DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB
MATEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER, BIND XXII, NR. 15

PYRENSTUDIEN

III.
AMINOPYREN

IV.
ALKYLIERUNG DES PYRENS

VON

HAKON LUND UND ARNE BERG

KØBENHAVN
I KOMMISSION HOS EJNAR MUNKSGAARD
1946

Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S

PYRENSTUDIEN III

Aminopyren.

In Fortsetzung dieser Reihe[1] soll hier über Aminopyren und seine Reaktionen berichtet werden.

3-Aminopyren wird zweckmässig nach der Vorschrift Ann. **531**, 109 oder bei katalytischer Hydrierung mit Platindioxyd als Katalysator dargestellt. Nach der ersten Methode erhält man immer das Amin mit grünlicher oder braunlicher Farbe. Am besten wird es bei Destillation im Ölpumpenvakuum (etwa 0,2 mm Hg) gereinigt, wobei man es mit rein schwefelgelber Farbe erhält.

Über die Eigenschaften des Aminopyrens liegen im Schrifttum nur wenige Angaben vor. In der schon oft zitierten Arbeit von VOLLMANN, BECKER, CORELL und STREECK[2] ist das Acetylaminopyren beschrieben, und es wird mitgeteilt, dass das diazotierte Amin mit Kaliumkuprocyanid in schlechter Ausbeute Cyanpyren liefert. Ferner haben diese Autoren beim Erhitzen von Pyrenylammonium-hydrosulfat 3-Aminopyren-4-sulfonsäure erhalten, und endlich wird angegeben, dass aus Acetylaminopyren beim Nitrieren in Eisessig ein Gemisch von 8- und 10-Nitro-acetylaminopyren entsteht. Aus der Patentliteratur entnimmt man, das einige Halogenderivate des Aminopyrens dargestellt und getrennt worden sind.

Wir haben zuerst die Alkylierung des Aminopyrens untersucht. Methylbromid und -jodid und Äthylbromid addieren sich ohne Schwierigkeit zum Amin und bilden die im betreffenden Alkohol schwerlöslichen Ammoniumsalze. Keine Dialkylierung scheint dabei aufzutreten. Das Dimethylaminopyren entsteht aber glatt bei der Einwirkung von Methyljodid auf das sekundäre,

[1] II. Mitt.: D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XXI, 5 (1941).
[2] Ann. **531**, 1 (1937).

freie Amin, während die Äthylierung von Monoäthylaminopyren auf Schwierigkeiten stösst.

Es ist bemerkenswert, dass Dimethylaminopyren sich — im Gegensatz zum Dimethylanilin — mit Benzaldehyd beim Erhitzen mit Zinkchlorid nicht kondensieren lässt. Auch das Verhalten des tertiären Amins gegen salpetrige Säure ist eigentümlich: Es konnte kein Nitroso-, sondern nur ein Nitrodimethylaminopyren erhalten werden. Aus den vergeblichen Versuchen, das erhaltene Produkt in verschiedene Fraktionen zu trennen, glauben wir schliessen zu können, dass eine einheitliche Nitroverbindung entstanden ist. Die Stellung der Nitrogruppe hat sich noch nicht feststellen lassen.

Die nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure auf Pyrenabkömmlinge ist im Falle vom 3,8-Dimethoxypyren beobachtet worden[1].

Aminopyren kondensiert sich in normaler Weise mit Aldehyden zu Schiff'schen Basen und setzt sich mit Harnstoff leicht unter Bildung von Dipyrenylharnstoff um. Dagegen konnte eine Bildung von Mono-pyrenylharnstoff nicht festgestellt werden. — Mit Schwefelkohlenstoff in alkalisch-alkoholischer Lösung bildet Aminopyren Dipyrenyl-thioharnstoff.

Die Diazotierung des Aminopyrens bot einige Schwierigkeiten, konnte aber zuletzt unter bestimmten Bedingungen mit guter Ausbeute durchgeführt werden. Die Salze des Aminopyrens sind in Wasser schwerlöslich und müssen deshalb in feinverteilter Form suspendiert werden. Bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung entsteht, wenn die korrekten Reaktionsbedingungen nicht eingehalten werden, in beträchtlicher Menge ein dunkelbraunes Harz. In salpetersaurer Lösung tritt Nitrierung des Amins störend auf. In schwefelsaurer Lösung verläuft die Diazotierung in befriedigender Weise, allerdings unter Ausscheidung des ziemlich schwerlöslichen Diazoniumsulfats.

Kuppelung mit Phenole und Amine liefert in guten Ausbeuten Azofarbstoffe, ein Beweis dafür, dass die Diazotierung ziemlich vollständig verlaufen ist. Trotzdem erhält man immer bescheidene Ausbeuten bei den Substitutionsreaktionen nach der allgemeinen Gleichung $C_{16}H_9N_2^+ + X^- = C_{16}H_9X + N_2$. Am besten gelingt die Substitution mit Jod, wobei die Ausbeute etwa 35

[1] Ann. **531**, 99.

Prozent d. Th. erreicht hat. Rhodanpyren konnte in einer Ausbeute von 15 Proz. und Chlorpyren bis zu 18 Proz. gewonnen werden, während Cyanpyren nur in winzigen Mengen isoliert werden konnte trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen. Dagegen verläuft die Reduktion mit Alkohol zu Pyren ganz glatt.

Eine Sonderstellung nimmt die Substitution der Diazoniumgruppe durch Fluor mittels des Borfluoridsalzes ein, wo die Ausbeute bei zweckmässiger Arbeitsweise sehr befriedigend wird.

Einige Versuche, Pyrenyldiazoniumsalze zu Pyrenylhydrazin zu reduzieren, scheiterten.

Bei längerem Stehen einer Eisessiglösung von Pyren in einem offenen Gefäss unterliegt das Aminopyren einer Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre. Die Lösung wird schmutzig braungrün gefärbt, und es scheidet sich nach und nach ein schwarzer Körper aus, der in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. In Nitrobenzol löst er sich ein wenig. Die Analyse stimmt annäherungsweise mit der Formel $C_{32}H_{18}ON_2$, und es liegt wahrscheinlich ein Pyrenchinonimidderivat vor. Wir vermuten, dass es sich um einen mit der Anilinschwarzbildung analogen Oxydationsvorgang handelt. Der Körper — oder das Gemisch von Körpern — wurde nicht näher untersucht.

Dem Carlsbergfond danken wir bestens für die Unterstützung der Arbeit.

