

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XIX**, 5.

---

# PYRENSTUDIEN

## II. REDUKTION DES NITROPYRENS

VON

HAKON LUND UND ARNE BERG



KØBENHAVN

I KOMMISSION HOS EJNAR MUNKSGAARD

1941

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

## Einleitung.

In dieser zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> über Pyrenderivate soll über die Ergebnisse berichtet werden, die bei der Reduktion des Nitropyrens erhalten wurden.

3-Nitropyren wird in einfachster Weise durch Nitrierung von Pyren in Eisessig mit der berechneten Menge konz. Salpetersäure dargestellt, und die Reduktion von Nitropyren zu Aminopyren nach den bekannten Methoden gestaltet sich auch sehr leicht. Dagegen sind die aus der Benzolchemie bekannten Zwischenstufen der Reduktion: Nitroso-, Azoxy-, Hydroxylamino, Azo- und Hydrazo-verbindungen in der Pyrenreihe bisher nicht beschrieben worden. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, diese Stoffe darzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren. Es ist uns bisher jedoch nicht gelungen, sämtliche Zwischenstufen zu isolieren; trotz vieler Bemühungen fehlen in der genannten Reihe noch die Azo- und die Hydrazoverbindungen.

Ein solches Ergebnis kann nicht überraschen. Die Nitrosubstitute mehrkerniger Kohlenwasserstoffe weichen in ihrem Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln beträchtlich von den Nitro-benzolkohlenwasserstoffen ab. Die Anzahl der Literaturangaben über partielle Reduktion solcher Verbindungen ist verhältnismässig gering; es geht jedoch aus den vorliegenden Arbeiten klar hervor, dass die Reduktions-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XVIII, 9 (1941).

verfahren, die sich in der Benzolchemie bewährt haben, oft andersartige Reaktionen hervorrufen, wenn sie auf mehrkernige Nitrokohlenwasserstoffe angewendet werden. Zur Erläuterung soll hier eine kurze Übersicht über solche Untersuchungen gegeben werden, und zwar sollen dabei die Ergebnisse der von uns vorgenommenen, entsprechenden Versuche mit Pyren hinzugefügt werden.

### 1. Kaliumhydroxyd und Alkohol.

Bekanntlich wird Nitrobenzol von alkoholischem Kali in Azoxybenzol überführt.  $\alpha$ -Nitronaphthalin liefert, mit alkoholischem Kali gekocht, einen Teer, aus dem kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden kann. Mit kaltem methylalkoholischem Kali behandelt, gibt  $\alpha$ -Nitronaphthalin wasserlösliche Substanzen, die nicht durch Reduktion, sondern durch Umlagerung entstehen (Kaliumsalz des Naphtochinonmonoxims<sup>1</sup>). Dagegen wird  $\beta$ -Nitronaphthalin von kaltem methylalkoholischem Kali überhaupt nicht angegriffen, während beim Kochen etwas — ungefähr 30 % d. Theor. — Azoxynaphthalin neben grösseren Mengen wasserlöslicher Produkte entsteht<sup>2</sup>). 9-Nitroanthracen wird von methylalkoholischem Kali in Anthrachinonmonoxim umgelagert. Es konnte keine Reduktion festgestellt werden<sup>3</sup>). Auch 9-Nitrophenanthren erleidet hauptsächlich Umlagerung. Es entstehen jedoch kleine Mengen von Azo- und Hydrazophenanthren<sup>4</sup>).

Nitropyren, in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Kaliumhydroxyd gekocht, liefert hauptsächlich Azoxy-

<sup>1</sup>) MEISENHEIMER, Ann. **355**, 299 (1907).

<sup>2</sup>) MEISENHEIMER & WITTE, Ber. **36**, 4164 (1903).

<sup>3</sup>) MEISENHEIMER, Ann. **323**, 205 (1902).

