

Die thermische Gasreaktion zwischen M.V.A. und Chlor ist im untersuchten Gebiet, d. i. bei Temperaturen zwischen 60° und 150° und einem Gesamtdruck bis zu 650 mm, eine homogene Kettenreaktion. Die Geschwindigkeit der Chloranlagerung läßt sich angenähert durch einen Ausdruck der Form

$$v = \frac{k [\text{M.V.A.}] \times [\text{Cl}_2]^2}{k' + [\text{M.V.A.}]}$$

darstellen.

Es ist nicht möglich, aus den Versuchsdaten den Mechanismus der Kettenreaktion in seinen Einzelheiten festzulegen. Diese Aufgabe wird dadurch besonders erschwert, daß die Anlagerung des Halogens stufenweise erfolgt und die Geschwindigkeiten der Reaktionen nur angenähert gleich sind. Das primär gebildete Anlagerungsprodukt mit 1 Mol. Cl_2 am M.V.A. scheint ferner eine Umlagerung durchzumachen, wodurch seine Reaktionsfähigkeit herabgesetzt wird. Schließlich erfolgt noch eine Polymerisation der Reaktionsprodukte und eine Reaktion des Chlors mit diesem Polymerisat.

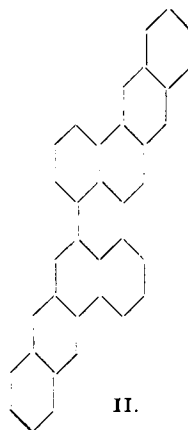
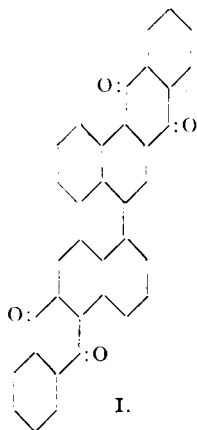
Wasserstoff und Sauerstoff, die dem Reaktionsgemisch zugefügt wurden, nehmen an der Reaktion teil.

165. Alois Zinke, Herbert Troger und Erich Ziegler: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, I. Mitteilung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 5. September 1940.)

Die Aluminiumchlorid-Backschmelze des Perylens mit Phthalsäureanhydrid liefert ein dunkles Reaktionsprodukt, das zum Teil in wäßriger Natronlauge löslich ist. Der nichtlaugenlösliche Anteil ist verküppbar. Zinke¹⁾ und Mitarbeiter isolierten aus ihm eine aus Nitrobenzol krystallisierbare Verbindung, der sie die Struktur eines 2,3,8,9-Diphthaloyl-perylens (I) zuschrieben.



Nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 642650²⁾ entsteht diese Verbindung auch in der Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Backschmelze.

Bei Versuchen, den aromatischen Grundkohlwasserstoff des Diphthaloyl-perylens darzustellen, erzielten wir zwar krystallisierbare Reaktionsprodukte, es gelang uns aber nicht, sie in analysenreine Form zu bringen. Wir führten die Versuche nach dem von R. Scholl³⁾ und K. Meyer be-

¹⁾ A. Zinke, G. Gorbach u. O. Schimka, Monatsh. Chem. 48, 593 [1927].

²⁾ C. 1937 I, 5057.

³⁾ B. 67, 1229 [1934].

schriebenen und von diesen Forschern bei vielen hochkondensierten Ringsystemen mit Erfolg angewendeten Verfahren der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und nachträglicher Dehydrierung durch erhitzte Kupferspäne aus. Beim 2,3,8,9-Diphthaloyl-perylen hätte dieser Weg zu einem Dibenzheptacen (II) führen müssen.