VERSUCHSTEIL

I. Methylierungsprodukte des Aminopyrens.

1. Methylaminopyren, $C_{16}H_9 . NHCH_3$.

10 g Aminopyren und 8,5 g Methyljodid werden in 100 ml Methanol 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das ausgeschiedene Salz kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Nach Zersetzung mit Ammoniak oder Natronlauge wird das Amin in Äther aufgenommen und nach Verjagen des Äthers aus Benzin krista lisiert. Methylaminopyren bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 82-83° schmelzen. Ausbeute 8 g.

Analyse. Gef. C, 88,3; H, 5,63; N, 6,06%.
$C_{17}H_{13}N$, ber. C, 88,6; H, 5,63; N, 5,94%.

2. Dimethylaminopyren, $C_{16}H_9 . N(CH_3)_2$.

15 g Aminopyren und 12,5 g Methyljodid werden in 100 ml Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht, worauf eine Lösung von 1,6 g Natrium in etwas Alkohol zugefügt wird. Das Gemisch wird abgekühlt, mit 12,5 g Methyljodid versetzt und 1,5 Stunden wieder am Rückflusskühler erwärmt. Nach Erkalten wird abgesaugt. Die Mutterlauge gibt bei nochmaliger Behandlung mit Methyljodid einige Gramm. Gesamtausbeute 24 g Pyrenyldimethylammoniumjodid.

Die Reaktion gelingt mit derselben Ausbeute, wenn Methyljodid durch Methylbromid ersetzt wird; nur muss natürlich das Erhitzen in einer Druckflasche stattfinden.

Das mit Ammoniak freigemachte und in Äther aufgenommene Amin wird mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt zur Entfernung einer kleinen Menge von

Monomethylaminopyren und dann mit Wasser gekocht. Nach Zusatz von Natriumhydroxyd zu alkalischer Reaktion wird wieder in Äther aufgenommen. Das Amin wird im Vakuum bei etwa $^1/_2$ mm Druck destilliert, Sp. 205°, Ausbeute 12 g.

Das erhaltene Öl kristallisiert langsam und schmilzt dann bei 31°.

Analyse. Gef. C, 88,5; H, 6,12; N, 5,71 %.
$C_{18}H_{15}N$, ber. C, 88,13; H, 6,16; N, 5,71 %.

Dimethylaminopyren ist in heisser, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich; beim Erkalten kristallisiert das Hydrochlorid aus, Schmp. 231-32° u. Zers.

3. Nitro-dimethylaminopyren, $C_{16}H_8\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$

Zu einer Lösung von Dimethylaminopyren in Eisessig wird gepulvertes Natriumnitrit (2 Mol) in kleinen Portionen unter Rühren gegeben. Es scheidet sich sofort ein roter Niederschlag aus. Wenn nur 1 Mol $NaNO_2$ zugegeben wird, bildet sich dasselbe Produkt, nur in geringerer Menge. Die Kristalle lösen sich leicht in Benzol und können daraus mit Benzin gefällt werden. Nach Umkristallisieren aus Alkohol (die Kristallisation dauert mehrere Tage) schmilzt die Substanz bei 126-27°.

Analyse. Gef. N, 9,79; 9,71 %.
$C_{18}H_{14}O_2N_2$, ber. 9,67 %.

Titrierung der Verbindung mit Titanichlorid bestätigte, dass eine Nitro- und keine Nitrosoverbindung vorlag: 1 Mol $TiCl_3$ entsprach 49 g des Körpers. Für Nitroso-dimethylaminopyren berechnet sich 68,5 g, für Nitro 48,3 g.

Die Benzollösung des Körpers ist gelb mit leuchtend orangefarbiger Fluoreszens. Die Lösung in Benzin fluoresziert grün, in Äther orange.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu bestimmen, wurde die Darstellung des Nitro-dimethylaminopyrens in anderer Weise versucht. Aus Formylaminopyren wurde bei Nitrierung in Eisessiglösung 8-Nitro-formylaminopyren gewonnen und zum Amin

hydrolysiert. Es gelang aber nicht, dieses Nitroamin zu methylieren.

Formylaminopyren wird leicht folgendermassen dargestellt: 20 g Aminopyren werden in 200 ml konz. Ameisensäure bei etwa 60° gelöst und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Schon nach 10-15 Minuten beginnt die Ausscheidung der Formylverbindung. Aus Eisessig umkristallisiert schmilzt sie bei 228°. Ausbeute 20 g.

Analyse. Gef. C, 83,5; H, 4,20; N, 5,75 %.
$C_{17}H_{11}ON$, ber. C, 83,3; H, 4,10; N, 5,71 %.

Formylaminopyren, in etwa 60 Teilen Eisessig bei 60° gelöst und mit der berechneten Menge konz. Salpetersäure nitriert, liefert eine Nitroverbindung, die bei einige Stunden langem Kochen mit verdünnter Salzsäure (1:3) Nitroaminopyren ergab. Das Produkt wurde in Benzol gelöst und mit Benzin fraktioniert gefällt. Alle Fraktionen zeigten denselben Schmelzpunkt, 183-85°.

Analyse. Gef. C, 73,3; H, 4,06; N, 10,6 %.
$C_{16}H_{10}O_2N_2$, ber. C, 73,3; H, 3,83; N, 10,6 %.

Mit NaSH reduziert lieferte das Nitroamin 3,8-Diaminopyren, Schmp. 230° unkorr. In Ann. 531, 122 wird 232° angegeben. Es lag somit 3,8-Nitroaminopyren vor.

Es wurde weiter versucht, das Nitro-dimethylaminopyren mittels Natronlauge zu spalten, in der Hoffnung, Dimethylamin und ein Nitro-oxypyren zu erhalten. Dimethylamin konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden, und das Nitroamin wurde in einen schwarzen Teer verwandelt.

Endlich wurde das Nitro-dimethylamin mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht in der Hoffnung, die zwei Methylgruppen abspalten zu können. Auch hier entstand nur ein Teer.

Es ist wohl anzunehmen, dass 8-Nitro-3-dimethylaminopyren vorliegt, es fehlt aber noch ein Beweis dafür.

Bei der Behandlung von Dimethylaminopyren in Eisessig mit Salpetersäure konnte keine Mononitroverbindung erhalten werden; es entstand ein nicht näher untersuchtes Dinitrodimethylaminopyren.

II. Kondensationen mit Aminopyren.

1. Benzalaminopyren, $C_{16}H_9N{=}CH.\ C_6H_5$

Eine Lösung von 2 g Aminopyren und 1,1 g Benzaldehyd in 20 ml Alkohol wird 40 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein bald erstarrendes Öl aus. Aus Benzin gelbe Kristalle, die bei 122-23° schmelzen.

