

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXXVIII. Mitteilung)

Über Verbrennungswärmen von Perylenderivaten

Von

ALFRED PONGRATZ, FRANZ GRIENGL und JOSEF CECELSKY

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie und dem
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Die seinerzeit begonnene Untersuchung der Verbrennungswärmen¹ wurde fortgesetzt, die Messungen an 1, 12-Perylenchinon und 3, 10-Perylenchinon wiederholt und

α, α' -Dinaphthyl,	3, 9-Perylendikarbonsäure,
3, 9-Dichlorperylen,	3, 9-Dichlor-4, 10-Dibenzoylperylen,
3, 9-Dibromperylen,	3, 9-Dibrom-4, 10-Dibenzoylperylen,
	3, 9-Dichlor-4, 10-Diazetylperylen,
	3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylen und
	3, 9-Dichlor-4, 10-Dibutrylperylen

neu gemessen.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen erfolgte in der von W. A. ROTH², H. GINSBERG und R. LASSÉ beschriebenen Mikroapparatur. Der Arbeitsgang und die Berechnung des in Tabelle 1 aufgestellten Zahlenmaterials waren die gleichen wie sie von uns loco cit. bereits beschrieben wurden. Die Eichung wurde mit Benzoessäure (Kahlbaum), geprüft von P. v. VERKADE, und mit Merckschem Naphthalin für kalorimetrische Zwecke neu durchgeführt und ergab aus einer Meßreihe von 16 Bestimmungen den Wert von 587·6 g mit einer mittleren Abweichung von 3·7 g vom Mittel.

Nach einer notwendig gewordenen Reparatur der Mikrobombe wurde der Wasserwert neuerdings nachgeprüft und aus sechs Bestimmungen der Wert von 589·1 g mit einer mittleren Abweichung vom Mittel um 0·51 g gefunden.

Die dem Wasserwert von 587·6 zugrunde liegenden Berechnungen sind in der Tabelle 1 mit einem Sternchen versehen.

¹ A. PONGRATZ und F. GRIENGL, Monatsh. Chem, 53/54 Wegscheiderfestschrift, 1929, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138 Suppl., 1929, S. 256.

² W. A. ROTH, H. GINSBERG und R. LASSÉ, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 417.

Die gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 mitgeteilt:

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Einwaage	Korr. Temperaturerhöhung in °C	Verbrennungswärme in 15° cal für 1 g Substanz	Nr. des Versuches	Einwaage	Korr. Temperaturerhöhung in °C	Verbrennungswärme in 15° cal für 1 g Substanz
α, α' -Dinaphthyl				3, 9-Dibrom-4, 10-Dibenzoylperlylen			
1	0·1154	1·8580	9432·4	1	0·1912	2·0280	6223·9
2	0·1376	2·2188	9436·3	2	0·2029	2·1530	6216·4
3	0·0970	1·5640	9423·2	3	0·1798	1·9080	6229·1
im Mittel			9430·6	4	0·1754	1·8590	6224·0
Molekulare Verbrennungswärme 2396·4 Kcal				5	0·1900	2·0150	6214·3
3, 9-Dichlorperlylen				6	0·1745	1·8620	6249·7
1	0·1620	2·0146	7282·5	im Mittel			6226·2
2	0·1651	2·0580	7301·7	Molekulare Verbrennungswärme 3847·7 Kcal			
3	0·1448	1·8050	7297·5	3, 9-Dichlor-4, 10-Diazetylperlylen			
4	0·1508	1·8780	7294·3	1	0·1442	1·7060	6927·0
5	0·1349	1·6810	7283·8	2	0·1474	1·7530	6955·0
im Mittel			7291·9	3	0·1455	1·7210	6920·2
Molekulare Verbrennungswärme 2340·7 Kcal				4	0·1453	1·7216	6923·6
3, 9-Dibromperlylen				5	0·1414	1·6810	6951·7
1*	0·1412	1·3672	5652·8	im Mittel			6935·5
2*	0·1441	1·4025	5674·2	Molekulare Verbrennungswärme 2809·1 Kcal			
3*	0·1508	1·4624	5659·6	3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperlylen			
im Mittel			5662·2	1*	0·1273	1·5155	6939·3
Molekulare Verbrennungswärme 2321·1 Kcal				2*	0·1268	1·5109	6944·7
3, 9-Perylendikarbonsäure				3*	0·1375	1·6380	6960·2
1*	0·1435	1·6847	6847·7	4*	0·1518	1·8060	6946·6
2*	0·1453	1·7060	6848·6	5*	0·1400	1·6676	6946·7
3	0·1508	1·7610	6835·5	im Mittel			6947·5
4	0·1460	1·7060	6840·5	Molekulare Verbrennungswärme 3008·7 Kcal			
5	0·1501	1·7550	6848·0	3, 9-Dichlor-4, 10-Dibutylperlylen			
im Mittel			6844·1	1*	0·1584	1·9400	7152·0
Molekulare Verbrennungswärme 2327·7 Kcal				2*	0·1607	1·9780	7174·0
3, 9-Dichlor-4, 10-Dibenzoylperlylen				3*	0·1606	1·9722	7161·0
1	0·1438	1·7980	7308·7	im Mittel			7162·3
2	0·1324	1·6508	7295·0	Molekulare Verbrennungswärme 3302·5 Kcal			
3	0·1322	1·6529	7310·2				
im Mittel			7304·6				
Molekulare Verbrennungswärme 3865·0 Kcal							

