

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVIII**, 9.

PYRENSTUDIEN

I. PYRENYL-DIPHENYLMETHANDERIVATE

VON

HAKON LUND UND ARNE BERG



KØBENHAVN

EJNAR MUNKSGAARD

1941

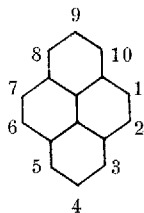
Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

Einleitung.

Die Chemie des Pyrens hat, nachdem dieser Kohlenwasserstoff vor einigen Jahren ziemlich leicht zugänglich geworden ist, wieder neues Interesse auf sich gelenkt. Aus einer Reihe von Patenten ersieht man, dass Pyrenabkömmlinge technische Bedeutung besitzen. Aufgrund umfassender Untersuchungen¹⁾, die in den Laboratorien der I. G. Farbenindustrie ausgeführt wurden, kann man einen gewissen Überblick über die Pyrenchemie gewinnen. Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass das Pyren sehr eigenartige Eigenschaften besitzt, die zu erweiterten Studien anregen. Es fallen vor allem die einfachen Substitutionsregelmässigkeiten ins Auge: Alle Substituenten treten an die Stellungen 3, 5, 8 oder 10, die untereinander gleichwertig sind²⁾; schon vorhandene Substituenten ändern daran nichts. Die aus der Benzolchemie bekannten Orientierungskräfte der Substituenten »erster« und »zweiter« Ordnung sind also beim Pyren ohne merkbaren Einfluss.

¹⁾ VOLLMANN, BECKER, CORRELL und STREECK, ANN. **531**, 1—159 (1937).
— TIETZE und BAYER, ANN. **540**, 189—210 (1939).

²⁾ Bezifferung des Pyrens:



Die Sonderstellung, die das Pyren unter den vielkernigen Kohlenwasserstoffen einnimmt, hat uns veranlasst, die Chemie des Pyrens näher zu bearbeiten, um sie sodann mit der Chemie der einfachen aromatischen Verbindungen vergleichen zu können. Durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Direktor Dr. G. KRÄNZLEIN, Höchst, hat uns die I. G. Farbenindustrie beträchtliche Mengen von Pyren und anderen Chemikalien überlassen, wofür wir auch hier unseren besten Dank aussprechen möchten.

Unsre Arbeit mit den Pyrenderivaten hat oft zu unerwarteten Ergebnissen geführt. Die Stabilitätsverhältnisse, die Reaktionsweisen und besonders die Oxydations- und Reduktionsverhältnisse der Pyrenderivate weichen nicht selten weitgehend von den entsprechenden Eigenschaften der Benzolderivate ab.

Das bereits gewonnene Tatsachenmaterial und die Resultate der Untersuchungen, die im Gange sind, sollen in einer Reihe von Arbeiten veröffentlicht werden. In dieser ersten Mitteilung wird über einige Triarylmethanderivate berichtet.

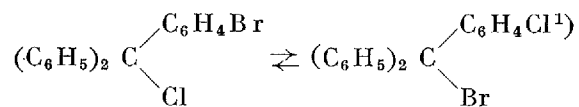
Triarylmethanderivate des Pyrens.

Im Triphenylmethyl-ion und in den freien Radikalen der Triphenylmethylreihe hat die Phenylgruppe eigentümliche Eigenschaften an den Tag gelegt. Um die Erforschung dieses Gebietes hat sich M. GOMBERG vor allen verdient gemacht.

Dass eine Phenylgruppe des Triphenylmethanmoleküls mit einer Pyrengruppe vertauscht werden kann, ohne dass dabei wesentliche Änderungen der Haupteigenschaften des Moleküls hervorgerufen werden, ist zu erwarten: Die Carbinole zeigen Halochromie, und die Triarylmethylhalogenide

spalten mit Silber und anderen Metallen das Halogen unter Bildung freier Radikale ab. Was zunächst interessierte, war, ob und inwieweit die Änderungen der Eigenschaften der Phenylgruppe analogen Veränderungen beim Pyrenkern entsprechen, wenn das Ion oder das Radikal gebildet wird. Es handelt sich dabei im wesentlichen um folgendes:

I. Wenn ein Triphenylcarbinol in ein ionisiertes Salz übergeht, wird p-ständiges Halogen labil und kann leicht durch andere Gruppen ersetzt werden. So tritt in einer Lösung von p-Brom-triphenylmethylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd eine Isomerisation ein, indem Chlor und Brom ihre Plätze wechseln:



Schüttelt man die Lösung mit Silberchlorid, so wird Silberbromid gebildet, und beim Abdampfen des Lösungsmittels gewinnt man p-Chlor-triphenylmethylchlorid. In Tri-p-brom-triphenylmethylchlorid können in derselben Weise alle drei Bromatome durch Chlor ersetzt werden²⁾.

Schüttelt man die gelösten Halogenverbindungen mit Silbersulfat, wird wieder Silberhalogenid gebildet, und das Halogen wird durch den Sulfatrest ersetzt.

II. Auch in den p-Halogen-substituierten, freien Radikalen ist das Halogen labil. Bei anhaltendem Schütteln der Lösung der freien Radikale mit molekularem Silber wird das p-Halogen teilweise unter Bildung freier Radikale höherer Ordnung als Halogensilber abgespalten. Aus p-Brom-triphenylmethyl wird $\frac{1}{2}$ Atom Brom, aus der

¹⁾ GOMBERG, Ber. **42**, 408 (1909).

²⁾ GOMBERG, Ber. **40**, 1861 (1907).

p-Dibromverbindung $\frac{3}{4}$, und aus der p-Tribromverbindung $\frac{7}{8}$ Atom als Silberbromid abgegeben.