Analyse. Gef. C, 90,7; H, 4,98; N, 4,80%.
$C_{23}H_{15}N$, ber. C, 90,5; H, 4,96; N, 4,60%.

2. Pyrenalaminopyren, $C_{16}H_9N{=}CH.\ C_{16}H_9$.

Bei 4-stündigem Erwärmen von 1,5 g Aminopyren und 1,6 g Pyrenaldehyd in 50 ml Alkohol erhielt man 2,7 g rote Kristalle. Schwerlöslich in allen Lösungsmitteln. Die Kristalle sintern bei etwa 250° und schmelzen bei 273-75°.

Analyse. Gef. C, 92,0; H, 4,60; N, 3,29%.
$C_{33}H_{19}N$, ber. C, 92,3; H, 4,43; N, 3,26%.

3. Versuche, Aminopyren mit Nitrosoverbindungen zu kondensieren.

Es wurde versucht, Aminopyren mit Nitrosopyren zu kondensieren, in der Hoffnung, Azopyren zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Erhitzen der zwei Substanzen in Eisessiglösung ergab einen unkristallisierbaren Teer. In Alkohol im Gegenwart von Calcium- oder Zinkchlorid entstand etwas Azoxypyren, aus dem Nitrosopyren gebildet.

Auch Nitrosodimethylanilin lässt sich nicht mit Aminopyren zu einer Azoverbindung kondensieren. Zwar entstand ein neuer Körper mit dem Schmelzpunkt 92° in Gestalt blauvioletter, schimmernder Kristalle; aber eine genauere Untersuchung zeigte, dass es sich um eine Molekülverbindung von 1 Mol Amin mit zwei Mol Nitrosodimethylanilin handelte: Eine kryoskopische Messung in Benzol ergab ein Molekulargewicht um etwa 170. Die Azoverbindung würde das Molgewicht 349 besitzen, während die genannte Molekülverbindung in dissoziiertem Zustand 176

entspricht. Die Zusammensetzung stimmt vollkommen mit der angegebenen Formel.

Analyse. Gef. C, 74,6; H, 6,19; N, 13,4%.
$C_{32}H_{31}O_2N_5$, ber. C, 74,3; H, 6,00; N, 13,5%.

4. Dipyrenylharnstoff, $CO(C_{16}H_9NH)_2$.

3 g Aminopyren und 1 g Harnstoff werden in 20 ml Eisessig einige Stunden zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung wird bald grün, und es bildet sich ein Niederschlag. Wenn dieser sich nicht mehr vermehrt, wird heiss filtriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 1,8 g. Gelbgrüne, sehr lichtempfindliche Kristalle, die bei 355° unkorr. im vorher erhitzten Bade schmelzen. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Analyse. Gef. C, 86,6; H, 4,32; N, 6,18%.
$C_{33}H_{20}ON_2$, ber. C, 86,1; H, 4,35; N, 6,09%.

Auch wenn Aminopyren mit einem grossen Überschuss an Harnstoff erhitzt wird, entsteht scheinbar nur Dipyrenylharnstoff.

5. Dipyrenyl-thioharnstoff, $CS(C_{16}H_9NH)_2$.

Zu 5 g Aminopyren, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wird eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ml Alkohol gegeben. Der Kolben wird verschlossen 3-4 Tage im Dunkeln stehen gelassen. Es hat sich dann ein gelbes Pulver, etwa 4 g, abgeschieden, das nach Waschen mit Alkohol bei 219-20° schmilzt und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Auch diese Substanz ist lichtempfindlich. Beim Kochen mit Merkurioxyd in Alkohol wird Merkurisulfid gebildet.

Analyse. Gef. N, 5,88; S, 6,74%.
$C_{33}H_{20}SN_2$, ber. N, 5,87; S, 6,82%.

III. Pyrenyldiazoniumreaktionen.

1. Diazotieren des Aminopyrens.

Eine feindisperse Suspension von Aminopyrensalz erhält man beim Eingiessen einer Lösung des Amins in wenig Eisessig in eine wässrige Lösung von Mineralsäure in dünnem Strahl unter starkem mechanischem Rühren. Die Essigsäure kann grösstenteils entfernt werden durch blosses Ablaufen der wässrigen Lösung durch eine Nutsche (ohne Saugen) und Auswaschen mit verd. Mineralsäure. Die entstandene Paste wird dann mit Wasser, das mit einer abgemessenen Menge Mineralsäure versetzt ist, verrührt. Es ist zweckmässig, etwa 40-50 ml Wasser pro Gramm Aminopyren zu verwenden und so viel konz. Mineralsäure zuzufügen, dass die Lösung $^1/_4$—$^1/_2$-normal wird. Die Diazotierung verläuft am besten bei 10-12° in schwefelsaurer, bei 4-6° in salzsaurer Lösung.

In salzsaurer Lösung entsteht bei der Diazotierung ausser dem gelösten Diazoniumchlorid in etwas schwankender Menge ein Harz, das jedoch beim Filtrieren durch einen Faltenfilter entfernt werden kann. Das Filtrat ist klar orangerot. Während das Diazoniumchlorid relativ leicht löslich ist, ist das Sulfat ziemlich schwer löslich und fällt beim Diazotieren teilweise aus. Hier bildet sich kein Harz, und die Diazotierung verläuft praktisch quantitativ. Die Diazotierung wird am besten so ausgeführt, dass man das Nitrit in 6-7-prozentiger Lösung im Laufe einer halben Stunde unter Rühren zutropfen lässt und dann noch eine halbe Stunde weiterrührt. Die Temperatur wird während der Reaktion beim Einwerfen von Eisstückchen innerhalb der angegebenen Grenzen gehalten.

Noch schwerer löslich als das Sulfat ist das Perchlorat, das beim Fällen einer filtrierten Lösung des Chlorids mit Natriumperchlorat erhalten werden kann. Die rotbraunen Kristalle, die in einer Ausbeute von 75 Prozent der Theorie erhalten werden können, sind bei Zimmertemperatur vollkommen haltbar, explodieren aber beim Erhitzen oder starken Reiben. — In entsprechender Weise kann das Pyrenyl-diazoniumborfluorid dargestellt werden. Es lässt sich aus Wasser umkristallisieren. Die Ausbeute ist dieselbe wie beim Perchlorat.

2. Kuppelungsreaktionen.

a. Pyren-azo-β-naphthol, $C_{16}H_9 . N:N.C_{10}H_6OH$.