Die Diskussion der im weiteren mitgeteilten Versuchsergebnisse kann mangels der schwer zu erarbeitenden Kenntnis der molaren Schmelz- und Verdampfungswärmen der untersuchten Stoffe naturgemäß mehr qualitativer Natur sein.

A. Homologe Reihen.

In der Tabelle 2 sind die molekularen Verbrennungswärmen der nunmehr untersuchten homologen Reihe der 3, 9-Dichlor-diazylperylene zusammengestellt, in der zwecks Vergleich die früher gemessenen molekularen Verbrennungswärmen der Reihe der Diazylperylene beigelegt sind.

Tabelle 2.

Substanz	Mol. Verb. in W. Kcal	Homologe Differenz	Substanz	Mol. Verb. in W. Kcal	Homologe Differenz
3, 9-Dichlor-4, 10-diazylperylene	2809·1	$2 \times 99·8$	4, 10-Diazetylperylene	2780·5	$2 \times 149·5$
3, 9-Dichlor-4, 10-dipropionylperylene	3008·7		4, 10-Dipropionylperylene	3079·6	
3, 9-Dichlor-4, 10-dibutyrylperylene	3302·5	$2 \times 146·9$	4, 10-Dibutyrylperylene	3395·4	$2 \times 157·9$

In der homologen Reihe der Dichlor-diazylperylene ergab sich nicht einmal annähernde Konstanz des Wertes für die homologe Differenz CH_2 , selbst wenn man berücksichtigt, daß alle Werte sich bloß auf den festen Zustand beziehen. Die gefundene Differenz der molaren Verbrennungswärmen zwischen 3, 9-Dichlor-4, 10-Diazetylperylene und 3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylene beträgt $2 \times 99·8$ Kcal., jene zwischen 3, 9-Dichlor-4, 10-Dipropionylperylene und 3, 9-Dichlor-4, 10-Dibutyrylperylene $2 \times 146·9$.

In der Reihe der dichlorierten Diazylperylene kommen Einflüsse, welche durch wechselnde Stellung der Substituenten auftreten können, wohl kaum in Frage; einerseits wurde zur Synthese der Diazylchlorperylene stets ein und dasselbe 3, 9-Dichlorperylene nach der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion behandelt (Wanderung der Halogenatome bei der FRIEDEL-CRAFTSSCHEN Reaktion unter dem Einfluß des Aluminiumchlorides ist in der Perylenreihe bisher nicht beobachtet worden), so daß bezüglich der Stellungsgleichheit der Chloratome kaum ein Zweifel besteht; daß aber auch Stellungsgleichheit hinsichtlich der Azyreste

herrscht, konnte der eine von uns ³ durch Überführen der Diazyl-dichlorperylene in 3, 4, 9, 10-Perylentetrakarbonsäure zeigen.

