.22 mg CO₂, 0.96 mg H₂O. — 6.208 mg Sbst.: 0.374 ccm N (22°, 720 mm). — 4.436 mg Sbst.: 3.120 mg AgCl, 5.434 mg Sbst.: 3.747 mg AgCl.
 $C_{20}H_8N_2Cl_2O_4$. Ber. C 58.39, H 1.97, N 6.82, Cl 17.25.
 Gef., 57.68, „ 2.22, „ 6.60, „ 17.40, 17.06.

Aus den Analysen geht unzweifelhaft hervor, daß das durch die Nitrierung erhaltene Produkt einem Dichlor-dinitro-perylen entspricht. Seinen Eigenschaften nach ist dieses Produkt identisch mit einer Verbindung, die K. H. Stieger im hiesigen Institut durch Nitrierung auf oben angegebenem Wege aus 4,10-Dichlor-perylen erstmalig erhalten hat.

4,10-Dichlor-perylen aus Perylen und AlCl₃ in Nitro-benzol.

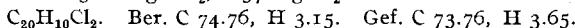
Eine Lösung von 1 g Perylen in 30 ccm Nitro-benzol wurde mit 1.2 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid 4 Stdn. im Ölbad auf 130—150° erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich zunächst braunviolett, bei weiterem Erwärmen ging die Farbe über violett und blauviolett in olivgrün über. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Produkt wurde zunächst aus Benzol, dann abwechselnd aus Nitro-benzol, Xylol und Benzoësäure-äthylester umkristallisiert. Die dabei erhaltenen braunroten Nadelchen sintern stark bei 287° und schmelzen bei 291°⁶⁾. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem früher beschriebenen 4,10-Dichlor-perylen zeigte keine Depression.

3.918 mg Sbst.: 10.78 mg CO₂, 1.25 mg H₂O. — 4.91 mg Sbst.: 13.44 mg CO₂, 1.53 mg H₂O.



Bei einem zweiten Versuche mit der doppelten Aluminiumchlorid-Menge resultierte die gleiche Verbindung.

4.807 mg Sbst.: 13.06 mg CO₂, 1.57 mg H₂O.

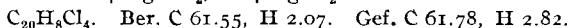


Bei 4-stdg. Verbackung von Perylen mit 1.2 g gepulvertem Aluminiumchlorid bei 130—150° wurde neben einem dunklen, vermutlich sehr hoch kondensierten Teil unverändertes Perylen zurückgewonnen. Auch Zusatz von *p*-Benzochinon als Oxydationsmittel änderte nichts an diesem Resultat.

Tetrachlor-perylen aus Perylen und AlCl₃ in Nitro-benzol.

Ein Gemenge von 1 g Perylen, 2 g Braunstein und 2 g wasser-freiem Aluminiumchlorid wurde unter Feuchtigkeits-Abschluß im Ölbad 5 Stdn. auf 150° erwärmt und das Reaktionsprodukt auf die übliche Weise aufgearbeitet. Durch Extraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Nitro-benzol erhält man braunrote Nadeln vom Schmp. 350—352°. Die Verbindung ist identisch mit dem früher beschriebenen 3,4,9,10-Tetrachlor-perylen.

4.520 mg Sbst.: 10.24 mg CO₂, 1.14 mg H₂O.



4,10-Dibrom-perylen aus Perylen und AlBr₃ in Nitro-benzol.

1 g Perylen, gelöst in 30 ccm Nitro-benzol, wurde mit 1.5 g fein gepulvertem, wasser-freiem Aluminiumbromid 4 $\frac{1}{2}$ Stdn. am siedenden Wasserbade erwärmt. Das dunkle, auf die übliche Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde abwechselnd aus Toluol, Xylol und Nitro-benzol

⁶⁾ Auch bei dem früher (B. 58, 331 [1925]) auf anderem Wege erhaltenen 4,10-Dichlor-perylen konnte der Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren auf 291° gesteigert werden.

umkristallisiert. Die in orangegelben Nadeln erhaltene Verbindung zeigt den Schmp. 290°; der Misch-Schmelzpunkt mit 4.10-Dibrom-perylen ergab keine Depression.

4.10-Dichlor-perylen aus Perylen und Phosphorpentachlorid.
(Nach Versuchen von A. Pongratz.)

In eine auf 140° erwärmte Lösung von 1 Tl. Perylen in 15 Tln. Nitro-benzol wurden unter Röhren 1.6 Tle. gepulvertes Phosphorpentachlorid innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. eingetragen. Nach dem Erkalten wurden die ausgefallenen Krystalle abgenutscht und durch abwechselndes Umkristallisieren aus Xylol, Nitro-benzol und Anilin gereinigt. Die erhaltene Verbindung ist mit 4.10-Dichlor-perylen identisch.

Hexachlor-perylen aus Di- oder Tetranitro-perylen und Phosphorpentachlorid (A. Pongratz und K. H. Stieger).

In eine Lösung von 1 g Tetranitro-perylen (oder Dinitro-perylen) in 40 ccm Nitro-benzol wurden nahe der Siede-Temperatur in kleinen Anteilen 8 g Phosphorpentachlorid eingetragen und dann noch $\frac{1}{4}$ Stde. im Sieden gehalten. Die Reaktion verläuft anfänglich ziemlich stürmisch, die ursprünglich dunkelrot gefärbte Lösung wird braun. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmasse 3-mal mit Alkohol ausgeschüttelt, dann mit Eisessig verdünnt und die abgeschiedene Verbindung abgesaugt. Durch häufiges abwechselndes Umkristallisieren des braunen Rohkörpers aus Xylol und Nitro-benzol erhält man die charakteristischen hellgelben Nadeln des Hexachlor-perylens. Schmp. 354°.