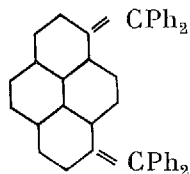
Diese Reaktionen zeigen, dass die chemischen Eigenschaften des Benzolrings wesentlich modifiziert werden, wenn die Triphenylmethylgruppe als Ion oder Radikal auftritt. GOMBERG erklärt diese Reaktionen durch die Annahme chinoider Umlagerungen der Benzolringe. Da nun Pyren sehr leicht Pyrenchinon bildet, liegt der Gedanke nahe, dass der Pyrenkern ähnliche Reaktionen zeige. Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um solche Reaktionen nachzuweisen; es gelang aber nicht, diesen Nachweis zu erbringen. Verschiedene bromsubstituierte Pyrenyl-diphenyl-carbinole wurden dargestellt und in Chloride überführt. Die Chloride sind in flüssigem Schwefeldioxyd ziemlich schlecht löslich; die Lösungen sind grün — eine Ionisation hat also stattgefunden. Die Isomerisationsversuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Lösungen 24 Stunden lang bei 70—80° gehalten und dann das Lösungsmittel abgedampft wurde. Der Rückstand war immer gefärbt und enthielt etwas leicht abspaltbares Brom; es war aber niemals möglich, das Ausgangsmaterial oder einfache Umlagerungsprodukte daraus zu erhalten. Anscheinend waren tiefergreifende Reaktionen unter Bildung gefärbter (chinoider?) Verbindungen eingetreten. Schütteln mit Silberchlorid und Silbersulfat war ebenfalls erfolglos. Beim Schütteln der bromhaltigen Pyrenyl-diphenylmethyl-chloride mit molekularem Silber konnte kein Brom im Silberniederschlag nachgewiesen werden.

Auch Verbindungen des Typus Bis-(diphenyl-chlor-methyl)-pyren wurden synthetisiert. Verbindungen dieser Art, mit Brom im Pyrenkern, zeigten, in SO_2 -Lösung erhitzt, keine nachweisbare Umlagerung.

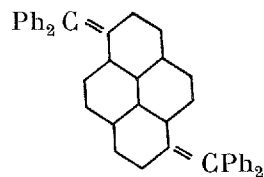
Es muss also festgestellt werden, dass die Halochromie- und Radikalzustände der Triarylmethylgruppe im Pyrenkern nicht dieselben chemischen Resonanzwirkungen auslösen wie im Benzolkern.

Die erwähnten, zweifach tertiären Carbinol-chloride reagieren leicht mit molekularem Silber unter Bildung ungesättigter, sehr intensiv gefärbter Verbindungen. Die Chloride sind in festem Zustand farblos, lösen sich in kaltem Xylol farblos und in heissem Xylol grün. In Schwefeldioxyd und in Eisessig-Schwefelsäure werden sie mit intensiv grüner Farbe gelöst, während die entchlorten Verbindungen in Benzol tief indigoblaue Lösungen liefern.

Diese blauen Lösungen — in Benzol oder Toluol — nehmen Sauerstoff aus der Luft schnell auf, wobei sie braun werden. Die blauen Stoffe reagieren also wie freie Radikale mit zwei trivalenten Kohlenstoffatomen. Einige freundlichst von Dr. K. A. JENSEN, Kopenhagen, ausgeführten Messungen ergaben, dass die Verbindungen Diamagnetismus zeigen. Man muss daher annehmen, dass sie nicht eigentliche Radikale sind, sondern als Pyrenchinon-abkömmlinge angesehen werden müssen:



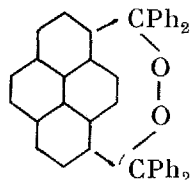
3,10-Bis-(diphenylmethylene)-
pyrenchinon.



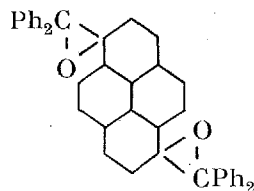
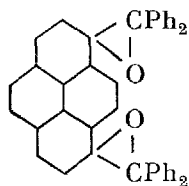
3,8-Bis-(diphenylmethylene)-
pyrenchinon.

Überraschenderweise sind die bei der Sauerstoffaufnahme gebildeten Peroxyde »monomolekular«, d. h. 1 Mol. der Pyrenverbindung + 1 Mol. Sauerstoff bildet ein Mole-

kül $(\text{Ph}_2\text{C})_2:\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2$, dessen Molekulargewicht kryoskopisch festgestellt wurde. Ebenso überraschend war es, dass das Peroxyd viel leichter löslich als der Kohlenwasserstoff ist. Die Formel



ist aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Möglicherweise müssen die Peroxyde als Bi-Radikale mit 2 einwertigen Sauerstoffatomen aufgefasst werden. Die einfachen Triarylmethylperoxyde zeigen bekanntlich in Lösung bei höheren Temperaturen Neigung zur Dissoziation, die unter Umständen zu einer Umlagerung führt, vgl. WIELAND, Ber. 44,2550. — Eine dritte Möglichkeit besteht in der Auffassung der Peroxyde als Äthylenoxydderivate, die aus den freien Radikalen mit einwertigem Sauerstoff als Umlagerungsprodukte entstanden sein können:



Die Peroxyde sind ziemlich instabile Substanzen. In Lösung sowohl wie in festem Zustand sind sie sehr lichtempfindlich, und bei verschiedenen Darstellungen schwankt die Farbe des gewonnenen Produkts erheblich; auch im Dunkeln sind die Lösungen nicht haltbar. Es ist deshalb schwierig, eine begründete Wahl zwischen den erwähnten Strukturmöglichkeiten zu treffen.

Die Darstellung der für diese Untersuchungen benötigten Carbinole gelang durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumverbindungen auf gemischte Phenyl-pyrenyl-ketone. Es wurde ferner versucht, Grignard-Verbindungen der Halogenpyrene zu erhalten, um zu Dipyrenyl-phenyl-carbinolen zu gelangen. Es gelang nicht, Brompyren mit Magnesium zur Reaktion zu bringen, und alle Versuche, Jodpyren darzustellen, scheiterten. Während Chlor und Brom mit grösster Leichtigkeit auf Pyren substituierend einwirken, ist Jod unter allen den versuchten Bedingungen ohne Einwirkung geblieben. Chlorjod und Bromjod, die im allgemeinen als wirksame Jodierungsmittel verwendet werden, reagieren mit Pyren in der merkwürdigen Weise, dass das gesamte Jod frei wird, während das andere Halogen, so als ob es frei wäre, substituierend einwirkt. Die Behandlung von Pyren mit Jod + oxydierenden Mitteln führt nur zur Oxydation, nicht aber zur Jodierung. — Diazotieren von Aminopyren und Zusatz von Kaliumjodid ergibt ein Gemisch von Substanzen, aus dem kein reines Jodpyren gewonnen werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

1. Benzoylpyren wurde nach Ann. 531,108 dargestellt.

Die Reindarstellung wird jedoch etwas bequemer, wenn man nicht das Reaktionsgemisch mit Dampf destilliert, sondern die erhaltene Benzollösung mit Wasser wäscht und die Lösung dann auf etwa 450 ml einengt. Beim Erkalten und nötigenfalls Kratzen mit einem Glasstab kristallisiert dann das Keton langsam ziemlich rein aus. Nach dem Einengen der Mutterlauge und Zusatz von Alkohol kann noch eine weitere — weniger reine — Kristallisation gewonnen werden.