Die Tatsache, daß wir keine einheitlichen Reaktionsprodukte erzielen konnten, ließ vermuten, daß das als 2,3,8,9-Diphthaloyl-perylen angesprochene Produkt nicht einheitlich war. Diese Auffassung wird gestützt durch die bei Friedel-Craftsschen Reaktionen mit Perylen und Säurechloriden gemachten Erfahrungen. Aus Perylen⁴⁾ und aromatischen Monocarbonsäurechloriden entstehen Gemische von 3,9- und 3,4-Diaroyl-perylenen, das Mengenverhältnis dieser Reaktionsprodukte ist von den Versuchsbedingungen abhängig. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, daß auch in der Aluminiumchlorid-Backschmelze aus Perylen und Phthalsäureanhydrid isomere Verbindungen entstehen. Dies veranlaßte uns zu einer Überprüfung der seinerzeitigen Versuche.

Wie schon erwähnt, läßt sich das aus Perylen und Phthalsäureanhydrid erhaltene, dunkle Rohprodukt in einen laugenlöslichen (A) und einen laugenunlöslichen Anteil (B) zerlegen. Beide sind Gemische isomerer Verbindungen, die Trennung ist durch Extraktion mit siedendem Xylol möglich.

Das Produkt A erwies sich als ein Gemisch von drei Perylenphthaloylsäuren. Diese gehen z. Tl. leicht unter Wasserabspaltung in Diphthaloyl-perylene über, die Ringschlüsse treten schon in siedendem Nitrobenzol ein. Das Produkt A ist nur teilweise in Xylol löslich. Der schwerlösliche Rückstand ist eine in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig grüner Farbe lösliche Perylen-diphthaloylsäure A₁. Sie ließ sich nicht krystallisieren und wurde durch Umlösen aus einem Xylol-Nitrobenzol-Gemisch gereinigt.

Aus dem xylollöslichen Teil ließen sich eine weitere Perylen-diphthaloylsäure und eine Monophthaloylsäure gewinnen. Durch kurzes Aufkochen mit wenig Nitrobenzol erhält man die in orange gelben Nadelchen krystallisierende Monophthaloylsäure A₂, deren Lösung in konz. Schwefelsäure zunächst schwach blaugrün ist; in kurzer Zeit ändert⁵⁾ sich die Farbe über Hellviolett und Olivgrün in Saftgrün mit roter Fluoreszenz. Die zweite Perylen-diphthaloylsäure A₃ wurde aus dem xylollöslichen Teil von A durch häufiges Umkrystallisieren aus Xylol oder aus der Nitrobenzolzutterlauge von A₂ durch Fällen mit Ligroin und Alkohol und nachheriges Umkrystallisieren aus Xylol erhalten. Sie bildete braune Kryställchen und löste sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und intensiv braunroter Fluoreszenz.

Auch der in der Lauge nicht lösliche Anteil B, der aus zwei Diphthaloyl-perylenen besteht, kann durch Extrahieren mit siedendem Xylol zerlegt werden. Das xylollösliche Diphthaloyl-perylen B₁ krystallisiert aus Nitrobenzol oder noch besser aus Chinolin in dunklen, mit violettblauer Farbe verküppbaren Nadelchen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist blautichig grün,

⁴⁾ A. Zinke u. O. Benndorf, *Monatsh. Chem.* **56**, 153 [1927]; A. Pongratz u. G. Markgraf, *Monatsh. Chem.* **66**, 176 [1935]; A. Zinke u. E. Gesell, *Monatsh. Chem.* **67**, 187 [1936].

⁵⁾ Die Veränderung der Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tritt offenbar nur bei monosubstituierten Perylenderivaten ein, in denen der größte Teil der reaktionsfähigen *peri*-Stellen noch frei ist. Auch das Perylen selbst verhält sich ähnlich (A. Zinke, *Monatsh. Chem.* **61**, 1 [1932]). Die Änderung des Farbtones ist auf die Bildung von Sulfonsäuren und Chinonen zurückzuführen.

bei Verdünnen mit Wasser fallen braunviolette Flocken aus. Das xylol-unlösliche Diphthaloyl-perylen B_2 krystallisiert aus Chinolin in dunklen Nadeln, die Küpe ist blaugrün, die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure saftgrün; durch Verdünnen mit Wasser wird dieses Diphthaloyl-perylen in rein violetten Flocken abgeschieden.