<sup>4</sup>) MEISENHEIMER, Ann. **355**, 307 (1907).

pyren. Es ist jedoch schwierig, in dieser Weise reines Azoxypyren zu erhalten. Die ausgeschiedenen, sehr schwer löslichen Körper, welche unter variierenden Versuchsbedingungen isoliert wurden, waren zwar einander sehr ähnlich — ihr Stickstoffgehalt betrug immer 5,9 bis 6,1 % — konnten aber nicht reines Azoxypyren sein, da dessen Formel 6,28 % N verlangt. Aller Wahrscheinlichkeit nach bestanden die Niederschläge aus Molekülverbindungen von Azoxypyren und Nitropyren: Eine Verbindung aus 1 Mol. Azoxypyren und 1 Mol. Nitropyren enthält 6,06 % N. Bei zweckmässiger Durchführung der Reaktion konnte jedoch schliesslich Azoxypyren in reinem Zustand und mit befriedigender Ausbeute erhalten werden.

## 2. Zinkstaub und alkoholisches Kaliumhydroxyd.

Nitrobenzol liefert Azo- und Hydrazobenzol.  $\alpha$ -Nitronaphthalin wird in einen Körper von unbekannter Konstitution verwandelt. Daneben entsteht etwas  $\alpha$ -Naphthylamin<sup>1)</sup>.  $\beta$ -Nitronaphthalin erzeugt eine gelbe Lösung, die, mit Luft geschüttelt, einen roten Niederschlag liefert, der aus mehreren sauerstofffreien Verbindungen besteht.  $\beta$ -Azonaphthalin konnte aus dem Gemisch isoliert werden. Es muss also angenommen werden, dass primär u. a. Hydrazonaphthalin entstanden ist<sup>2)</sup>. 9-Nitrophenanthren wird mit geringer Ausbeute zur entsprechenden Azoverbindung reduziert<sup>3)</sup>.

Nitropyren wird beim Kochen mit Zinkstaub und Kaliumhydroxyd zum grössten Teil erst als Azoxypyren ausgefällt und darauf langsam — vermutlich auf Grund

<sup>1)</sup> WACKER, ANN. **317**, 375 (1901); CUMMING & STEEL, J. Chem. Soc. **123**, 2464 (1923).

<sup>2)</sup> MEISENHEIMER & WITTE, Ber. **36**, 4153 (1903).

<sup>3)</sup> SCHMIDT & STROBEL, Ber. **36**, 2508 (1903).

der Schwerlöslichkeit dieser Substanz — weiter reduziert. Es bildet sich hauptsächlich Aminopyren. Daneben entstehen mehrere Körper, die nicht isoliert wurden. Die nur schwach gefärbte Lösung wird in Berührung mit der Luft dunkel grün; Hydrazopyren kann somit kaum als die sauerstoffempfindliche Komponente der Lösung in Frage kommen.

### 3. Zinkstaub und Ammoniumchlorid in Alkohol (+ Wasser).

Aus Nitrobenzol entsteht Phenylhydroxylamin.  $\alpha$ -Nitronaphthalin wird sukzessiv in Azoxy-, Azo- und Hydrazonaphthalin überführt, wenn die Reaktionstemperatur zwischen 70 und 75° gehalten wird. Beim Kochen entsteht  $\alpha$ -Naphthylamin<sup>1)</sup>.

Nitropyren wird bei anhaltendem Kochen zum Amin reduziert. Es ist jedoch augenfällig, dass die Reaktion über Zwischenstufen verläuft, und man kann den Prozess derart leiten, dass die entstandene Lösung hauptsächlich Hydroxylaminopyren enthält. Es ist aber bisher nicht gelungen, diese Substanz aus der Lösung zu isolieren, da sie sich während der Aufarbeitung in andere Stoffe verwandelt. Führt man dagegen die Reaktion so aus, dass man zu einem Gemisch von Nitropyren und Zinkstaub Äther und eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid gibt, die etwas freies Ammoniak enthält, kann man eine ätherische Lösung erhalten, die beim Eingiessen in Benzin kristallines, ziemlich reines Hydroxylaminopyren liefert.

### 4. Alkalisulphhydrate.

Nitrobenzol wird in der Kälte zu Phenylhydroxylamin reduziert; in der Siedehitze entsteht Anilin.  $\alpha$ -Nitronaph-

<sup>1)</sup> CUMMING & STEEL, loc. cit.

thalin<sup>1)</sup> und  $\beta$ -Nitronaphthalin<sup>2)</sup> werden bei 0° von alkoholischem Ammoniumhydrosulfid in die Hydroxylamine überführt; beim Erhitzen entstehen die Amine.