2. Bromierung des Benzoylpyrens.

40 g Benzoylpyren, in 200 ml Eisessig gelöst, wurden langsam unter kräftigem Rühren mit 43 g Brom in 25 ml Eisessig bei 60° versetzt. Danach wurde das Rühren noch eine Stunde lang fortgesetzt. Nach allmählichem Erkalten auf Zimmertemperatur wurden die gelben Kristalle abgesaugt. Ausbeute 55 g. Das Rohprodukt wurde mit 750 ml Toluol gekocht und heiss filtriert. Der Rückstand, 19 g, wurde aus 200 ml Anisol umkristallisiert; Ausbeute 16 g mit Schmp. 257°. Eine Probe, aus etwa 100 Teilen Toluol umkristallisiert, schmolz bei 260—61°, und eine weitere Reinigung war ohne Einfluss auf den Schmelzpunkt.

Die Analyse zeigte, dass reines Dibrom-3-benzoylpyren vorlag, wahrscheinlich 8,10-Dibrom-3-benzoylpyren:

$C_{23}H_{12}Br_2O$; Brom, gefunden: 34,6 und 34,8 %; berechnet: 34,5 %.

Aus dem heissen Toluolfiltrat kristallisiert beim Kühlen ein Gemisch aus, das bei fraktionierter Kristallisation (aus Toluol und anderen Lösungsmitteln) zu verschiedenen Produkten führt, die jedoch sehr schwer trennbar sind. Anscheinend existiert ein Dibrom-benzoylpyren mit Schmp. bei etwa 214° und eines, das bei etwa 200° schmilzt; die Versuche, diese Verbindungen in reinem Zustand zu isolieren, waren jedoch so zeitraubend, dass sie schliesslich aufgegeben wurden.

Theoretisch sind 3 Dibrom-benzoylpyrene (mit Brom ausschliesslich in den substituierbaren Pyrenstellungen) zu erwarten: 8,10-, 5,8- und 5,10-.

Diese sowie die folgenden Halogenverbindungen wurden nach STEPANOW auf Halogen analysiert; Äthylalkohol war jedoch als Reaktionsmedium unbrauchbar: die Sub-

stanzen blieben trotz anhaltenden Siedens in Gegenwart von metallischem Natrium unangegriffen zurück. Dagegen gelingt die Abspaltung des Halogens bei Anwendung von trockenem Amylalkohol. Es wurde festgestellt, dass eine im voraus hergestellte Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol während halbstündigen Kochens den Halogenpyrenverbindungen nur ganz winzige Mengen Halogen zu entziehen vermag. Dadurch wurde eine Unterscheidung zwischen Pyrenkern-Halogen und auf andere Weise gebundenem Halogen ermöglicht.

Die Analysen wurden so ausgeführt, dass die entstandene amylnalkoholische Lösung mit Wasser versetzt und der Alkohol daraufhin mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Die wässrige Lösung wurde dann nach VOLHARD titriert. — Amylalkohol ist bereits früher von FAVREL und BUCHER¹⁾ benutzt worden. Ihr Verfahren unterscheidet sich von dem unsrigen dadurch, dass sie den Alkohol von dem zugesetzten Wasser im Scheidetrichter trennten. Wir halten unser Verfahren für das bessere.

Es darf noch hinzugefügt werden, dass sich Polyhalogenbenzole, z. B. Pentabromanilin, Tetrabromjodbenzol, Trichlorbenzol u. dgl. auf diese Weise bequem analysieren lassen.

3. Diphenyl-pyrenyl-carbinol, $C_{29}H_{20}O$.

Mittels eines einfachen Extraktionsaufsatzes wurden 16 g Benzoylpyren in die Grignard-Lösung aus 3 g Magnesium, 14 g Brombenzol und 200 ml Äther gebracht; das so entstandene Gemisch wurde noch eine Viertelstunde weiter gekocht. Nach dem Zersetzen mit Eis und Ammoniumchlorid wurde die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, ge-

¹⁾ Ann. Chim. anal. Chim. appl. **9**, 321 (1927); C. 1928 I 825.

trocknet und auf etwa 50 ml eingeengt. Nach Zusatz von 100 ml Alkohol kristallisierte das Carbinol in schwach gelblichen Kristallen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol beinahe farblos, und aus Ligroin vollständig farblos wurden. Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle enthalten 1 Mol Kristallalkohol. Ausbeute 19,5 g, Schmp. nach dem Trocknen bei 110° : 167° . Das Carbinol wird in Eisessig-Perchlorsäure mit intensiv bläulichgrüner Farbe gelöst.

Analyse.

815 mg verloren bei 110° 83 mg; ber. für 1 Mol. Kristallalkohol: 87 mg.

Gefunden: 90,5 % C; 5,23 % H.

Berechnet: 90,6 % C; 5,25 % H.

4. Diphenyl-pyrenylmethyl-chlorid, $C_{29}H_{19}Cl$.

6,3 g Diphenyl-pyrenyl-carbinol wurden in 30 ml Benzol gelöst und mit 10 ml Acetylchlorid versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, es wurde aber zur Vollendung der Reaktion noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 75 ml Benzin versetzt, wobei das Chlorid als schwach grünliche Kristalle abgeschieden wurde. Bei nochmaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Benzin wurden farblose Kristalle erhalten. Aus den Mutterlaugen konnte noch ein wenig reines Chlorid gewonnen werden. Ausbeute in allem 5,5 g. Schmp. bei schnellem Erwärmen 186° . Langsam erhitzt schwärzt sich das Präparat und schmilzt unscharf.