3.400 mg Sbst.: 6.38 mg AgCl. — $C_{20}H_6Cl_6$. Ber. Cl 46.37. Gef. Cl 46.42.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man auch aus dem oben erwähnten Dinitro-dichlor-perylen Hexachlor-perylen.

Dinitro-perylen (H. Schöpfer und K. Koch).

Eine Suspension von 1 g fein gepulvertem Perylen in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 20 ccm Salpetersäure ($d = 1.2$) 2 Stdn. geschüttelt. Dann wurde mit Wasser stark verdünnt, der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und der ausgeschiedene rote Körper abfiltriert. Die gründlich mit Wasser gewaschene, dann getrocknete Substanz wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus der 20-fachen Menge Nitro-benzol gereinigt. Rote, lanzettförmige Nadeln. Die Verbindung ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig löslich, leicht löslich in siedendem Nitro-benzol und Anilin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

4.45 mg Sbst.: 11.31 mg CO₂, 1.26 mg H₂O. — 2.719 mg Sbst.: 0.212 ccm N (23°, 730.5 mm).

$C_{20}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 70.15, H 2.95, N 8.19. Gef. C 69.32, H 3.16, N 8.64.

Trotz vieler Versuche ist es uns bisher nicht gelungen, ein Mononitro-perylen zu erhalten.

4.10-Dichlor-perylen (A. Pongratz).

In eine auf 90° erwärmte Lösung von 1 g Perylen in 20 g Nitro-benzol und 5.5 g 90-proz. Essigsäure lässt man unter Röhren und gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas eine Lösung von 0.8 g kryst. Natriumbichromat in 8 g 90-proz. Essigsäure im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. eintropfen. Nach dem Erkalten trennt man durch Dekantieren die Flüssigkeit von den

als grünen Schlamm abgesetzten Chromsalzen und filtriert. Die schon krystallisierte Chlorverbindung kann durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Xylool, Nitro-benzol und Anilin gereinigt werden. Durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurde ihre Identität mit dem früher beschriebenen 4,10-Dichlor-perylen festgestellt.

4,10-Dibrom-perylen (A. Pongratz).

In eine auf 90° erwärmte Lösung von 1 g Perylen in 25 g Nitro-benzol läßt man unter Röhren je eine der Mischungen: 5 ccm wäßrige 50-proz. Natriumbromid-Lösung + 20 ccm Eisessig und 3 g Perhydrol (Merck) + 15 ccm Eisessig im Laufe von 15 Min. zutropfen. Die nach dem Erkalten auskrystallisierte Verbindung wurde filtriert und durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Xylool, Nitro-benzol und Anilin gereinigt. Schmp. 290°. Der Misch-Schmelzpunkt mit 4,10-Dibrom-perylen zeigte keine Depression.

103. Karl Freudenberg und Max Harder: Formaldehyd als Spaltstück des Lignins.¹⁾

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1926.)

Salzsäure-Lignin liefert bei der Pentosan-Bestimmung nach Tollen einen Niederschlag von Phloroglucid, der, auf Pentosan berechnet, regelmäßig einen Gehalt von 4—6% solcher Kohlehydrate anzeigt. Dabei ist ohne Belang, ob das Lignin nach R. Willstätter und L. Zechmeister²⁾ oder nach der unten angegebenen, modifizierten Vorschrift dargestellt wird. Es fiel auf, daß der Niederschlag rotbraun statt, wie bei Pentosen, schwarz-grün, sowie teilweise alkohol-löslich war. Danach hätte Methyl-furol oder aus Hexosen gebildetes Oxymethyl-furol³⁾ den Phloroglucin-Niederschlag bilden können, da diese Furan-Derivate braune Niederschläge liefern. Tatsächlich aber gibt Formaldehyd Anlaß zu dieser Fällung. Dies wird deutlich, wenn statt Phloroglucin überschüssige Barbitursäure als Kondensationsmittel angewendet wird; es entsteht das krystalline Reaktionsprodukt aus 2 Mol. Barbitursäure mit 1 Mol. des Aldehyds.

Die Menge des abgespaltenen Formaldehyds läßt sich auf etwa 0.6—0.8% des Lignins schätzen; bei Anwendung von Phloroglucin entsteht aus diesem geringen Betrage so viel Niederschlag, daß gegen 5% Pentosan vorgetäuscht werden. Andere flüchtige Aldehyde, die mit Phloroglucin oder Barbitursäure reagieren, werden bei der Salzsäure-Destillation des Lignins nicht abgespalten.

Wenn die gefundene Menge auch sehr gering ist, bleibt sie dennoch beachtenswert. Denn sie zeigt erneut, daß nicht allzuviel freie Phenol-Gruppen im Lignin vorliegen können; sie würden den Formaldehyd bei seiner Entstehung durch Kern-Kondensation nahezu vollständig festhalten. Wird Piperonylsäure unter den gleichen Bedingungen der Salzsäure-Destillation unterworfen, so wird die Methylen-dioxy-Gruppe als Formaldehyd und

¹⁾ 2. Mitteilung über das Lignin; 1. Mitt.: A. 448, 121 [1926].

²⁾ B. 46, 2401 [1913].

³⁾ F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 [1925].