Nitropyren wird beim Sieden von Natriumhydrosulfid in wässrigem Alkohol zu Aminopyren reduziert (zweckmässige Methode zur Darstellung des Aminopyrens, Ann. **531**, 109 (1937)). Jedem, der diesen Prozess ausführt, muss es jedoch klar werden, dass die Reduktion in zwei Stufen verläuft: Wenn man zur heissen Suspension von Nitropyren in Alkohol die Sulfidlösung gibt, geht das Nitropyren schnell und unter bedeutender Wärmeentwicklung in Lösung; aber erst nach etwa zweistündigem Sieden ist die Aminbildung beendet. Das Zwischenprodukt ist zweifelsohne Hydroxylaminopyren. Es wurde indessen festgestellt, dass Natrium- oder Ammoniumhydrosulfid auch bei niedriger Temperatur das Nitropyren zum Amin reduziert; es gelang somit nicht, die Reduktion an der Hydroxylaminstufe zum Stillstand zu bringen.

Aus dieser Übersicht geht hervor, dass wir als direkte Reduktionsprodukte des Nitropyrens ausser dem Amin nur Azoxy- und Hydroxylaminopyren haben nachweisen können. Viele andere Reduktionsmittel wurden versucht, jedoch ohne Erfolg. Das Amin konnte mit den verschiedensten Reduktionsmitteln erzeugt werden: Katalytische Reduktion, Reduktion mit Stannochlorid (auch wenn im Unterschuss zugesetzt), Natriumamalgam u. v. a. Elektrolytische Reduktion war erfolglos; es entstand ein schwarzer, kristallisationsunfähiger Teer.

Nach unseren Erfahrungen erzeugen alle Reduktions-

<sup>1)</sup> WILLSTÄTTER & KUBLI, Ber. **41**, 1936 (1908).

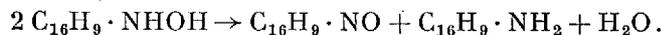
<sup>2)</sup> BAUDISCH & FÜRST, Ber. **50**, 324 (1917).

mittel, die Nitropyren überhaupt angreifen, immer etwas Aminopyren, das an der intensiv blauen Fluoreszenz seiner Lösungen leicht erkennbar ist.

Es gelang uns, ausser den oben erwähnten Reduktionsprodukten noch das Nitrosopyren darzustellen, allerdings auf eine ganz unerwartete Weise. Die gewöhnliche Methode zur Darstellung der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe: Oxydation des entsprechenden Arylhydroxylamins, versagte in diesem Falle trotz zahlreicher Versuche. Als wir aber die Eigenschaften des Hydroxylaminopyrens nach anderen Richtungen hin untersuchten, stiessen wir auf das Nitrosopyren.

Es war unsere Absicht zu untersuchen, ob die Umlagerungsreaktion des Phenylhydroxylamins in p-Aminophenol auf Hydroxylaminopyren übertragen werden kann. Diese Umlagerung wird durch Mineralsäuren bewirkt, am besten durch Schwefelsäure, die die wenigsten Nebenreaktionen hervorruft. Als wir nun eine Hydroxylaminopyren-lösung mit Schwefelsäure vermischten, entstanden augenblicklich zwei Substanzen, von denen die eine sich leicht als das Sulfat des Aminopyrens identifizieren liess, während die andere, ein roter, sehr schön kristallisierender Körper, sich als Nitrosopyren erwies.

Statt einer Umlagerung hat also die Säure eine Disproportionierung bewirkt:



Eine solche Disproportionierung eines Arylhydroxylamins ist unsers Wissens nicht früher beobachtet worden. Doch ist die Beobachtung BAMBERGERS<sup>1)</sup>, dass Phenyl-

<sup>1)</sup> BAMBERGER & BRADY, Ber. **33**, 274 (1900).

hydroxylamin in luftfreier, wässriger Lösung in Gegenwart von Natriumhydroxyd Azoxybenzol und Anilin liefert, wohl so zu deuten, dass zuerst zwei Mol. Hydroxylamin ein Mol. Anilin und ein Mol. Nitrosobenzol ergeben, woraufhin sich das Nitrosobenzol sofort mit Phenylhydroxylamin unter Bildung von Azoxybenzol umsetzt. Diese letzte Reaktion tritt nicht in saurer Lösung ein. Der Unterschied zwischen dem Phenyl- und dem Pyrenylhydroxylamin besteht also darin, dass die Disproportionierung des letztgenannten auch in saurer Lösung stattfindet. Die Umlagerung Hydroxylamin  $\rightarrow$  Aminophenol konnte beim Pyrenabkömmling nicht nachgewiesen werden, sei es nun, weil sie nicht stattfinden kann, oder aber weil die Disproportionierung so schnell verläuft, dass die gebildete Oxyaminmenge minimal wird.