Die filtrierte Lösung des Diazoniumchlorids aus 2 g Aminopyren wird in eine Lösung von 1,5 g β-Naphthol in so viel verdünnter Natronlauge, dass die Reaktion alkalisch bleibt, unter gutem Rühren gegossen. Schon die ersten Tropfen erzeugen einen Niederschlag von violetten Kristallen. Nach einigem Stehen kann die Hauptmenge der Flüssigkeit abdekantiert werden, worauf man den sehr feinkörnigen Niederschlag am besten beim Zentrifugieren isoliert. Er wird dann zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser mehrmals ausgewaschen. Ausbeute 2,7 g. Nach 2-3-maligem Umkristallisieren aus Xylol erhält man bronzeschimmernde Kristalle, die ohne Zersetzung bei 256° unkorr. schmelzen.

Analyse. Gef. C, 83,9; H, 4,30; N, 7,53%.
$C_{26}H_{16}ON_2$, ber. C, 83,5; H, 4,52; N, 7,61%.

Es ist auffallend, dass der aus der stark alkalischen Lösung gefällte Niederschlag die freie Oxy-azoverbindung und nicht ein Natriumsalz derselben ist. Man könnte deshalb bezweifeln, dass ein wahrer Oxy-azokörper vorliege. Da aber die Substanz bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig-Essigsäureanhydrid Acetylaminopyren und 1-Acetylamino-2-naphthylacetat (F. 205-06°) ergab, darf die Konstitution des Kuppelungsproduktes wohl als sichergestellt gelten. Es bleibt nur übrig, die ausserordentlich geringe Säurestärke dieser Oxy-azoverbindung zu konstatieren.

Es muss jedoch hinzugefügt werden, dass in einem Reduktionsversuch eine Verbindung isoliert wurde, die aus Wasser in glänzende weisse Kristalle fiel, F. 118-19°, und 4,80% Stickstoff enthielt. Der Körper wurde nicht identifiziert. Es handelt sich vermutlich um ein kernacetyliertes Diacetyl-aminonaphthol (Molgewicht 284, Stickstoffgehalt 4,90%).

b. Pyren-azo-dimethylanilin, $C_{16}H_9 . N:N. C_6H_4 . N(CH_3)_2$.

Zur filtrierten Lösung des Diazoniumchlorids aus 2 g Aminopyren wird eine Lösung von 1,2 g Dimethylanilin in 50 ml verd. Salzsäure gegeben. Nach Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumacetat erscheint zunächst ein brauner Niederschlag, der sofort

abfiltriert wird. Dann kristallisiert langsam aus dem Filtrat 1,4 g rein rote Substanz, die nach Waschen auf dem Filter sofort rein ist aber keinen definierten Schmelzpunkt hat.

Analyse. Gef. N, 12,04%; ber. 12,04%.

Schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3. Substitutionsreaktionen.

a. Jodpyren, $C_{16}H_9J$.

Zum Diazoniumsulfat aus 5 g Aminopyren werden 5 g Kaliumjodid in wenig Wasser gegeben. Es entsteht sofort ein zinnoberroter Niederschlag, der sich unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Wenn die spontane Reaktion aufhört, werden 2 g Naturkupfer zugefügt, und das Gemisch wird langsam unter Schütteln erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Man schüttelt nun mehrmals mit Äther aus. Die intensiv rote Ätherlösung wird beim Schütteln mit Aktivkohle ohne Erwärmen bis zu einer rein gelben Farbe entfärbt. Nach starkem Einengen der Lösung scheiden sich 3 g Jodpyren aus, Schmp. 88°. Als Nebenprodukt kann eine ganz kleine Menge Dipyrenyl isoliert werden.

Analyse. Gef. J, 39,2%; ber. 38,8%.

Jodpyren besitzt nur geringe Kristallisationsfähigkeit und fällt aus den meisten Lösungsmitteln gern als Öl aus. Am besten gelingt eine Kristallisation aus Methanol oder aus einem Gemisch von Alkohol-Äthylacetat (4:1) mit ein wenig Eisessig. Es wird dann als gelbliche, flache Nadeln mit Schmp. 91° erhalten.

Ein Pikrat, aus Benzol verfilzte, rote Nadeln, schmilzt bei 156-57°.

Jodpyren reagiert in Äther-Benzollösung langsam mit frisch gedrehten Magnesiumspänen. Ein Pyrenyl-magnesiumjodid konnte jedoch nicht aufgefunden werden. Als einziges Reaktionsprodukt konnte nur Dipyrenyl nachgewiesen werden:

3,3 g Jodpyren in 40 ml Äther + 15 ml Benzol, mit 0,5 g frisch gedrehten und mit Jod aktivierten Magnesiumspänen 4 Stunden

gekocht, lieferten 1,2 g gelbe Kristalle, die aus Xylol umkristallisiert bei 319-20° schmelzen und einen graugrünen Schimmer zeigen. In einem Stickstoffstrom vorsichtig erhitzt sublimiert das Dipyrenyl und bildet grosse, aber ausserordentlich dünne Blätter mit grüner Fluoreszens. Die Lösung in Benzol fluoresziert intensiv blau.

Analyse. Gef. C, 95,3; H, 4,55%.
$C_{32}H_{18}$, ber. C, 95,5; H, 4,48%.

GARVEY, jr., HALLEY und ALLEN[1] geben an, bei der Einwirkung von p-Tolyljod-difluorid auf Pyren u. a. Dipyrenyl dargestellt zu haben. Ihr Produkt hatte jedoch keinen definierten Schmelzpunkt und liess sich nicht umkristallisieren. Es ist somit sehr unwahrscheinlich, dass sie 3,3'-Dipyrenyl in den Händen gehabt haben.

Wie oben erwähnt, entsteht ein wenig Dipyrenyl bei der Zersetzung des Diazoniumjodids, wahrscheinlich in der zweiten Phase (in Gegenwart von Kupferbronze).

b. Rhodanpyren, $C_{16}H_9SCN$.

5 g Aminopyren werden in schwefelsaurer Lösung diazotiert. 2,5 g Kaliumrhodanid und Kuprorhodanid aus 2,3 g Kaliumrhodanid, 5,8 g Kuprisulfat und 7 g Ferrosulfat werden hinzugefügt. (Spätere Versuche haben ergeben, dass Kupferbronze, etwa 3 g, das Kuprorhodanid ersetzen kann, ohne die Ausbeute zu verringern). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter Rühren erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Es hat sich dann eine klebrige Masse gebildet, die beim Erkalten erstarrt. Das Produkt wird gepulvert und mit Äther gründlich ausgekocht. Die rote Lösung wird mit Kohle entfärbt und der Äther grösstenteils verdunstet. Ausbeute 0,7 g. Nach Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 117-18°.