Analyse. Chlor, gef. 8,90 %; ber. 8,81 %.

5. Diphenyl-dibrompyrenyl-carbinol, $C_{29}H_{18}Br_2O$.

Eine Grignard-Lösung aus 24 g Brombenzol wurde mit 25 ml Anisol versetzt, und die Hauptmenge des Äthers ver-

trieben. Zu dieser Lösung wurde nach und nach eine Lösung von 25 g Benzoyl-dibrompyren (Schmp. 260°), in 400 ml heissem Anisol zugegeben und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Ammoniumchlorid wurde das Anisol mit Wasserdampf abgetrieben und das Reaktionsprodukt aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 22 g, Zersetzungspunkt 236—38°. Gelbliche Kristalle mit blaugrüner Halochromiefarbe.

Analyse.

Gef. 64,16 % C; 3,64 % H; 29,0 % Br.

Ber. 64,22 % C; 3,35 % H; 29,5 % Br.

6. Diphenyl-dibrompyrenylmethylchlorid,

$C_{29}H_{17}Br_2Cl$.

20 g Carbinol wurden in 200 ml Toluol in Siedehitze gelöst. Durch den Rückflusskühler wurden vorsichtig 10 ml Acetylchlorid zugefügt, und das Gemisch wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann grösstenteils unter vermindertem Druck entfernt. Beim Kühlen kristallisierte das Chlorid beinahe farblos aus. Ausbeute 13,5 g, Zersetzungspunkt etwa 225°.

Analyse.

Gef. 62,36 % C; 3,28 % H; 26,7 % Br; 6,77 % Cl.

Ber. 62,09 % C; 3,06 % H; 28,5 % Br; 6,37 % Cl.

Aus dem Benzoyl-dibrompyren mit dem Schmp. 200° wurde ganz analog ein Carbinol, Zersetzungspunkt 232°, und ein Chlorid, Zers.p. 134°, erhalten. Die Analysen ergaben

für das Carbinol: 64,8 % C; 3,59 % H; 28,9 % Br.

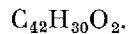
für das Chlorid: 62,5 % C; 3,57 % H; 27,4 % Br;
6,10 % Cl.

(Berechnete Zahlen, s. oben).

7. Erhitzen in flüssigem Schwefeldioxyd.

Die beiden Diphenyl-dibrompyrenyl-methylchloride wurden in flüssigem SO_2 24 Stunden auf 80° gehalten. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieben grüingefärbte Substanzen zurück, die zwar bei der Behandlung mit Natriumamylat in Amylalkohol beträchtliche Brommengen abspalteten; einheitliche Stoffe, die die erwarteten Umlagerungsprodukte sein könnten, liessen sich jedoch nicht isolieren.

8. 3,10-Bis-(diphenyl-oxymethyl)-pyren,



Die für diese und die entsprechende 3,8-Verbindung benötigten Dibenzoylpyrene wurden nach der Vorschrift in Ann. 531, 116 dargestellt.

Die Lösung aus 5 g Magnesium und 36 g Brombenzol in 250 ml Äther wurde in einem Kolben dargestellt. Der Kolben wurde mit einem Extraktionsaufsatz versehen, in dem sich 16 g 3,10-Dibenzoylpyren befanden, und auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Diketon gelöst war. Es entstand eine intensiv blaue Lösung, die beim Schütteln an der Luft braun wurde. Um diese Reaktion — die übrigens noch nicht aufgeklärt ist — zu verhindern, wurde ein Pfropfen im Rückflusskühler lose angebracht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser-Ammoniumchlorid zersetzt, die Ätherlösung schnell mit Wasser gewaschen und vom Wasser getrennt. Nach kurzem Stehen schieden sich schwach bräunliche Kristalle ab, die sich aus Toluol umkristallisieren liessen. Aus der Äthermutterlauge konnten nach der Destillation mit Wasserdampf noch ein paar Gramm Dicarbinol isoliert werden.

Ausbeute 18 g, Schmp. unter Zersetzung etwa 260° .

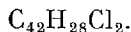
Das Carbinol löst sich in Eisessig-Perchlorsäure mit intensiv grüner Farbe.

Analyse.

Gef. 89,06 % C; 5,41 % H.

Ber. 89,03 % C; 5,30 % H.

9. 3,10-Bis-(diphenyl-chlormethyl)-pyren,



20 g Dicarbinol wurden mit 500 ml Toluol und 25 ml Acetylchlorid zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war; danach wurde das Sieden noch 15 Minuten lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten schieden sich langsam fast farblose Kristalle ab. Ausbeute (lufttrockenes Produkt) 18 g, das bei 120° langsam etwas Kristalltoluol abgibt. Schmp. unter Zers. 280°.

Analyse.

Gef. 83,7 % C; 4,81 % H; 11,8 % Cl.

Ber. 83,56 % C; 4,68 % H; 11,75 % Cl.

Die Lösung des Dichlorids in SO₂ ist grün.

10. 3,8-Bis-(diphenyl-oxymethyl)-pyren, C₄₂H₃₀O₂.

Zur Grignard-Lösung aus 36 g Brombenzol wurden etwa 60 ml Anisol zugegeben und der Äther auf dem Wasserbade verjagt. 16 g 3,8-Dibenzoylpyren wurden in 150 ml etwa 100° heissem Anisol gelöst und nach und nach in die Grignard-Lösung gegeben. Der Kolben wurde mit einem Pfropfen versehen und zwei Stunden auf 100° gehalten. Es entstand eine intensiv blaue Lösung, die nach dem Abkühlen mit Eis und Ammoniumchlorid behandelt wurde. Es schied sich sofort ein sehr feinkörniges kristallinisches Pulver ab, das abgesaugt und auf dem Filter gründlich mit Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute 17 g.

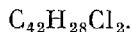
Einige Gramm wurden aus Anisol umkristallisiert; es war aber schwierig, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Zur Analyse wurde eine Probe aus Dioxan kristallisiert und bei 120° getrocknet, Schmp. 273° u. Zers.