Die fehlgeschlagenen Versuche, Nitrosopyren bei Oxydation des Hydroxylamins zu gewinnen, finden durch die Disproportionierung ihre Erklärung: das sofort gebildete Amin wird zu einem Anilinschwarz-ähnlichen Körper oxydiert, und Nitrosopyren wird — wie die Versuche zeigen — von kalter, schwefelsaurer Chromsäurelösung rasch weiter oxydiert.

Weitere Versuche, um die noch fehlenden Verbindungen Azo- und Hydrazopyren zu erhalten, sind zurzeit im Gang.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Nitropyren und alkoholisches Kali. Darstellung von Azoxypyren.

Beim Erhitzen einer Suspension oder einer Lösung von Nitropyren in Alkohol, die Kaliumhydroxyd enthält, wird die anfangs gelbe Lösung bald dunkel; nach einiger Zeit

setzt sich ein brauner, sehr schwerlöslicher Niederschlag in Flocken ab, und das Nitropyren verschwindet. Obgleich die Versuchsbedingungen zunächst in vielfacher Weise variiert wurden — verschiedene Alkohole und verschiedene Kalikonzentrationen wurden verwendet — wurden Produkte erhalten, deren Stickstoffgehalt ziemlich konstant war, aber keiner einfachen Formel entsprach. Die folgenden Ergebnisse wurden ermittelt:

Stickstoffgehalt der ausgeschiedenen, umkristallisierten Produkte: In Äthylalkohol bei variierender Kalikonzentration 5,88, 5,95, 6,04, 6,06, 5,94 ‰; in n-Propylalkohol 5,84, 5,99 ‰; in n-Butylalkohol 5,90, 5,99 ‰; in Isoamylalkohol 5,90, 5,98 ‰.

Die Formel des Azoxypyrens verlangt 6,28 ‰ N. Es dürfte somit ein Gemisch vorliegen. Wiederholte Umkristallisierungen führten nicht zu einer Trennung der Produkte. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte das gebildete Azoxypyren mit noch vorhandenem Nitropyren eine Molekülverbindung der zwei Komponenten gebildet, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht weiter reagieren konnte. Ein direkter Beweis hierfür konnte jedoch nicht erbracht werden, da auch das reine Azoxypyren in Alkohol so schwer löslich ist, dass das Zusammengiessen gesättigter Lösungen der beiden Stoffe keinen Niederschlag hervorruft.

Schliesslich stellte sich heraus, dass annäherungsweise reines Azoxypyren erhalten werden kann, wenn eine Lösung von Nitropyren in siedendem Alkohol mit hinreichend viel Kaliumhydroxyd versetzt wird. Die Darstellung des Azoxypyrens gelang in befriedigender Weise nach der folgenden Vorschrift:

Eine Lösung von 10 g Nitropyren in 1250 ml siedendem Alkohol wurde mit einer Lösung von 55 g Kaliumhydroxyd

in 125 ml heissem Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Nach etwa 15 Minuten begann die Ausscheidung des Azoxypyrens, und nach einer Stunde war die Reaktion beendet. Der Niederschlag wurde auf dem Filter zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 6,5 g. Das Produkt wurde zur Reinigung mit 100 ml Äther gründlich ausgekocht und dann aus etwa 1 l Xylol umkristallisiert. Es wurden auf diese Weise 4,0 g braune Kristalle erhalten, die bei 264° korr. schmolzen und sich bei Erhöhung der Temperatur um wenige Grade unter Luftentwicklung zersetzten.

Die alkoholische Mutterlauge des Rohproduktes fluoreszierte intensiv blau (Anwesenheit von Aminopyren).