Analyse Gef. N, 5,48; S, 12,2; 12,4%.
Ber. N, 5,45; S, 12,4%.

Rhodanpyren lässt sich jedoch mit viel besserer Ausbeute, etwa 60% d. Th., bei direkter Rhodanierung des Pyrens mit

[1] Am. Soc. 59, 1828 (1937).

freiem Rhodan darstellen. Über diese Reaktion sowie über die Umsetzungen des Rhodanpyrens wird später berichtet.

c. Fluorpyren, $C_{16}H_9F$.

Das Fluorpyren wurde nach dem Borfluorid-Verfahren von BALZ und SCHIEMANN[1] dargestellt.

Eine filtrierte Lösung von Pyrenyl-diazoniumchlorid wird mit einem kleinen Überschuss an Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Der dabei entstandene dicke Brei wird zwecks leichter Filtrierbarkeit auf dem Wasserbade unter Rühren auf 60° erwärmt und dann wieder abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann, vor dem Lichte geschützt, an der Luft getrocknet. Das trockene und fein gepulverte Salz wird nun in kleinen Anteilen zu siedendem Xylol gegeben, wobei augenblicklich Zersetzung eintritt. (Während nach Schiemann loc. cit. dies Zersetzungsverfahren bisher keinen Erfolg gehabt hat, ist es hier ohne Vergleich das ergiebigste). Das Kochen wird fortgesetzt, bis kein weisser Nebel mehr entsteht. Ein wenig Harz wird abfiltriert, das Xylol mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Behandlung mit Aktivkohle wird der Äther verjagt und der Rückstand aus Eisessig kristallisiert. Das Fluorpyren wird dabei als flache gelbe Nadeln erhalten, die bei 134-35° schmelzen. Im Ölpumpenvakuum sublimiert es willig bei etwa 170°, und das sublimierte Produkt schmilzt bei 136,5-37°. Ausbeute 60 Prozent der Theorie, auf Aminopyren bezogen.

Die quantitive Bestimmung des Fluors im Fluorpyren bot verschiedene Schwierigkeiten. Viele Versuche, das Fluor abzuspalten, scheiterten, so auch die sonst so schöne Methode von VAUGHN und NIEUWLAND[2], nach der das Fluor in einer Lösung des fluorhaltigen Körpers in flüssigem Ammoniak mittels metallischen Natriums abgespalten wird. Mangels einer Bombe für die explosive Verbrennung der Substanz durch Natriumperoxyd haben wir die Analyse indirekt durchgeführt, indem wir das Fluorpyren in Tribrom-fluorpyren übergeführt haben und das Brom nach Stepanow (in Amylalkohol statt Äthylalkohols, vgl.

[1] BALZ und SCHIEMANN, Ber. **60**, 1186 (1927).
SCHIEMANN, J. pr. **140**, 97 (1934).
[2] VAUGHN und NIEUWLAND, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **1931**, 273.

I. Mitteilung dieser Reihe) bestimmt haben. Das Tribromfluorpyren wurde in der folgenden Weise dargestellt.

1,1 g Fluorpyren in 15 ml Nitrobenzol wurden nach und nach mit 1 ml Brom (etwa 4 Mol) in 5 ml Nitrobenzol versetzt. Das Gemisch wurde dann langsam erhitzt und 2 Stunden bei 120° gehalten. Der gebildete Niederschlag wurde aus Xylol kristallisiert. Gelbe Nadeln, F. 316° korr.

Brombestimmung. Gef. 52,7; 52,4%; $C_{16}H_6FBr_3$, ber. 52,5%.

Die qualitative Nachweis des Fluors im Fluorpyren gelang glatt nach der Methode von SCHWER—FETKENHEUER—KÜHNEL HAGEN[1].

GARVEY jr. und Mittarb. (loc. cit.) glauben, Fluorpyren bei der Behandlung von Pyren mit p-Tolyljod-difluorid erhalten zu haben. Der Schmelzpunkt ihrer Substanz ist 113°. Vielleicht liegt hier ein Druckfehler vor (113 statt 131?). Wir haben ohne Erfolg ihre Methode versucht.

[1] Ausführung der Reaktion: KÜHNEL HAGEN, Mikrochemie, 15, 313 (1934).

PYRENSTUDIEN IV.

Die Alkylierung des Pyrens.

Über die Alkylierung des Pyrens ist bisher nichts bekannt. Zwar sind 3- und 4-Methyl- und 3-Äthylpyren beschrieben worden, aber diese Pyrenderivate sind aus Sauerstoff- oder Stickstoffabkömmlingen der Alkylpyrene dargestellt worden: 3-Methyl aus Pyrenaldehyd[1] und aus Pyrenylessigsäure[2], 3-Äthyl aus Acetylpyren[3] und 4-Methyl aus 4-Cyanpyren[4] und durch eine ganz undurchsichtige Synthese[5].

Als wir am Anfang der Untersuchung, über die hier berichtet werden soll, Alkylhalogenide in der klassischen Weise mittels Aluminiumchlorids mit Pyren in Reaktion zu bringen versuchten, ging aus dem Ergebnis deutlich hervor, warum kein Alkylpyren bisher bei direkter Substitution dargestellt worden war: Das Pyren bildet mit Aluminiumchlorid eine in den gewöhnlichen für die Friedel-Crafts-Synthese verwendbaren Lösungsmitteln ganz unlösliche Komplexverbindung, die mit den zugesetzten Alkylhalogeniden nicht reagiert oder — wenn eine Reaktion bei Erhöhung der Temperatur erzwungen wird — nur in ein Pech oder einen schwarzen Schwamm verwandelt wird.

Das Ergebnis ist recht überraschend, weil das Pyren sich sehr willig und glatt mit Säurechloride und Säureanhydride in Gegenwart von Aluminiumchlorid umsetzt — Pyren gibt sogar mit Essigsäureanhydrid mit Zinkchlorid als Katalysator Acetylpyren in guter Ausbeute.

Wir versuchten dann, das Aluminiumchlorid mit dem Bromid zu ersetzen, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass der

1) Vollmann, Becker, Corell und Streeck, Ann. **531**, 112 (1937).
2) Ibid. p. 113.
3) Ibid. p. 114.
4) Ibid. p. 142.
5) Cook and Hewett, J. Chem. Soc. **1934**, 366.