Analyse.

Gef. 88,5 % C; 5,27 % H.

Ber. 89,0 % C; 5,30 % H.

11. 3,8-Bis-(diphenyl-chlormethyl)-pyren,



16 g Rohprodukt des entsprechenden Carbinols wurden in 800 ml Toluol suspendiert und 15 ml Acetylchlorid zugegeben. Beim Sieden am Rückflusskühler ging das Carbinol langsam in Lösung, und nach 4 Stunden war die Reaktion als beendet anzusehen. Beim Erkalten schieden sich 10 g Dichlorid ab. Nach Einengen der Mutterlauge auf 200 ml wurden noch 6 g erhalten. Nach den Analysenbefunden enthielten die Kristalle 2 Mol Kristalltoluol, das aber nicht ohne teilweise Zersetzung des Chlorids abgetrieben werden konnte.

Analyse.

Gefunden: 85,7 % C; 5,61 % H; 9,11 % Cl.

Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Cl}_{2,2}\text{C}_7\text{H}_8$: 85,4 % C; 5,63 % H; 9,07 % Cl.

12. 5-Brom-3,10-dibenzoylpyren, $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$.

16 g 3,10-Dibenzoylpyren wurden in 500 ml Eisessig heiss gelöst und 6,2 g Brom in 10 ml Eisessig auf einmal zugegeben. Nach dem Erkalten kristallisierten langsam 12 g gelbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Toluol bei 185° schmolzen.

Analyse.

Gef. 16,4 % Br; ber. 16,4 %.

13. 5-Brom-3,8-dibenzoylpyren, $C_{30}H_{17}O_2Br$.

8 g 3,8-Dibenzoylpyren wurden in 1000 ml siedendem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten auf etwa 90° mit 6 g Brom in 10 ml Eisessig versetzt. Nach allmählichem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur konnten 5 g gelbe Kristalle abgesaugt werden, die aus Toluol umkristallisiert bei $205-07^\circ$ schmolzen.

Analyse.

Gef. 16,3 % Br; ber. 16,4 %.

14. 5,8-Dibrom-3,10-dibenzoylpyren, $C_{30}H_{16}O_2Br_2$.

10 g 3,10-Dibenzoylpyren wurden in 250 ml Nitrobenzol ohne Erwärmen gelöst und mit 12,5 g Brom (4 ml) in 10 ml Nitrobenzol versetzt. Die Lösung wurde langsam auf 120° erhitzt und 2 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Nachdem etwa zwei Drittel des Nitrobenzols unter vermindertem Druck abdestilliert worden waren, wurde während des Erkaltens die Dibromverbindung als gelbe Kristalle ausgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol schmelzen diese Kristalle bei 229° . Ausbeute 11 g.

Analyse.

Gef. 63,7 % C; 2,84 % H; 28,5 % Br.

Ber. 63,4 % C; 2,82 % H; 28,2 % Br.

15. 5,10-Dibrom-3,8-dibenzoylpyren, $C_{30}H_{16}O_2Br_2$.

10 g 3,8-Dibenzoylpyren, in 150 ml Nitrobenzol heiss gelöst, wurden mit 4 ml Brom, mit Nitrobenzol verdünnt, versetzt, und eine Stunde lang auf 120° gehalten. Beim Erkalten fiel das Dibromid sofort rein aus, Schmp. 286° .

Ausbeute 11 g. Aus Xylol, in dem die Substanz schwer löslich ist, kann man sehr schöne Kristalle erhalten; aber der Schmp. bleibt unverändert.

Analyse.

Gef. 63,7 % C; 2,89 % H; 28,1 % Br.

Ber. 63,4 % C; 2,82 % H; 28,2 % Br.

16. 5,8-Dibrom-3,10-bis-(diphenyl-oxymethyl)-
pyren, $C_{42}H_{28}O_2Br_2$.

Zur Grignard-Lösung aus 36 g Brombenzol in Äther wurden 75 ml trockenes Toluol gegeben, worauf der Äther verjagt wurde. 17 g Dibromdibenzoylpyren, in 200 ml Toluol gelöst, wurden dann nach und nach zugegeben und das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der Behandlung des erkalteten Gemischs mit Eis und Salmiak wurde die Toluolschicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck auf etwa 50 ml eingeengt. Nach längerem Stehen in der Kälte kristallisierte das Dicarbinol feinkörnig aus, wurde auf dem Filter zunächst mit wenig eiskaltem Toluol, dann mit Ligroin und schliesslich mit Alkohol gewaschen. Dabei wurde ein fast farbloses Präparat gewonnen, das für die Darstellung des Chlorids rein genug war. Zur Analyse wurde das Carbinol aus Amylalkohol kristallisiert; Schmelzpunkt etwa 205° unter Zers. Ausbeute 12 g.

Analyse.

Gef. 69,3 % C; 3,75 % H; 21,6 % Br.

Ber. 69,6 % C; 3,87 H; 22,1 % Br.

Merkwürdigerweise ist dieses dibromierte Carbinol leichter löslich als das unsubstituierte.

17. 5,8-Dibrom-3,10-bis-(diphenyl-chlormethyl)-
pyren, $C_{42}H_{26}Br_2Cl_2$.

10 g Carbinol wurden in 30 ml Toluol heiss gelöst, mit 6 ml Acetylchlorid versetzt und dann eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung des Dichlorids. Nach dem Erkalten wurden 8 g gelbliche Kristalle abgesaugt. Das Dichlorid wird bei etwa 235° dunkel und verflüssigt sich unter Zersetzung bei 275° .

Analyse.

Gef. 66,5 % C; 3,33 % H; 21,0 % Br; 9,56 % Cl.

Ber. 66,2 % C; 3,42 % H; 21,0 % Br; 9,33 % Cl.

(Der Totalgehalt an Halogen wurde mit Na + Amylalkohol bestimmt. Nach halbstündigem Kochen mit Natriumamyilat wurde 9,47 % Cl gefunden; Brom konnte im Silberniederschlag nur spurenweise nachgewiesen werden; vgl. S. 11).

18. 5,10-Dibrom-3,8-bis-(diphenyl-oxymethyl)-
pyren, $C_{42}H_{28}O_2Br_2$.