Analyse.

Gef. 85,9 % C; 4,15 % H; 6,37 % N.

Ber. für  $C_{32}H_{18}ON_2$ : 86,1 % C; 4,07 % H; 6,28 % N.

Die Reduktion des Nitropyrens zum Azoxypyren verlief etwas schneller mittels einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Glukose:

5 g Nitropyren wurden in 700 ml heissem Alkohol gelöst und auf etwa 70° abgekühlt; danach wurden 5,5 g Traubenzucker, in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt, und endlich wurde mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 5 ml Wasser versetzt. Nach wenigen Minuten schied sich das Azoxypyren als gelbroter Niederschlag mit einer Ausbeute von 3,0 g ab; Schmp. nach Umkristallisieren aus Xylol 263° korr.

Analyse.

Gef. 85,6 % C; 4,17 % H; 6,22 % N.

Azoxypyren ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich und wird deshalb von den verschiedenen Reduktionsmitteln sehr langsam angegriffen. Am leichtesten wird es zum Amin reduziert, wenn das flockige Rohprodukt mit alkoholischem Ammoniumhydrosulfid erhitzt wird. Wenn die Substanz in Form kompakterer Kristalle vorliegt, ist es praktisch unmöglich, sie in Reaktion zu bringen.

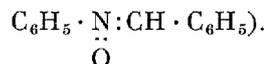
Ausser bei den erwähnten Prozessen kann das Azoxypyren auf folgende Weisen erhalten werden: durch Reduktion von Nitrosopyren mittels alkoholischen Kalis, durch Oxydation von Hydroxylaminopyren mit Sauerstoff und durch Zusammengiessen der Lösungen von Nitrosopyren und Hydroxylaminopyren.

## II. Nitropyren und Zinkstaub + Ammoniumchlorid.

Die Klarlegung der Vorgänge bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Nitropyren in alkoholischer Lösung erwies sich als sehr schwierig; einige hierbei gewonnene Erfahrungen sollen im folgenden nicht unerwähnt bleiben.

Eine Lösung oder Suspension von Nitropyren in Alkohol, dem etwas Ammoniumchlorid oder Ammoniakwasser zugesetzt ist, wird von Zinkstaub in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller reduziert. Wenn die Luft nicht ausgeschlossen wird, entsteht dabei Azoxypyren, das nur sehr langsam weiter reduziert werden kann. Wird der Zutritt von Luft verhindert, erhält man schliesslich eine hellgelbe Lösung, die hauptsächlich Hydroxylaminopyren neben einer kleinen Menge Aminopyren enthält. Wird die Lösung sehr lange gekocht, erhält man das Amin als Hauptprodukt. Die Reduktion tritt schneller ein, wenn etwas freies Ammoniak neben dem Ammoniumchlorid zugegen ist.

Die alkoholische Lösung des Hydroxylaminopyrens wird vom Luftsauerstoff ausserordentlich schnell zu Azoxypyren oxydiert. Die beinahe farblose Lösung wird in Berührung mit der Luft augenblicklich rot, und das flockige Azoxypyren scheidet sich an der Oberfläche der Lösung ab. Da es nicht gelang, das Hydroxylaminopyren aus der alkoholischen Lösung zu isolieren, versuchten wir, es mittels Benzaldehyds abzufangen. (Bekanntlich gibt Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd eine Verbindung



Wir erhielten dabei auch einen Niederschlag, der sich aber als die Schiff-Base aus Benzaldehyd und Aminopyren erwies. (Schmp. 122°; Analyse: Gef. 90,7 % C; 4,98 % H; 4,75 % N. Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}$ : 90,5 % C; 4,96 % H; 4,59 % N.) Zum Vergleich wurde diese Verbindung aus Aminopyren hergestellt, und die Identität der beiden Substanzen wurde sichergestellt.

Es wurde versucht, das Hydroxylaminopyren beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser zu isolieren. Es fiel ein nur schwach gefärbter Niederschlag aus, der sich aber nach wenigen Minuten in ein Gemisch von Azoxypyren und Aminopyren verwandelt hatte. Der von BAMBERGER beobachtete Zerfall des Phenylhydroxylamins in Azoxybenzol und Anilin in Gegenwart von wässrigem Kaliumhydroxyd tritt hier offenbar schon mit kleinen Mengen Ammoniak schnell ein.