$AlBr_3$-Pyren-Komplex in Tetrachloräthan nicht ganz unlöslich war. Mit Methyljodid und Äthylbromid trat jedoch keine Reaktion ein; als wir aber einen Versuch mit Isopropylbromid anstellten, konnte eine allerdings träge, aber deutliche Halogenwasserstoffentwicklung beobachtet werden, und es konnte nach der üblichen Aufarbeitung ein öliges Produkt erhalten werden, das sich sowohl der Analyse wie der Molekulargewichtsbestimmung nach als ein ziemlich reines Isopropylpyren erwies. — In anderen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff und Ligroin war die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass sie nicht in Frage kommen konnten.

Endlich wurde versucht, die Alkylhalogenide selbst als Lösungsmittel zu verwenden und zwar mit gutem und zum Teil ganz überraschendem Erfolg. Man konnte unter solchen Umständen nicht erwarten, Monoalkylpyrene zu erhalten, vielmehr musste mit einem komplizierten Gemisch aller möglichen Alkylierungsprodukte bis Tetraalkylpyrene gerechnet werden, indem die Wasserstoffatome 3, 5, 8 und 10 sich in vielen Substitutionsprozessen mit anderen Atomen oder Atomgruppen ersetzen lassen. Wider Erwarten zeigte es sich, dass in der Hauptsache nur ganz wenige von den theoretischen Möglichkeiten verwirklicht wurden, und im allgemeinen liessen sich die gebildeten Produkte unschwer isolieren.

Die grösste Überraschung bestand jedoch darin, dass wir in 2 Fällen Penta-alkylpyrene isolieren konnten und in 2 Fällen neben den erwarteten Tetrasubstituten noch eine Tetraverbindung erhielten. Welche Stellung im Pyrenmolekül die fünfte, bzw. eine der vier Alkylgruppen einnimmt, ist noch nicht festgestellt worden. Wir können nur konstatieren, dass die gewöhnliche Substitutionsregel, dass nur die 3, 5, 8 und 10-Stellungen angegriffen werden, gebrochen sein muss.

Es sind sowohl primäre wie sekundäre und tertiäre Alkylhalogenide auf Reaktionsfähigkeit gegenüber Pyren-Aluminiumbromid untersucht worden. Die primären reagieren sehr träge und haben bisher nur ölige Produkte ergeben. Die sekundären liefern hauptsächlich Tetra- und Pentaalkylpyrene, während tertiäre Halogenide dem Anschein nach nur Dialkylpyrene bilden können. Die Bindungsweise des Halogens spielt also eine ausschlaggebende Rolle für den Verlauf der Substitution.

Die bisher dargestellten Dialkylpyrene sind alle einer sehr sorgfältigen fraktionierten Kristallisation unterworfen. Merkwürdigerweise ist es nicht möglich gewesen, mehr als ein Dialkylpyren nachzuweisen bei jedem Alkyl, im Gegensatz zu den Befunden bei den Di-acylierungen, wo stets 3, 8- und 3, 10-Substitution gleichzeitig auftreten.

Die hier gefundene Selektivität bei der Alkylierung des Pyrens tritt bekanntlich nicht bei Benzol auf. Aus Äthylchlorid, bzw. Propylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid oder -Bromid werden gleichzeitig viele Alkylierungsstufen und — wenn möglich — mehrere Isomeren gebildet.[1] Es ist zwar möglich, dass die beim Pyren erhaltenen Restöle verschiedene Alkylpyrene enthalten. Da aber alle bisher aufgefundenen Polyalkylpyrene sehr willig kristallisieren, liegt es näher anzunehmen, dass diese Öle durch eine weitere Einwirkung des Aluminiumbromids auf die schon gebildeten Polyalkylpyrene entstanden sind. Gibt man zu einer Lösung von Penta-isopropylpyren in Isopropylbromid etwas Aluminiumbromid und erwärmt die Lösung einige Stunden, erhält man ausser unverändertem Kohlenwasserstoff nur ein kristallisationsunfähiges Öl, ein Hinweis darauf, dass das Aluminiumbromid in solcher Weise auf diese Kohlenwasserstoffe einwirken kann.

Es sei noch bemerkt, dass Aluminiumchlorid qualitativ ganz wie Aluminiumbromid in Alkylhalogenid-Lösungen wirkt.

In einer folgenden Arbeit soll nachgewiesen werden, dass Methylpyren und andere Alkylpyrene bei der Einwirkung von Alkylhalogenide auf Lithiumpyren dargestellt werden können.

Dem Carlsbergfond sind wir für eine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

VERSUCHSTEIL

I. Reaktion in Tetrachloräthan-lösung.[2]

Zur Lösung von 25 g Pyren in 125 ml Tetrachloräthan wurde eine Lösung von 33 g Aluminiumbromid (frisch destilliert) in

[1] Wertyporoch und Firla, Ann. 500, 287 (1933).

[2] Es wird später an anderer Stelle ein mehr eingehender Bericht über die Reaktionen in Verdünnungsmitteln gegeben werden.

100 ml Tetrachloräthan unter Rühren gegeben. Es bildete sich augenblicklich ein aus der Pyren-Aluminiumbromid-Komplexverbindung bestehender Brei. 16 g Isopropylbromid (1 Äquivalent) wurde nun zugefügt, und das Gemisch unter mekanischem Rühren 10 Stunden in einem Wasserbad, das auf 50—55° gehalten wurde, erwärmt. Nach der ersten Stunde war das Gemisch homogen geworden und bildete eine dunkelbraune Lösung, aus der langsam Bromwasserstoff entwich.

Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther verjagt. Der dunkle, ölige Rückstand wurde dann im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Aus 32 g Rohprodukt konnte etwa 10 g eines dicken, bernsteingelben Öls erhalten werden, das unzweifelhaft ein nur wenig verunreinigtes Isopropylpyren darstellte.

Analyse. Gef. C, 92,6%; H, 6,84%. Mol-gew. 255
$C_{19}H_{16}$, ber. C, 93,4%; H, 6,60%; Mol-gew. 244.

Bei starker Kühlung (—80°) einer Lösung des Öles in Benzin konnte das Isopropylpyren in geringer Ausbeute kristallinisch erhalten werden. Es lässt sich dann ohne Schwierigkeit aus Benzol-Alkohol umkristallisieren und schmilzt bei 82°.

Analyse. Gef. C, 92,8%; H, 6,67%.
Ber. C, 93,4%; H, 6,60%.