Wie schon erwähnt, sind die Perylen-diphthaloylsäuren anhydrierbar. Die unter Wasserabspaltung erfolgenden Ringschlüsse zu Diphthaloyl-perylenen der Säuren A_1 und A_3 treten schon durch kurzes Aufkochen mit Nitrobenzol ein. Die Säure A_3 ergibt ein Diphthaloyl-perylen, das mit B_1 identisch ist.

Das Produkt aus A_1 ließ sich nicht einwandfrei mit B_2 identifizieren. Zum Unterschied von B_2 , dessen Küpe blaugrün ist, küpt der aus A_1 erhaltene Farbstoff rein blau. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. Wir sind aber der Auffassung, daß kein neues Diphthaloyl-perylen vorliegt, wahrscheinlich ist das durch Ringschluß aus der Säure A_1 erhaltene Produkt durch eine schwer entfernbare Beimengung verunreinigt.

Über die Konstitution der erhaltenen Perylen-diphthaloylsäuren und Diphthaloyl-perylene können wir keine Aussagen machen. Die geringen Ausbeuten an reinen Verbindungen hinderten ihre nähere Untersuchung. Da sich bei bisher untersuchten Friedel-Craftsschen Reaktionen die *peri*-Stellen des Perylens als die reaktionsfähigsten erwiesen haben, ist anzunehmen, daß auch die Phthalsäurereste an diesen Stellen eintreten.

Veranlaßt durch das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung führten wir auch Kondensationsversuche mit Perylen und Bernsteinsäureanhydrid aus. In Analogie zu den Synthesen des Phenanthrens⁶⁾ und des 3.4-Benzpyrens⁷⁾ aus Naphthalin bzw. Pyren mit Bernsteinsäureanhydrid sollten diese Versuche zu einem Benz- oder einem Dibenz-perylen führen.

Aus Perylen und Bernsteinsäureanhydrid entstand in der Aluminiumchlorid-Backschmelze ein dunkles Produkt, das in wäßriger Natronlauge z. Tl. mit dunkelroter Farbe löslich war. Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gewonnene dunkle Pulver löste sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe und intensiv roter Fluoreszenz. Alle Krystallisationsversuche mißlangen, auch der nichtlaugenlösliche Anteil ließ sich nicht krystallisieren.

Ein krystallisiertes Reaktionsprodukt konnten wir aber aus dem Kondensationsprodukt mit Succinylchlorid erzielen. Durch Extrahieren des Rohproduktes mit siedendem Xylol erhielt man eine braungelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten eine Säure in goldgelben Plättchen abschied. Der Extraktionsrückstand war auch z. Tl. in Natronlauge und in Ammoniak mit dunkelroter Farbe löslich. Das aus den alkalischen Lösungen gefällte Produkt zeigte die gleiche dunkelblaue, rotfluoreszierende Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure wie das oben beschriebene, mit Bernsteinsäureanhydrid erhaltene. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz nahmen wir nicht vor, da auch alle Krystallisationsversuche mit dem auf diesem zweiten Wege erhaltenen Produkt mißlangen.

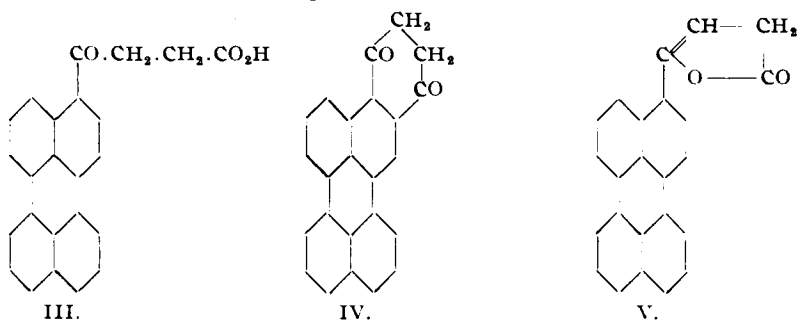
Die aus der Xylollösung auskrystallisierende Säure ist eine β -Perylenoylpropionsäure. Es ist wohl anzunehmen, daß der Säurerest in eine der *peri*-

⁶⁾ R. D. Haworth, C. 1932 II, 536.