B. Halogenverbindungen.

Es ist vielleicht zu vermerken, daß die molare Verbrennungswärme des 3, 9-Dichlor-4, 10-diazetylperylens um 28·6 Kcal. größer ist als die von 4, 10-Diazetylperylen; in ähnlicher Weise unterscheiden sich die Verbrennungswärmen von 3, 9-Dichlorperylen und Perylen, während die Erfahrungen an aliphatischem Material gerade umgekehrt sind (größere Verbrennungswärme des Stammkohlenwasserstoffes gegenüber dem Halogenderivat). In der Tabelle 3 sind die diesbezüglichen Zahlenwerte zu finden.

Tabelle 3.

Substanz	Kcal Mol. Verb. Wärme	Substanz	Kcal Mol. Verb. Wärme	Substanz	Kcal Mol. Verb. Wärme
Perylen	2333·0	3, 9-Dichlorperylen	2340·7	3, 9-Dichlorperylen	2321·1
3, 9-Diazetylperylen	2780·5	3, 9-Dichlor-4, 10-diazetylperylen	2809·1	entsprechende Bromverb. unbekannt	
3, 9-Dibenzoylperylen	3878·0	3, 9-Dichlor-4, 10-dibenzoylperylen	3365·0	3, 9-Dibrom-4, 10-dibenzoylperylen	3847·7
Methan	213·5	Methylchlorid	164·8	Methylbromid	184·7
Äthan	370·9	Äthylchlorid	317·9	Äthylbromid	341·8
Propan	529·7	Propylchlorid	480·2	Propylbromid	499·3

Weiters ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß die Bromverbindungen durchwegs die geringeren Verbrennungswärmen besitzen, die Chlorverbindungen, mit Ausnahme des 3, 9-Dichlor-4, 10-dibenzoylperylens sogar größere Verbrennungswärmen aufweisen als die dazugehörige halogenfreie Stammsubstanz, also Ergebnisse, die mit anderen Erfahrungen im Widerspruch stehen. Es muß hierbei aber bedacht werden, daß unsere Werte sich nur auf den festen Zustand beziehen, deshalb von geringerem Wert für vergleichende Zwecke sind.

³ A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 563.

C. Isomere Perylenchinone.

Wir wiederholten die Messungen an Perylen 1, 12- und 3, 10-Chinon, fanden die in Tabelle 4 mitgeteilten Werte

Tabelle 4.

3, 10-Perylenchinon, mol. Verb. Werte der Einzelbest.	2190·4	} Im Mittel: 2191·4
	2184·8	
	2180·4	
	2201·2	
	2194·2	
	2197·4	
1, 12-Perylenchinon, molare Verbr. Werte der Einzelbest.	2212·9	} Im Mittel: 2211·8
	2211·8	
	2213·1	
	2209·3	

und haben den größeren Energiegehalt des 1, 12-Chinons vor dem 3, 10-Chinon neuerlich festgestellt, wenn auch nicht im selben Ausmaße wie früher. Wir wollen den jüngst ermittelten Zahlen mehr Wert beilegen, da wir glauben, die Reinigung des 3, 10-Perylenchinons auf das Äußerste getrieben zu haben. (Vielfache Umkristallisationen und schließlich Sublimation.) Die Differenz zwischen den beiden Verbrennungswärmen erscheint im Hinblick auf den Gang der Zahlenwerte der einzelnen Messungen zweifellos reell (siehe Tabelle 4).