II. Reaktionen in Alkylhalogeniden als Lösungsmitteln.

Allgemeines Verfahren:

In einen mit eingeschliffenem Rührer und Rückflusskühler versehenen Kolben (100—250 ml) wird das fein gepulverte Pyren und das Alkylhalogenid gebracht. Es wurde bei diesen Versuchen immer »Pyren reinst« der Firma Fraenkel und Landau, später Heyl und Co., verwendet. Das Aluminiumbromid wurde jedesmal frisch aus einem Vorrat destilliert. Durch den Kühler wird der entstehende Halogenwasserstoff zuerst durch einen im

Kältebad stehenden Kolben geleitet und dann in eine abgemessene Menge n-Natronlauge aufgefangen. In dieser Weise kann man titrimetrisch den Reaktionsverlauf grob verfolgen. Das Erwärmen des Reaktionsgemisches erfolgt in einem Wasserbad, dessen Temperatur im folgenden als Reaktionstemperatur angegeben wird. Nach beendeter Reaktion, oder wenn eine bestimmte Halogenwasserstoffmenge entwickelt ist, wird abgekühlt und mit Eis und Salzsäure zersetzt.

Im folgenden sind die Schmelzpunkte alle korrigiert angegeben.

1. Reaktion mit Isopropylbromid. Bildung von Tetra- und Penta-Isopropylpyren.

Die Reaktion wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das Aluminiumbromid bildete im ersten Augenblick einen dicken, rotbraunen Brei, der aber beim Erwärmen gelöst wurde. Die zuerst rotbraune Lösung nahm allmählich eine tiefrote und schliesslich eine rotviolette Farbe an. Bei ungefähr 45° setzte eine lebhafte Halogenwasserstoff-Entwicklung ein.

Die Resultate einer Reihe von Versuchen werden in Tabellenform wiedergegeben (Tab. 1). Es geht daraus hervor, dass Reaktionsdauer und Temperatur entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausüben.

In den meisten Versuchen wurden angesetzt 10,1 g Pyren (0,05 Mol), 50—60 ml Isopropylbromid und etwa 3,3 g Aluminiumbromid (0,0125 Mol). Die vierte Kolonne der Tabelle gibt die in Natronlauge aufgefangene Halogenwasserstoffmenge in Mol pro Mol Pyren an. In den Fällen (Vers. 2 u. 8), wo grössere Mengen als angegeben zur Reaktion gebracht sind, sind die Ausbeuten auf 10,1 g Pyren umgerechnet.

Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde das überschüssige Isopropylbromid mit Wasserdampf vertrieben und der Rest mit Äther ausgezogen. In den Versuchen 1 bis 4 blieb ein Rest ungelöst, der sich als fast reines Tetraisopropylpyren erwies. Aus Benzol klare prismatische Tafeln, die eine starke violette Fluoreszens besitzen, Schmp. 311—12°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Benzols und seiner Homologe. Die Lösungen in Benzol und in heissem

Tabelle 1.

Vers. Nr	Bad-temp.	Zeit Stund.	Mol HBr	Tetra i-pr-Pyren, g	Penta i-pr-Pyren, g	Restöl g
1	50–53	4,5	2,5	1,5	—	14
2	55–60	5	3,4	2,0	1,2	14,7
3	50–60	6,5	—	1,4	5,3	10,2
4	45–50 50–60	5 + 3,5	3,6	2,1	2,0	10,5
5[1])	50–52 20–22	12 + 12	4,1	0,1	13,6	4,1
6[1])	60–65	6	3,6	0,2	14,3	3,2
7[2])	60–75	6	4,4	—	14,2	4,8
8[2])	65–70 70	7 + 15	5,0	—	15,2	4,2

[1]) In den beiden Versuchen 5 und 6 wurde ausserdem etwa 1 g kristallinisches Produkt erhalten, welches wesentlich niedriger als die zwei isolierten Polyisopropylpyrene schmillzt. Die Substanz ist noch nicht identifiziert worden.
[2]) In Verss. 7 und 8 wurden 90, resp. 120 ml Isopropylbromid und 4,3 resp. 4,5 g Aluminiumbromid verwendet.

Alkohol fluoreszieren intensiv violett, während eine kalte alkoholische Lösung derselben Konzentration nicht fluoresziert.

Analyse. Gefunden C, 90,7; 91,1; 91,0%.
H, 9,52; 9,35; 9,37%.
$C_{28}H_{34}$, ber. C, 90,8%; H, 9,24%.
Mol-gew. (nach Rast) gef. 375, ber. 370.

Pikrat des Tetra-isopropylpyrens. Beim Abkühlen einer heissen Lösung von äquimolaren Mengen Tetra-isopropylpyren und Pikrinsäure in Benzol erhält man das Pikrat. Dunkle, violettschimmernde Nadeln, die bei 287° schmelzen.

Gefunden: N, 7,04%; ber. 7,01%.

Es liegt also unzweifelhaft ein Tetra-isopropylpyren vor, und aller Wahrscheinlichkeit nach die 3, 5, 8, 10-Verbindung.

Die Ätherlösung wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Wenn nennenswerte Mengen der Tetraverbindung zugegen sind, bekommt man zuerst noch eine kleine Menge davon. Darauf folgt, in mehreren Kristallisationen, das Penta-

isopropylpyren, und endlich bleibt ein Öl zurück, aus dem kein kristallisierbares Material erhalten werden kann.

Das Rohprodukt des Penta-isopropylpyrens wurde mehrmals aus Eisessig, Benzol und Alkohol fraktioniert kristallisiert, um etwaige andere Produkte aufzufinden, jedoch ohne Erfolg.

Das Penta-isopropylpyren scheidet sich aus Äther oder Benzol in klare, pyramidale Kristalle aus, die bei 189—90° schmelzen. Die Lösungen fluoreszieren wie die der Tetraverbindung.

Analyse. Gefunden: C, 90,3; 90,3; 90,0; 90,3; 90,0%.
H, 9,68; 9,67; 9,50; 9,77; 9,73%.
$C_{31}H_{40}$, ber. C, 90,3%; H, 9,71%.
Molgew., nach Rast: Gef. 414, ber. 412.

Pikrat. Aus Benzol oder Benzol-Alkohol, wie bei der Tetraverbindung, dunkelbraune Kristalle, Schmp. 210—12°. Ziemlich löslich in Benzol.

Gefunden: N, 6,64%; ber. 6,55%.

Die Stellung der fünften Isopropylgruppe ist vorläufig unbekannt.

2. Reaktion mit Cyklopentylbromid. Bildung von Tetra- und Penta-Cyklopentylpyrene.

Beim Zusammenbringen von Pyren und Alminiumbromid in Cyklopentylbromid entsteht ein dicker roter Brei, der sich bei etwa 45° in eine rote Lösung verwandelt. Nach beendeter Reaktion und Zersetzung wurde mit Äther extrahiert, oder das Cyklopentylbromid wurde direkt abgehoben. Der Äther wurde verjagt und das Cyklopentylbromid unter vermindertem Druck abdestilliert. Der nur teilweise kristallisierte Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgekocht, wobei eine erste Fraktionierung erreicht wurde.