⁷⁾ A. Winterstein, H. Vetter u. K. Schön, B. 68, 1084 [1935].

Stellen eingetreten ist, das Kondensationsprodukt entspricht demnach der Formel III. Daß eine Verbindung dieser Zusammensetzung vorliegt, geht auch aus den Analyseergebnissen der gut krystallisierenden Methyl- und Äthylester hervor. Brom wirkt auf die neue Säure unter Bildung einer Tetra-bromverbindung ein.

Versuche, aus der β -Perylenoyl-propionsäure durch Wasserabspaltung den Ring zu schließen, verliefen nicht sehr glatt. Nur durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid auf siedendem Wasserbade konnte eine gut krystallisierende, wasserärmere Verbindung erhalten werden. Ob in diesem Produkt die ringgeschlossene Verbindung IV vorliegt, oder das aus der Enolform gebildete Lacton (V), konnten wir bisher nicht entscheiden. Die schwere Aufspaltbarkeit des Ringes durch wäßrige oder alkoholische Lauge spricht für das Vorliegen einer Verbindung IV.



Für die Gewährung einer Unterstützung sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft herzlichst gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Perylen-Phthalsäureanhydrid-Aluminiumchlorid-Backschmelze.

Eine fein gepulverte Mischung von 10 g Perylen, 40 g Phthalsäureanhydrid und 50 g wasserfreiem Aluminiumchlorid (oder 50 g AlCl_3 und 10 g NaCl) wurde im Ölbad 3 Stdn. auf 170° erhitzt. Man zersetzte die dunkelblaue Schmelze auf die übliche Weise mit Eis und verd. Salzsäure, kochte das Reaktionsprodukt zunächst mit verd. Salzsäure aus und extrahierte es dann 2-mal mit je 400 ccm kochender $2\frac{1}{2}$ -proz. wäßriger Natronlauge oder mit je 400 ccm 3—4-proz. Natriumcarbonat-Lösung (A). Der Rückstand B wurde mit $2\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge und dann mit heißem Wasser gewaschen. Rohausb. 14.4 g.

Aufarbeitung des laugenlöslichen Produktes A: Das Gemisch der Perylen-diphthaloylsäuren A erhält man aus dem rotbraunen Filtrat durch Ansäuern mit verd. Salzsäure. Man extrahiert erschöpfend in der Hülse mit siedendem Xylol und reinigt den nicht krystallisierbaren, schwerlöslichen Rückstand (0.9 g) durch mehrmaliges Umlösen aus einem Xylol-Nitrobenzol-Gemisch (1:1). Die beim Erkalten in braunen Flocken abgeschiedene Perylen-diphthaloylsäure A_1 löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig grüner Farbe. In 1-proz. wäßriger Natronlauge ist sie auf Zusatz von wenig Alkohol leicht mit braunroter Farbe löslich, durch Kùpensalz wird die Lösung

dunkler und schwach violettstichig. Bis 360° konnte ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden.

4.583 mg Subst.: 13.19 mg CO₂, 1.49 mg H₂O.

C₃₆H₃₀O₄. Ber. C 78.81, H 3.68. Gef. C 78.49, H 3.63.

Aus der Xylollösung scheiden sich beim Erkalten braune Krystalle ab (2.6 g). Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und braunroter Fluoreszenz, beim längeren Stehenlassen wird die Lösung blaugrün.

