

Diäthylester: Herstellung wie früher. Beim Erkalten farblose, bis 3 cm lange federförmige Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Äther. Aus Eisessig umkristallisiert, Schmp. 182.5—183°. In Sodalösung oder ganz verd. Alkalilaugen unlöslich.

0.1919 g Sbst.: 0.5527 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₃₃H₂₈O₅. Ber. C 78.85, H 5.22. Gef. C 78.63, H 5.32.

m-Phenyl-[dinaphtho-pyran]-dicarbonsäure-dianilid: 15 g kryst. β-Oxy-naphthoesäure-anilid (1 Mol.) (Schmp. 248°) wurden in 80 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dazu eine Lösung von 6 ccm Benzaldehyd (1 Mol.) in 40 ccm Eisessig, welcher vorher mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt worden war, unter Rühren und Kühlen zufüßen gelassen. Nach 5 Tagen in viel Wasser gießen (11.1 g Rohprodukt). Das Roh-Pyran wird wie oben behandelt (8 g = 48% d. Th.). Aus Pyridin farblose, mikroskopische Prismen. Zers.-Pkt. 365°. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich. In konz. Schwefelsäure sehr schwer löslich mit rosa Farbe und ganz schwacher orangefarbener Fluorescenz. In der Wärme rasche Lösung, intensivere Farbe, schwächere Fluorescenz.

0.1103 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.2357 g Sbst.: 9.85 ccm N (22°. 754 mm). — 0.1645 g Sbst. in 20.215 g Phenol (K = 72): Δ = 0.1°.

C₄₁H₂₈O₃N₂. Ber. C 82.52, H 4.74, N 4.64, Mol.-Gew. 596.2.
Gef., 82.46, „ 5.01, „ 4.67. „ 618.5.

326. Kurt Brass und Erich Clar: Trihalogenide des Perylens (Vorlauf. Mitteil.).

[Aus d. Institut für organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule, Prag u. aus d. Istituto di Chimica Ronzoni, Mailand.]

(Eingegangen am 28. September 1932.)

Im Verlauf unserer gemeinsamen Untersuchung¹⁾ über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihre Fähigkeit, Molekülverbindungen²⁾ zu bilden, konnte folgende merkwürdige Beobachtung gemacht werden: Versetzt man eine warme, nahezu gesättigte Lösung von Perylen in Benzol mit einem Überschuß an Brom in Benzol, so fällt sofort ein tief braunschwarzer, in Nadeln kristallisierender Körper aus. Er wurde noch warm über einem Glasfrit-Filter abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

Nach kurzem Trocknen im Vakuum bei 90° ergab die Analyse folgende Werte:

27.50 mg Sbst.: 48.58 mg CO₂, 5.38 mg H₂O. — 3.222 g Sbst.: 1.579 g Br.

C₂₀H₁₂Br₃ (491.84). Ber. C 48.80, H 2.46, Br 48.74.

Gef., 48.39, H 2.25, „ 49.01³⁾.

Der Körper, der ziemlich beständig ist, beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 162° unter Gasentwicklung zu einer zähen, gelben Masse, anscheinend einem Gemisch von Brom-perylenen, das bei 175° dünnflüssig wird. Er zersetzt sich beim Erhitzen sowohl für sich wie in Lösungsmitteln und gibt Brom in der Kälte sofort an Pyridin, Aceton und Metalle ab. Des-

¹⁾ s. B. 65, 853 [1932], Fußnote 12.

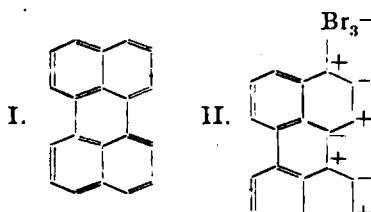
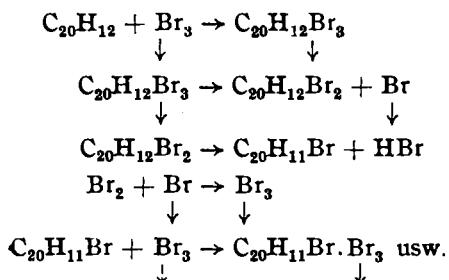
²⁾ K. Brass u. E. Tengler, B. 64, 1650 [1931].

³⁾ Die Brom-Bestimmung wurde von Dr.-Ing. Schoeller, Berlin, ausgeführt.

gleichen setzt er, in Suspension in indifferenten Lösungsmitteln mit Jod-kalium-Lösung geschüttelt, Jod in Freiheit, das durch Titrieren mit Thiosulfat bestimmt werden kann. Der Körper verliert dabei seine tiefen Farbe und geht mit gelber Farbe in Lösung:

98.36 mg Sbst., in Tetrachlorkohlenstoff mit KJ-Lösung geschüttelt, verbrauchen 2.00 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg., entspr. 1 At. Br. — 0.1967 g, in Nitro-benzol geschüttelt, verbrauchen 4.07 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg., entspr. 1.02 At. Br. — 0.1967 g, in Nitro-benzol geschüttelt, verbrauchen 4.04 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg., entspr. 1.01 At. Br. — 0.1967 g, in Nitro-benzol geschüttelt, verbrauchen 3.87 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg., entspr. 0.97 At. Br. — 0.1967 g, in Schwefelkohlenstoff geschüttelt, verbrauchen 4.40 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg., entspr. 1.10 At. Br. — 0.1967 g, in Schwefelkohlenstoff geschüttelt, verbrauchen 4.50 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃-Lsg., entspr. 1.13 At. Br.

Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung eines Perylen-tribromides von der Formel C₂₀H₁₂Br₃. Man könnte sie als „Molekülverbindung“ von Brom und Perylen von radikalischer Natur auffassen. Nach dem Ergebnis der Titration mit Thiosulfat scheinen jedoch 2 Atome Brom anders gebunden zu sein als das dritte. Wahrscheinlicher erscheint uns die Annahme, daß erst bei der Abgabe eines Atomes Brom die übrigen zwei sich an das Perylen unter Bildung eines Dibromids anlagern. Die Bromierung des Perylens, die schon von A. Zinke, F. Linner und O. Wolfbauer⁴⁾ studiert worden ist, ohne daß sie einen Körper, wie den hier beschriebenen haben beobachten können, wäre demnach auf Grund der von F. Haber und R. Willstätter⁵⁾ entwickelten Anschauungen über die Radikalketten wie folgt zu formulieren:



Es ist dies das erstmal, daß in der organischen Chemie ein derartiges radikalisches Zwischenglied hat erhalten werden können. Man muß sich allerdings noch fragen, warum nicht ein zweiter Br₃-Rest eintritt unter Bildung einer Verbindung mit normaler Valenzzahl. Unter Zugrundelegung der phenanthren-chinoiden Formel des Perylens (I)⁶⁾ kann angenommen werden, daß das darin enthaltene Tetraen sich beim Eintritt des Br₃ polarisiert (II), so daß nun das Kohlenstoff-Atom am Ende des konjugierten Systems eine negative Ladung erhält und daher naturgemäß wenig Neigung zeigt, sich mit Brom zu verbinden. Hierbei ist die Annahme gemacht, daß Perylen im 3.10-diradikalischen Zustand⁶⁾ ein Elektron an den Br₃-Rest abgibt. Der Sitz der freien Valenz wäre dann in der 3-Stellung des Perylens. Man kann aber ebensogut annehmen, daß der Br₃-Rest unter Erhaltung seiner ungeraden Anzahl Elektronen an derselben Stelle des Tetraens mit

⁴⁾ B. 58, 323 [1925].

⁵⁾ B. 64, 2844 [1931].

⁶⁾ E. Clar, B. 65, 846 [1932].

einem Elektronenpaar in eine Sextett-Elektronenschale des Kohlenstoff-Atoms eintritt, wodurch die Ladung der Kohlenstoff-Atome gerade eine umgekehrte wird. Dies würde etwa einer Molekülverbindung entsprechen. Eine Entscheidung dieser Frage läßt sich natürlich zur Zeit nicht treffen. Wir hoffen, durch das Studium der Molekülverbindungen darüber weitere Kenntnisse zu gewinnen.

Versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von Perylen in Benzol mit einem Überschuß an Jod, so krystallisieren beim Erkalten schwarze, metallisch glänzende Nadeln aus. Sie werden abfiltriert, schnell mit etwas Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Verbindung sintert im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 170° und schmilzt unvollkommen bei 190° , ohne jedoch bis 300° durchgeschmolzen zu sein. An der Luft verliert sie nach mehreren Stunden das Jod. Perylen-trijodid ist dem Perylen-tribromid an die Seite zu stellen, nur ist das Jod weniger fest als das Brom gebunden, so daß sich mit Thiosulfat alle drei Atome Jod herausholen lassen. Zu diesem Zweck wurde das Perylen-trijodid in wenig Benzol gelöst mit einer wäßrigen Lösung von Jodkalium überschichtet⁷⁾ und mit $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg. mit Stärke-Kleister als Indicator titriert.

0.1266 g Sbst. verbrauchen 6.15 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., entspr. 3.05 At. J. —
0.1266 g Sbst. verbrauchen 6.10 ccm $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., entspr. 3.03 At. J.

Ähnliche Beobachtungen wie am Perylen konnten auch an gewissen Benzanthon-Derivaten gemacht werden. Wir bitten, uns das Gebiet zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

327. Robert Schwarz und Albert Jeanmaire: Die Ammonolyse des Antimontrichlorids.

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. Oktober 1932.)

Im Anschluß an unsere Untersuchung über die Ammonolyse des Zinn- und Bleitetrachlorids¹⁾ bearbeiteten wird die analoge Reaktion des Antimontrichlorids, um hiermit das Bild auch für die Elemente der fünften Gruppe zu vervollständigen. Wir werden weiter unten auf die Verhältnisse in dieser Gruppe zurückkommen.

Von älteren Arbeiten über unser Thema sei die von Naumann²⁾ erwähnt, wonach bei der Reaktion zwischen Antimonchlorid und Ammoniak ein Gemisch verschiedener Ammoniakate, in der Hauptsache das Triammin $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ entstehen soll. Es ist nun in der Tat richtig, daß bei der Reaktion zunächst etwas mehr als 3 Mole Ammoniak gebunden werden, ein definiertes Ammoniakat aber läßt sich im Reaktionsprodukt nicht nachweisen. Vielmehr entsteht unter Ammonolyse nach der Gleichung: $\text{SbCl}_3 + 3 \text{NH}_3 = \text{Sb}(\text{NH})\text{Cl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ zunächst ein Imidochlorid von gelber Farbe, das bei weiterer Behandlung mit flüssigem Ammoniak, die der Entfernung des gebildeten Ammoniumchlorids dienen soll, immer ärmer an

⁷⁾ Hierbei kann man feststellen, daß das Jodid schon in Lösung dissoziert ist, da ein Teil des Jods in das Jodkalium übergeht.

¹⁾ R. Schwarz u. A. Jeanmaire, B. 65, 1443 [1932].

²⁾ A. Naumann, B. 37, 4332 [1904].