Leider war uns die Beschaffung hinreichender Mengen an 3, 9-Perylenchinon nicht möglich; dadurch hätte die Zahlenreihe wertvolle Ergänzung erfahren, insbesondere im Hinblick auf die von A. ZINKE⁴ vertretene Auffassung des 3, 9- bzw. 3, 10-Perylenchinons als Phenanthren- bzw. Anthrazenderivat.

Tabelle 5.

Substanz	Mol. Verbr. Wärme	Substanz	Mol. Verbr. Wärme
Perylen	2333·0	Perylen-3, 9-di- karbonsäure	} 2327·6
Naphthalin	1233	α -Naphthoesäure	
Benzoessäure ⁵	771·6	Phthalsäure	1232·4 772·1

⁴ A. ZINKE, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 401—420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 1071—1086.

⁵ Der besseren Vergleichbarkeit halber ist Benzoessäure (fest) mit Phthalsäure verglichen worden.

D. Aromatische Karbonsäuren

besitzen gegenüber ihren Stammkohlenwasserstoffen in vielen Fällen die gleichen Verbrennungswerte wie diese.

Unsere Erfahrung an Perylen-3, 9-dikarbonsäure sei ein weiteres Beispiel dieser qualitativen Erfahrungen (Tabelle 5).

Schließlich untersuchten wir

E. α, α' -Dinaphthyl,

eine Verbindung, die formal von Naphthalin zu Perylen überleitet. Die Unterschiede zwischen der Verbrennungswärme von 2 Mol Naphthalin und 1 Mol α, α' -Dinaphthyl einerseits, zwischen 1 Mol α, α' -Dinaphthyl und 1 Mol Perylen andererseits sind von gleicher Größenordnung (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Substanz	Molare Verbrennungs- wärme in Kcal	Diffe- renzen
Naphthalin	2×1233	
	$= 2466$	
α, α' -Dinaphthyl	2396·4	} 69·6
Perylen	2333·0	} 63·4

Bezüglich der Darstellung der Präparate verweisen wir auf die zahlreichen fortlaufend numerierten Mitteilungen von A. ZINKE⁴ und seinen Schülern.

Hinzufügen möchten wir noch, daß wir die Perylen-3, 9-dikarbonsäure über ihr Dichlorid reinigten (die Säure selbst löst sich erst in der zirka 1500fachen Menge Nitrobenzol), das sehr bequem aus der Säure durch Behandeln mit Benzoylchlorid in der Siedehitze zu gewinnen ist und gleichzeitig daraus kristallisiert werden kann⁶.

Die Fälle, daß Karbonsäurechloride durch Behandeln der Karbonsäuren mit anderen Karbonsäurechloriden erhalten werden, sind nicht zahlreich.

Wir verweisen nur z. B. auf die Gewinnung des Fumarsäurechlorides mit Hilfe von Phthalylchlorid⁷.

⁶ Siehe auch: Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 175.

⁷ Ber. D. ch. G. 18.

Anhang.

Gewinnung von Perylen-3,9-dikarbonsäurechlorid.

(Aus Perylen-3,9-dikarbonsäure und Benzoylchlorid.)

1 g feinst pulverisierte Perylen-3,9-dikarbonsäure wurde mit 100 g Benzoylchlorid versetzt und durch allmähliches Erwärmen bis auf den Siedepunkt des Benzoylchlorides die Reaktion eingeleitet.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff beginnt schon bei zirka 90° und beim Erreichen des Siedepunktes des Benzoylchlorides ist die Reaktion in der Regel beendet. Man filtriert die klare orangerote und gelb fluoreszierende Lösung heiß, aus der sich beim Erkalten das Chlorid der Perylen-3,9-dikarbonsäure in schönen roten Nadeln abscheidet, die am Filter genutscht und mit Benzol gewaschen wurden.

Die nochmals aus Benzoylchlorid umkristallisierte Verbindung wird mehrere Stunden hindurch mit Wasser in der Siedehitze behandelt. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist sehr rein.