Zur Isolierung der Monophthaloylsäure A₂ kocht man 0.5 g des aus der Xylollösung erhaltenen Produktes kurz mit 30 ccm Nitrobenzol auf und filtriert. Die aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedenen, feinen Kryställchen löst man wiederholt aus siedendem Xylol um, in dem sie mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich sind. Man erhält die Säure in orangegelben Nadelchen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, beim Stehenlassen färbt sich die Lösung in kurzer Zeit über Hellviolett und Olivgrün intensiv saftgrün und nimmt rote Fluoreszenz an. In 1-proz. wäßriger Natronlauge geht die Säure A₂ mit orangegelber Farbe in Lösung, auf Zusatz von Küpensalz erfolgt keine Änderung. Die mehrmals umkrystallisierte Säure schmilzt bei 277—278° (Sintern ab 260°).

2.697 mg Subst.: 8.12 mg CO₂, 1.13 mg H₂O.

C₂₈H₁₈O₃. Ber. C 83.98, H 4.04. Gef. C 84.03, H 4.80.

Die Nitrobenzolmutterlauge enthält die Säure A₃. Durch Zusatz von Ligroin und Alkohol fallen braune amorphe Flocken aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem Xylol um, beim Erkalten scheiden sich zunächst amorphe Flocken ab, die man durch Filtrieren entfernt. Nach Einengen der Mutterlauge scheidet sich die Säure A₃ in braunen Kryställchen ab.

Die Säure A₃ erhält man auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren des aus dem Xylolauszug gewonnenen Produktes. Sie fällt in braunen Kryställchen, ist in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und intensiv braunroter Fluoreszenz löslich. 1-proz. wäßrige Natronlauge löst sie mit braungelber Farbe, die durch Zusatz von Küpensalz in Olivgrün umschlägt. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, die Säure sintert stark ab 260° und schmilzt von 292—296°.

4.586, 3.824 mg Subst.: 13.50, 11.22 mg CO₂, 1.58, 1.45 mg H₂O.

C₃₆H₂₀O₆. Ber. C 78.81, H 3.68. Gef. C 80.28, 80.02, H 3.85, 4.24.

Die hohen Analysenwerte und der unscharfe Schmelzpunkt deuten darauf hin, daß das vorliegende Produkt durch eine Beimengung an Monosäure verunreinigt ist.

Aufarbeitung des laugenunlöslichen Produktes B: Das durch Umkügen vorgereinigte Produkt wird in der Hülse mit siedendem Xylol erschöpfend extrahiert. Aus der violettroten, orangerot fluorescierenden Lösung fällt das Diphthaloyl-perylen B₁ als dunkle, krystalline Masse aus (2.3 g). Man reinigt durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Chinolin (Farbe der Lösungen kirschrot). Die dunklen Nadelchen sind in konz. Schwefelsäure mit blaustichig grüner Farbe löslich, durch Verdünnen mit Wasser werden braunviolette Flocken abgeschieden. Die Küpe ist violett-blau.

2.668, 4.440 mg Subst.: 8.22, 13.71 mg CO₂, 0.82, 1.39 mg H₂O.

C₃₆H₁₆O₄. Ber. C 84.35, H 3.15. Gef. C 84.03, 84.21, H 3.43, 3.50.

Der in Xylol unlösliche Extraktionsrückstand (3.1 g) krystallisiert aus siedendem Chinolin (Farbe der Lösung violett) in dunklen Nadelchen: Diphthaloyl-perylen B₂. Konz. Schwefelsäure löst gelbstichig grün, durch

Verdünnen mit Wasser erhält man eine rein violette flockige Fällung. Die Verbindung ist mit blaugrüner Farbe verküpfbar.

3.585, 1.786 mg Subst.: 11.09, 5.52 mg CO₂, 1.15, 0.59 mg H₂O.

C₃₀H₁₆O₄. Ber. C 84.35, H 3.15. Gef. C 84.36, 84.29, H 3.59, 3.69.