Zur Grignard-Lösung von 36 g Brombenzol wurde, nachdem der Äther durch etwa 40 ml Anisol ersetzt worden war, eine Lösung von 15 g Dibrom-dibenzoylpyren in 200 ml Anisol in 6—7 Portionen hinzugegeben und eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Wie gewöhnlich entstand eine intensiv blaue Lösung. Nach der Zersetzung mit Eis + Salmiak wurde das Anisol mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand mit Alkohol gekocht, filtriert und mit kaltem Toluol gewaschen. Ausbeute 14,5 g.

Die Substanz bildet gelbliche Kristalle, die aus Toluol oder (wenig) Trichlorbenzol umkristallisiert werden können. Das Carbinol färbt sich bei etwa 240° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei $280-90^\circ$.

Analyse.

Gef. 70,0 % C; 3,83 % H; 22,1 % Br.

Ber. 69,6 % C; 3,82 % H; 22,1 % Br.

19. 5,10-Dibrom-3,8-bis-(diphenyl-chlormethyl)-
pyren, $C_{42}H_{26}Br_2Cl_2$.

20 g Carbinol wurden in 1200 ml Toluol + 12 ml Thionylchlorid suspendiert und 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wonach die Hälfte des Toluols abdestilliert wurde. Während die Lösung über Nacht im Eisschrank stand, kristallisierten 15 g Dichlorid aus. Das gelbliche Produkt war deutlich lichtempfindlich und musste deshalb im Dunkeln aufbewahrt werden. Zur Reinigung — was aber kaum nötig war — wurde die Substanz in nicht zu heissem Trichlorbenzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Kein definierter Schmelz- oder Zersetzungspunkt.

Analyse.

Gef. 66,0 % C; 3,42 % H; 21,4 % Br; 9,13 % Cl.

Ber. 66,2 % C; 3,42 % H; 21,0 % Br; 9,33 % Cl.

Die bromierten Dichloride wurden wie die bromhaltigen Monochloride in SO_2 -Lösung 24 Stunden lang auf etwa 80° gehalten. Auch hier wurde etwas Brom leicht abspaltbar, aber einfache Umlagerungsprodukte konnten nicht isoliert werden. Während mehrtägigen Stehens bei Zimmertemperatur verblieb das Ausgangsmaterial unverändert.

Peroxyde.

1. Diphenyl-pyrenyl-methyl-peroxyd, $(C_{29}H_{19})_2O_2$.

1 g Diphenyl-pyrenyl-methylchlorid in 30 ml trockenem Benzol wurde mit 1 g molekularem Silber 2 Stunden lang

in einer Kohlendioxydatmosphäre geschüttelt. Nach kurzem Stehen konnte die intensiv olivgrüne Lösung vom Silber-niederschlag abgossen werden; dann wurde sie mit Luft geschüttelt, bis die Farbe verschwunden war. Das Peroxyd fiel dabei sehr feinkörnig aus und wurde auf dem Filter mit Benzol gewaschen. Es war sofort rein. Es gelang übrigens nicht, ein Lösungsmittel zu finden, aus dem es umkristallisiert werden konnte.

Analyse.

Gef. 91,3 % C; 5,03 % H.

Ber. 90,8 % C; 5,00 % H.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Peroxyd allmählich; ein Zersetzungspunkt kann nicht angegeben werden.

2. Peroxyde aus den Dichloriden.

Diese Peroxyde wurden alle folgendermassen dargestellt:

5 g Dichlorid wurden in etwa 200 ml Benzol gelöst oder suspendiert und mit 5 g molekularem Silber in einer Kohlendioxydatmosphäre geschüttelt. Die Lösung wurde vor dem Einfluss des Lichtes geschützt. Nach Beendigung der Reaktion wurde solange Luft in die Lösung eingeleitet, bis die blaue oder blaugrüne Farbe in eine braune übergegangen war. Die Peroxyde waren alle in Benzol sehr leicht löslich. Die gewonnene Lösung wurde vom Silber-niederschlag getrennt und bei niedriger Temperatur auf etwa 10 ml eingeeengt. Diese konzentrierte Lösung wurde dann unter sorgfältigem Umrühren in 100 ml Benzin gegossen, wobei das Peroxyd ausfiel.

Auf diese Weise dargestellt, bilden die Peroxyde stark gefärbte Pulver, die sehr lichtempfindlich sind. Bei chromatographischer Reinigung konnte die Farbe wesentlich

abgeschwächt werden; sie kehrte aber zurück, wenn die Pulver der Luft ausgesetzt waren. Die Peroxyde zeigten in keinem Fall einen definierten Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt. " "

Die Sauerstoffabsorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde gemessen. Die Dichloride wurden in Brombenzol mit Silber in einem zugeschmolzenen Röhrchen geschüttelt, bis die Reaktion als beendet anzusehen war; danach wurde die Sauerstoffaufnahme in der bekannten Weise gemessen: Das Einschmelzrohr wurde in einer mit Sauerstoff oder Luft gefüllten und mit einem Absorptiometer verbundenen Flasche zerbrochen. Das Absorptiometer war mit Brombenzol beschickt. Nachdem so lange geschüttelt worden war, bis die Farbe der ungesättigten Verbindung verschwunden war, wurde das absorbierte Volumen bestimmt. Die absorbierte Sauerstoffmenge war dann angenähert die für die Peroxydbildung berechnete, aber die Absorption hörte nicht auf. Es konnte noch lange Zeit eine Oxydation beobachtet werden, die allerdings mit geringerer Geschwindigkeit vor sich ging. Einige charakteristische Messreihen sollen hier angeführt werden:

Sauerstoffaufnahme von 3,10-Bis-(diphenylmethylen)-pyrenchinon.

Einwaage 0,311 g Dichlorid; berechnetes Sauerstoffvolumen (0°, 760 mm) 11,6 ml. Atmosphärische Luft in der Schüttelflasche. Die angeführten Volumina sind reduziert.

Absorbiert nach

3	12	20	30	60	120	Minuten:
11,3	12,9	15,0	15,5	16,9	18,0	ml O ₂ .