In ätherischer Lösung verläuft die Luftoxydation des Hydroxylaminopyrens beträchtlich langsamer als in alkoholischer Lösung. Zwar wird die ätherische Lösung schnell rot; aber es dauert 15—30 Minuten, ehe die Ausscheidung des auch in Äther schwer löslichen Azoxypyrens anfängt. Zur

Darstellung des Hydroxylaminopyrens ist es aus diesem und noch anderen Gründen zweckmässig, die Reaktion in Äther durchzuführen. Um das sichere Gelingen dieses Verfahrens zu gewährleisten, ist es aber notwendig, die unten beschriebenen Bedingungen ziemlich genau zu erfüllen. Das betrifft im besonderen die zur Reaktion notwendige Menge der wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid und Ammoniak: Eine wesentlich grössere oder kleinere Menge hindert oder verzögert die Reaktion in hohem Grade.

Wenn die Isolierung des reinen Hydroxylamins erwünscht ist, verfährt man in folgender Weise:

Drei SCHLENK-Röhren<sup>1)</sup>, I, II und III, werden so verbunden, dass zwischen I und II ein Wattefilter und zwischen II und III ein Jena-Glasfilter eingeschaltet ist. In I werden 2 g feingepulvertes Nitropyren, 3 g Zinkstaub (von guter Qualität), 1 ml einer wässrigen Lösung, die aus 2 Vol. 25 % Ammoniumchlorid und 1 Vol. konz. Ammoniakwasser besteht, und endlich 30—40 ml Äther angebracht; Rohr II wird mit 75 ml Leichtbenzin (Sp. 60—70°) beschickt, und die ganze Apparatur wird mit sauerstofffreiem Stickstoff gefüllt. Die Reaktion tritt von selbst oder bei leichtem Schütteln des Rohres ein und wird durch zeitweises Schütteln gefördert. Nach 15—30 Minuten ist das Nitropyren verschwunden und die rote Farbe der Lösung in eine gelbliche verwandelt. Dann wird diese Lösung in das Benzin filtriert. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der bald hellbraun wird. Das Produkt wird filtriert, mit etwas in Rohr II unter Stickstoff eingeführtem

<sup>1)</sup> SCHLENK & THAL, Ber. 46, 2843 (1913); HOUBEN-WEYL, Bd. IV, 960. (Leipzig 1924).

Benzin gewaschen und in einem Stickstoffstrom auf dem Filter getrocknet. Ausbeute 1,2 g. — Die Mutterlauge scheidet beim Stehen an der Luft etwa 0,2 g Azoxyphen ab, das bei Oxydation des in der Mutterlauge verbliebenen Hydroxylamins entstanden ist.

Das Hydroxylaminopyren zersetzt sich sehr unscharf bei etwa 200°.

Analyse.

Gef. 81,8 % C; 4,81 % H; 6,09 % N.

Ber. für  $C_{16}H_{11}ON$ : 82,4 % C; 4,72 % H; 6,01 % N.

Benötigt man nur eine ätherische Lösung von Hydroxylaminopyren, so gestaltet sich die Darstellung wesentlich einfacher:

In einem grossen Reagenzrohr werden 5 g feinpulverisiertes Nitrophen, 8 g Zinkstaub und 3 ml der oben erwähnten Ammoniumchlorid-Ammoniaklösung mit 75—100 ml Äther übergossen. Nach kurzem Rühren mit einem Spatel fängt der Äther an zu sieden. Lässt die Reaktion nach, rührt man wieder kurze Zeit; wird sie zu lebhaft, muss mit Wasser gekühlt werden. Wenn die rote Farbe verschwunden ist, ist die Reaktion beendet, und die Lösung kann leicht vom Zinkschlamm abgegossen werden. Sie kann zu verschiedenen Reaktionen verwendet werden:

a) »Pyren-cupferron«. Beim Eingiessen einer ätherischen, ammoniakhaltigen Lösung von Hydroxylaminopyren in eine ätherische Lösung von Amylnitrit fällt augenblicklich ein gelber, kristallinischer Körper aus. Aus 5 g Nitrophen konnten auf diese Weise 3,5 g erhalten werden. Es handelt sich um das »Pyren-cupferron«,  $C_{16}H_9 \cdot N(NO) \cdot ONH_4$ .