Diphthaloyl-perylen B₁ aus der Perylen-diphthaloylsäure A₃: Die Ringschlüsse durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser werden durch kurzes Kochen von 0.2 g der Säure A₃, gelöst in 25 ccm Nitrobenzol, bewirkt. Beim Erkalten scheidet sich das Diphthaloyl-perylen B₁ in dunklen Nadelchen aus. Reinigung wie früher beschrieben.

3.260 mg Subst.: 9.98 mg CO₂, 1.04 mg H₂O.

C₃₀H₁₆O₄. Ber. C 84.35, H 3.15. Gef. C 83.49, H 3.56.

Durch Füllen der Nitrobenzollutterlauge mit Alkohol und Ligroin erhält man braune, nicht krystallisierbare Flocken. Diese sind in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, in Xylol mit braunroter Farbe und braungelber Fluoreszenz löslich. In wäßriger, mit etwas Alkohol versetzter, 1-proz. Natronlauge ist die Substanz schwer löslich, durch Zusatz von Natriumhydrosulfid wird sie mit schmutziggroener Farbe verküpf. Den Analysenergebnissen nach könnte dieses Produkt eine einseitig, ringgeschlossene Phthaloyl-perylen-phthaloylsäure sein.

3.792 mg Subst.: 11.31 mg CO₂, 1.30 mg H₂O.

C₃₀H₁₈O₈. Ber. C 81.49, H 3.42. Gef. C 81.34, H 3.83.

Diphthaloyl-perylen aus der Perylen-diphthaloylsäure A₁: Um die Ringschlüsse zu bewerkstelligen, hält man eine Lösung von 0.2 g der Säure A₁ in 30 ccm Nitrobenzol 10 Min. im Sieden. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kryställchen reinigt man durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol und Chinolin. Dunkle Nadelchen. Die Küpe ist reinblau, die Lösung in konz. Schwefelsäure blaugrün. Das Produkt gleicht in seinen Eigenschaften dem seinerzeit von Zinke und Mitarbeitern beschriebenen Diphthaloyl-perylen. Es ist wahrscheinlich ein durch eine schwer entfernbare Beimengung verunreinigtes Diphthaloyl-perylen B₂.

3.224 mg Subst.: 9.92 mg CO₂, 1.10 mg H₂O.

C₃₀H₁₆O₄. Ber. C 84.35, H 3.15. Gef. C 83.91, H 3.81.

Die Mutterlauge enthält noch unveränderte Perylen-diphthaloylsäure A₁.

β-Perylenoyl-(3)-propionsäure (III).

Man erhitzte 7 g Perylen, 10 g Succinylchlorid und 10 g wasserfreies feingepulvertes Aluminiumchlorid in 140 ccm Schwefelkohlenstoff unter Feuchtigkeitsabschluß bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, destillierte dann das Lösungsmittel ab und zersetzte auf die übliche Weise mit Eis und verd. Salzsäure. Das Reaktionsprodukt war ein dunkles olivgrünes Pulver; Rohausb. 10 g. Zur Isolierung der Säure extrahierte man aus der Hülse mit siedendem Xylol. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbbraune Plättchen aus; Ausb. 1.5 g.

Die Verbindung ist in siedendem Methylalkohol schwer löslich, in Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig in der Siedehitze mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluoreszenz löslich, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol mit braunroter Farbe. In wäßriger Natronlauge und Ammoniak löst sie sich, besonders beim Erwärmen, mit citronengelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst hellviolett und wird nach kurzem Stehenlassen über Dunkelblau rein smaragdgrün. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus der 40- bis 50-fachen Menge siedendem Nitrobenzol um.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wird die reine Verbindung bei 240° dunkler und schmilzt bei 255°.

4.735 mg Sbst.: 14.14 mg CO₂, 1.86 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 81.79, H 4.58. Gef. C 81.44, H 4.40.