Das 3,8-Bis-diphenylmethylen-chinon absorbiert beträchtlich langsamer; erst nach 20 Minuten ist die theoretische Menge aufgenommen. Die ursprünglich rein indigoblaue Farbe verschwindet ziemlich schnell unter Verbrauch von nur etwa $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff; offenbar vollzieht sich die Reaktion nicht ganz einfach.

Für die kernbromierten Verbindungen liegen die Verhältnisse ähnlich:

5,8-Dibrom-3,10-bis-diphenylmethylen-
pyrenchinon.

Die blaue Farbe verschwindet nach wenigen Minuten und es entsteht eine klare braune Lösung, die langsam schmutzig-braun wird. Ein Versuch sei hier wiedergegeben:

Einwaage 0,422 g Dichlorid; atm. Luft; theor. Sauerstoffvol. 12,4 ml.

Absorbiert nach

2	6	15	35	60	Minuten:
8,5	10,9	12,6	13,9	14,5	ml O ₂ .

Die weitere Oxydation schreitet in den folgenden Stunden sehr langsam vorwärts.

5,10-Dibrom-3,8-bis-diphenylmethylen-
pyrenchinon.

Die Oxydation vollzieht sich beträchtlich langsamer; erst nach 10 Minuten ist die blaue Farbe der Lösung verschwunden; die theoretische Sauerstoffmenge ist nach 20 Minuten aufgenommen.

Einwaage 0,594 g Dichlorid; theor. Vol. 17,5 ml.

Absorbiert nach

	20	30	120	Minuten:
	17,8	19,5	21,5	ml O ₂

Nach 20 Minuten war die Farbe hellrot und wurde nach und nach braun.

Kryoskopische Messungen.

A. Das freie Radikal Diphenyl-pyrenyl-methyl.

Es wurde nur eine orientierende Messung ausgeführt, um die ungefähre Dissoziation des Hexa-aryläthans schätzen zu können. Die Bestimmung wurde in der folgenden Weise durchgeführt: Nach Festlegung des Schmelzpunktes des Benzols unter Kohlendioxyd wurden das Chlorid und das molekulare Silber — unter Luftausschluss — zugegeben und das Gemisch mittels eines elektromagnetischen Rührers eine Stunde gerührt, wonach der neue Schmelzpunkt ermittelt wurde.

0,421 g Chlorid in 50,0 ml Benzol mit 0,5 g Silber behandelt zeigte eine Schmelzpunktserniedrigung um 0,090°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht der ungesättigten Verbindung zu 496. (Konstante für Benzol 5,10). Für das monomere Radikal ergibt sich $M = 367$, und die Dissoziation des Hexa-aryläthans beträgt somit

$$\alpha = \frac{734}{496} - 1 = \text{etwa } 50 \%$$

Zum Vergleich sei hier angeführt, dass Hexaphenyläthan zu etwa 10%, Tetraphenyl-dibiphenyl-äthan zu etwa 15% und Tetraphenyl-dinaphthyl-äthan zu etwa 50% dissoziiert sind.

B. 3,10-bis-diphenylmethylen-pyrenchinon.

0,331 g Dichlorid (+ Silber) in 50,0 ml Benzol.

$\Delta T = 0,063^\circ$. M gefunden 534, berechnet 532.

Unmittelbar nach dieser Messung wurde Luft eingeleitet. Nach 3 Minuten war die blaue Farbe verschwunden, und es wurde nun $\Delta T = 0,069^\circ$ gefunden. Die Peroxybildung hat also die Zahl der gelösten Moleküle nicht verringert. Nach 3 Stunden wurde ΔT zu 0,138 ermittelt. (Die Lösung wurde während dieser Zeit häufig mit Luft geschüttelt). Die Oxydation hatte somit die Zahl der gelösten Moleküle etwa verdoppelt.

5,10-Dibrom-3,8-bis-diphenylmethylen-pyrenchinon.

0,448 g Dichlorid (+ Silber) in 35,0 ml Benzol.

$\Delta T = 0,062^\circ$. M gef. 1072; M ber. 690.

Diese Substanz ist somit stark assoziiert. Nach 45 Minuten langem Durchleiten von mit Benzoldampf bei $6-8^\circ$ C gesättigter Luft wurde $\Delta T = 0,102^\circ$ gefunden, woraus $M = 695$. Mol-gewicht des einfachen Peroxyds: 722. Dieses Peroxyd, das verhältnismässig stabil ist, wurde isoliert und chromatographisch gereinigt; sein Molekulargewicht wurde in Äthylenbromid ($K = 11,8$) bestimmt.

0,361 g Peroxyd in 54,6 g Äthylenbromid ergab

$\Delta T = 0,108^\circ$.

0,249 g Peroxyd, in 54,6 g Äthylenbromid ergab

$\Delta T = 0,073^\circ$.

Daraus berechnet sich $M = 724$, bzw. 720, ber. 722.

Die Konstante des Äthylenbromids wurde mittels Pyrens kontrolliert. Es ist zu beachten, dass die Luftfeuchtigkeit

den Gefrierpunkt des Äthylenbromids merkbar herabsetzt. Bei solchen Messungen muss deshalb das Eindringen feuchter Luft sorgfältig ausgeschlossen werden.

Die Reinigung des Peroxyds geschah in der folgenden Weise: 2 g grün oder violett gefärbtes Roh-peroxyd wurde in 100 ml Benzol + 50 ml Benzin (Sp. 60—80°) gelöst und durch Aluminiumoxyd gesaugt. Die gefärbten Bestandteile wurden zuerst absorbiert. Das Filtrat wurde, vor dem Licht geschützt, bei niedriger Temperatur stark eingengt und mit Benzin gefällt. Ausbeute 1,0 g. Beim Eintauchen in eine auf 175° erhitzte Flüssigkeit zersetzt sich das Peroxyd sofort, bei 170° merkbar langsamer.

Halochromie.