Die Analyse musste mit dem Rohprodukt ausgeführt werden, weil es uns nicht gelang, ein zum Umkristallisieren geeignetes Mittel zu finden.

Analyse.

Gef. 69,1 % C; 4,97 % H; 14,5 % N.

Ber. für  $C_{16}H_{13}O_2N_3$ : 68,8 % C; 4,66 % H; 15,0 % N.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Fällung der Eisen- und Kupfersalze konnte folgendermassen ausgeführt werden: In Aceton, das ein wenig Eisessig enthält, löst sich die Substanz mit gelber Farbe, und die Lösung hält sich beim Zusatz von 1 Vol. Wasser klar. Ein Tropfen Ferrichlorid erzeugt darin sofort einen voluminösen, dunklen Niederschlag, ein Tropfen Kupfersulfatlösung dagegen einen hellbraunen.

b) Lässt man eine Lösung von Hydroxylaminopyren in Äther ruhig an der Luft stehen, scheidet sich langsam und in quantitativer Ausbeute Azoxypyren in reinem Zustand aus.

c) Die Lösung kann zur Darstellung des Nitrosopyrens durch Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure verwendet werden.

Die Darstellung des Nitrosopyrens gelingt am besten mit kleinen Substanzmengen. Eine ätherische Lösung von Hydroxylaminopyren, aus 5 g Nitropyren wie oben beschrieben dargestellt, wird schnell unter kräftigem Rühren in ein Becherglas gegossen, das 100 ml mit 100 ml Äther überschichteter etwa 6-n Schwefelsäure enthält und mit Kohlendioxyd gefüllt ist. Es entsteht eine wässrige Suspension von Aminopyrensulfat und eine orangefarbene ätherische Schicht. Nach der Trennung der Schichten schüttelt man die Wasserphase nochmals mit Äther aus. Die ver-

einigten Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert, wobei man das Nitrosopyren in prachtvollen, roten Nadeln erhält. Ausbeute 1,2—1,3 g, Schmp. 150°.

Aus 1 g Nitropyren konnte 0,4 g (Rohprodukt) erhalten werden, während man aus 10 g nur 1,5 g gewann.

Analyse.

Gef. 82,8 % C; 3,96 % H; 5,92 % N.

Ber. für  $C_{16}H_9ON$ : 83,1 % C; 3,90 % H; 6,06 % N.

0,202 g Nitrosopyren, in 25,1 g Benzol gelöst, erniedrigte den Schmelzpunkt des Benzols um 0,175°. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht des gelösten Nitrosopyrens zu 231; aus der Formel wird 231 berechnet. Das Nitrosopyren ist somit in dieser Lösung völlig monomer.

Die Farbe der Lösungen ist rotorange, ungefähr wie die einer Chromsäurelösung. In ganz dünner Schicht hat die gelbe Farbe einen deutlich grünen Stich.

### Reaktionen des Nitrosopyrens.

Eine alkoholische Lösung von Nitrosopyren, mit wässrigem Ammoniumhydrosulfid kurze Zeit erwärmt, liefert Aminopyren.

Eine alkoholische Lösung, mit ein wenig Kaliumhydroxyd versetzt, gibt nach kurzer Zeit bei etwa 50° Azoxypyren. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Diäthylamin und kocht kurze Zeit, wird auch Azoxypyren erhalten.

Eine ätherische Lösung von Nitrosopyren mit der äquivalenten Menge einer ätherischen Lösung von Hydroxylaminopyren vermischt, liefert in quantitativer Ausbeute Azoxypyren.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Nitrosopyren mit Cyanessigester wurde ein Kondensationsprodukt gewonnen, wahrscheinlich  $C_{16}H_9 \cdot N:C(CN) \cdot COOC_2H_5$ , das jedoch nicht näher untersucht worden ist.

In der Hoffnung, Azopyren zu erhalten, haben wir Nitrosopyren und Aminopyren in Eisessig erhitzt. Es entstand eine schwarze Masse, aus der kein kristallisierbarer Körper isoliert werden konnte.