Der in der Hülse verbliebene Extraktionsrückstand war ein schwarzbraunes Pulver, das in wäßriger Natronlauge und Ammoniak z. Tl. mit dunkelroter Farbe löslich war. Der durch Umfällen aus alkalischer Lösung gereinigte Stoff löste sich in konz. Schwefelsäure mit ultramarinblauer Farbe und roter Fluorescenz. Die dunkelrote alkalische Lösung wurde auf Zusatz von Küpensenz braungelb.

Tetrabrom-β-perylenoyl-propionsäure.

Man läßt 0.2 g feingepulverte Säure, aufgeschlämmt in 30 g Eisessig, mit 0.5 g Brom 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Geringe Bromwasserstoffentwicklung, Abscheidung gelber Plättchen. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem Xylol um und erhält die Bromverbindung in orangeroten Plättchen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau, der Schmelzpunkt liegt bei 190°. In wäßriger Natronlauge und Sodälösung löst sich die Substanz schwer mit gelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz.

6.092 mg Sbst.: 6.86 mg AgBr.

C₂₄H₁₂O₃Br₄. Ber. Br 47.87. Gef. Br 47.92.

β-Perylenoyl-propionsäure-methylester.

In eine Aufschlammung von 0.1 g feingepulverter Säure in Methylalkohol leitet man bis zur Sättigung unter Wasserkühlung Chlorwasserstoff ein, läßt dann zunächst unter Feuchtigkeitsabschluß 12 Stdn. stehen und beendet die Veresterung durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade. Es tritt allmählich Lösung ein. Man scheidet den Ester durch Verdünnen mit Wasser ab und krystallisiert aus siedendem Methylalkohol um. Orangefarbene Plättchen, Schmp. 183°. In Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und siedendem Äthanol löst sich der Ester mit gelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst zunächst dunkelblau, nach kurzem Stehenlassen schlägt die Farbe in Dunkelgrün um.

4.367 mg Sbst.: 13.04 mg CO₂, 1.90 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₃. Ber. C 81.94, H 4.95. Gef. C 81.44, H 4.87.

β-Perylenoyl-propionsäure-äthylester.

Dieser Ester wird analog dem Methylester unter Verwendung von Äthylalkohol dargestellt. Zur Reinigung krystallisiert man aus Essigester um. Braungelbe Plättchen, schwer löslich in siedendem Methylalkohol, leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol und in siedendem Essigester und Äthanol. Die Lösungen haben gelbe Farbe und intensiv grüne Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gleich der des Methylesters. Schmp. 168°.

3.190 mg Sbst.: 9.50 mg CO₂, 1.44 mg H₂O. — 4.170 mg Sbst.: 6.03 ccm *n*₁₀₀-Na₂S₂O₃.

C₂₆H₂₀O₃. Ber. C 82.07, H 5.30, O. C₂H₅ 11.84. Gef. C 81.22, H 5.05, O. C₂H₅ 10.87.

Verbindung IV (?).

Man erwärmt 0.5 g β-Perylenoyl-propionsäure mit 30 ccm Essigsäureanhydrid auf dem siedenden Wasserbade bis zur vollständigen Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Verbindung in gelben, z. Tl. zu Drusen verwachsenen Nadeln ab. Man reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol, in dem die Substanz mit tiefblaugrüner Farbe löslich ist. Feine kupferfarbige Nadeln. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst hellrosa, in kurzer Zeit schlägt sie über Braunrot in schmutziges Olivgrün um. Die neue Verbindung ist auch in siedender wäßriger Natronlauge unlöslich und nicht verküppbar.

3.777, 3.250 mg Sbst.: 11.90, 10.25 mg CO₂, 1.41, 1.17 mg H₂O.

C₂₄H₁₄O₂. Ber. C 86.20, H 4.22. Gef. C 85.93, 86.01, H 4.18, 4.03.