Die pyrenhaltigen Triarylcabinole zeigen beim Übergang in die ionisierten Salze die gewöhnlichen Farberscheinungen. Die »Basizität« der Carbinole wird etwas erhöht, wenn eine Phenylgruppe durch eine Pyrenylgruppe ersetzt wird: Eine Lösung von Triphenylcarbinol in heissem Eisessig ist farblos, während die entsprechende Lösung von Diphenylpyrenylcarbinol deutlich grün ist. Werden in die Phenylgruppen Methoxylgruppen in ortho- oder para-Stellung eingeführt, steigt bekanntlich die Basizität. Ohne genaue Messungen ausgeführt zu haben, können wir schätzen, dass eine Pyrenylgruppe etwa dieselbe Wirkung hat wie eine p-Anisylgruppe.

Der Einfluss des Pyrenkerns auf die Farbe der Salze ist augenfällig. Während das Triphenylmethyl-ion gelb ist und nur im äussersten Teile des sichtbaren Violetts absorbiert, ist das Diphenyl-pyrenylmethyl-ion grün und besitzt eine sehr hohe Bande an der Grenze des sichtbaren Rots nebst

einer Bande am violetten Ende des sichtbaren Spektrums. Führt man in die Phenylgruppen auxochrome Gruppen ein, so ändert sich das Bild. Eine Resorcyldimethyläther-gruppe verschiebt das Maximum der roten Absorptionsbande deutlich ins sichtbare Gebiet hinein, und zwei solcher Gruppen bringen das Maximum in unmittelbare Nähe des Maximums des 2,4,2',4'-Tetramethoxy-triphenylmethylions. Die Absorptionsbande des Pyrenabkömmlings ist jedoch viel breiter als die des Triphenylmethanderivates. Die Absorptionskurven der erwähnten Triarylmethyl-ionen sind in der Figur auf Seite 29 aufgezeichnet. Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Hilger-Nutting Spektrophotometer ausgeführt. Die Farben der Lösungen (in Eisessig-Schwefelsäure) sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

	Triphenyl- methyl	Diphenylpyrenyl- methyl
Unsubstituiert	gelb	grün
2,4-Dimethoxy	orange	grün
2,4,2',4'-Tetramethoxy	blaurot	rein blau.

Die neuen Carbinole wurden nach bekannten Methoden dargestellt:

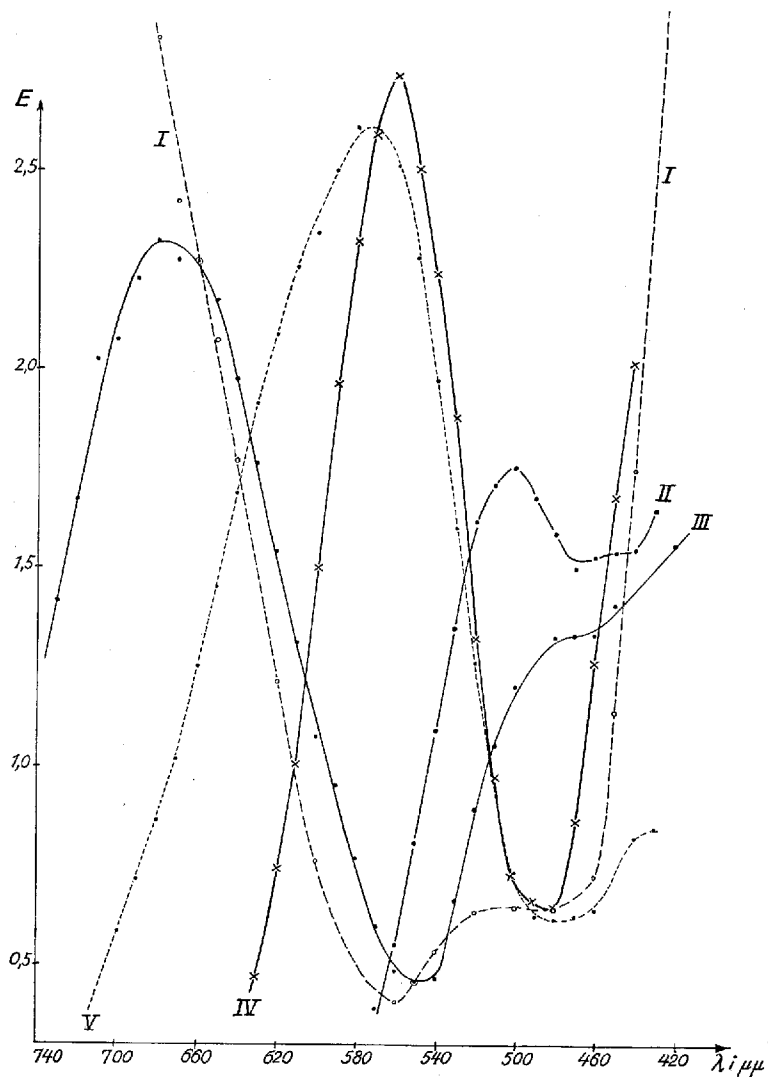
2,4-Dimethoxydiphenyl-pyrenyl-carbinol,
 $C_{31}H_{24}O_3$, aus Benzoylpyren und Dimethoxyphenyl-magnesiumjodid, Schmp. 204—06°.

Analyse.

Gef. 83,3 % C; 5,55 % H.

Ber. 83,8 % C; 5,41 % H.

2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyl-pyrenylcarbinol, $C_{33}H_{28}O_5$, aus Pyrencarbonsäure-methylester (Schmp. 83°) und Dimethoxyphenyl-magnesiumjodid; Schmp. 184°.



Absorptionskurven der Carbinole in Eisessig-Schwefelsäure.

- I —○—○— Diphenyl-pyrenyl-carbinol.
 II —●—●— 2,4-Dimethoxy-triphenyl-carbinol.
 III —●—●— 2,4-Dimethoxy-diphenyl-pyrenyl-carbinol.
 IV —×—×— 2,4,2',4'-Tetramethoxy-triphenyl-carbinol.
 V —●—●— 2,4,2',4'-Tetramethoxy-diphenyl-pyrenyl-carbinol.

Die E-Werte sind Extinktionen 10^{-5} molarer Lösungen in 10 cm langen Röhren. $E = 10^{-4} \cdot E_{\text{Mol}}$.

Analyse.

Gef. 78,0 % C; 5,55 % H.

Ber. 78,6 % C; 5,55 % H.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Carlsbergfonds ausgeführt, dem wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