Es konnten bei der Aufarbeitung 3 Individuen isoliert werden, und zwar zwei Tetra- und ein Pentacyklopentylpyren. »Tetra I« schmilzt bei 295° und »Tetra II« bei 203—204°, während die Penta-verbindung bei 246° schmilzt. — In Tabelle 2 sind die Ergebnisse einiger Versuche wiedergegeben. Die ange-

führten Ausbeuten beziehen sich auf bis zur völligen Konstanz der Schmelzpunkte gereinigte Substanzen. Die Gesamtausbeute an kristallisiertem Produkt war wesentlich grösser, in Versuch 4 z. B. 17 g. In 1 und 2 geben die Zahlen jedoch die Gesamtausbeuten an. Tetra I ist aber sofort praktisch rein.

Tabelle 2.

Vers. Nr	Pyren g	C_5H_9Br ml	$AlBr_3$ g	Temp.	Zeit St	HBr Äq	Ausbeute, g		
							Tetra I	Tetra II	Penta
1	5,1	40	1,5	45°	1,5	1,0	0,55	—	—
2	5,1	40	1,7	55—70	0,5	2,2	1,18	—	0,1
3	5,1	45	2,0	50—70	0,5	2,0			
				70—80	0,5	0,8			
				80—100	0,5	0,4			
			+ 1,1	70—100	1,0	0,2			
						3,4	—	0,12	4,0
4	10,1	85	4,0	45—100	1,2	4,1		0,35	11,0

Wie beim Isopropylbromid ist auch hier der Verlauf der Reaktion weitgehend von Temperatur und Zeit abhängig. Niedrige Substitutionsstufen konnten nicht erfasst werden. Neu beim Cyklopentylbromid ist die Bildung von 2 isomeren Tetrasubstituten. Wir vermuten, dass Tetra I (Schmp. 295°) wegen des hohen Schmelzpunktes die 3, 5, 8, 10-Verbindung ist, während die niedrigschmelzende II weniger symmetrisch gebaut zu sein scheint.

Tetra I kristallisiert nach der Zersetzung direkt aus der Reaktionslösung. Klare viereckige Tafeln.

Die Isolierung von Tetra II ist sehr mühsam und zeitraubend, und die Ausbeute an völlig reiner Substanz war nur gering. Die Fraktionierung gelang am besten mittels Essigesters. — Die Hauptmenge des Penta-cyklopentylpyrens fällt schon beim Beginn der Fraktionierung ziemlich rein aus; schon nach 3—4 Kristallisationen erreicht der Schmelzpunkt seinen Endwert, 246° bei schnellem Erhitzen.

Von den drei Polycyklopentylpyrenen fluoresziert Tetra I stark blauviolett in kaltem Benzol; Tetra II fluoresziert gar nicht

in kaltem und nur schwach in siedendem Benzol, Penta schwach in kaltem und bedeutend stärker in heissem Benzol.

Analysen.

Tetra I. Gef. C, 91,0; 90,9%. H, 8,89; 8,96%.
Tetra II. » C, 90,6%. H, 8,89%.
$C_{36}H_{42}$, ber. C, 91,1%. H, 8,92%.
Penta. Gef. C, 90,6; 90,2%. H, 9,25; 9,29%.
$C_{41}H_{50}$, ber. C, 90,7%. H, 9,29%.

3. Reaktion mit Cyklohexylbromid. Tetra-cyklohexylpyrene.

Der grünschwarze Brei, der beim Zusammenbringen von Pyren und Aluminiumbromid in Cyklohexylbromid gebildet wird, geht bei etwa 50° in Lösung mit rotbrauner Farbe. Die Reaktion mit Cyklohexylbromid vollzieht sich bei weitem nicht so glatt wie beim Isopropylbromid, und die Ausbeuten lassen viel zu wünschen übrig. Wahrscheinlich bewirkt das Aluminiumbromid eine Zersetzung der zuerst gebildeten Cyklohexylpyrene und verringert dabei die Ausbeuten.

Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde mit Äther extrahiert. Wenn die Äthermenge nicht allzu gross war, fiel nach einigem Stehen nach dem Waschen mit Wasser eine Substanz aus, die sich als ein Tetracyklohexylpyren (I) erwies. Die ätherische Mutterlauge wurde eingeengt und das überschüssige Cyklohexylbromid unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand lieferte, mit Äther ausgerührt, langsam eine neue Kristallisation des erwähnten Tetracyklohexylpyrens, die auf einem Glasfilter von der ziemlich zähen Mutterlauge befreit wurde. Die gewonnenen Kristalle wurden aus Toluol umkristallisiert. Klare, bisweilen sechseckige Tafeln, Schmp. bei schnellem Erhitzen 369—70°.

Nach mehrtagigem Stehen konnte aus der öligen Mutterlauge eine neue kristallinische Substanz gewonnen werden, die aus Benzol umkristallisiert bei 239—40° schmolz. Unsere erste Annahme, dass es sich um eine Pentaverbindung handelte, bestätigte sich nicht. Die analytischen Daten deuten entschieden auf vier Cyklohexylgruppen im Molekül (Tetra II). Ein Pentaderivat konnte nicht nachgewiesen werden. In Tabelle 3 sind die Resultate einiger Versuche wiedergegeben.

Tabelle 3.

Vers. Nr	Pyren g	$C_6H_{11}Br$ ml	$AlBr_3$ g	Zeit St	Temp	HBr Äq	Tetra I g	Tetra II g
1	5	40	1,1	0,5 1,5 2,0 1,0	50—80 80—85 85—90 90—100	3,2	1,55	—
2	6	40	1,9	0,75	65—70	1,2	0,5	—
3	5	50	1,4	0,75 0,75	70 80	2,0	1,45	2,2
4	5	45	1,8	1,5	70	2,0	1,65	1,55
5	10	85	4,0	2,5	65—75	2,5	3,5	1,5

Analysen.

Tetracyklohexylpyren I:

Gef. C, 89,9; 90,1; 90,1; 90,5; 90,8%.
H, 9,50; 9,36; 9,42; 9,26; 9,35%.

Tetracyklohexylpyren II:

Gef. C, 89,8; 89,6; 90,6; 90,6; 90,1%.
H, 9,46; 9,52; 9,47; 9,49; 9,40%.

$C_{40}H_{50}$, ber. C, 90,5; H, 9,49%.

Die Verbrennung dieser Substanzen, wie übrigens auch der Cyklopentylderivate, bietet einige Schwierigkeiten. Die Kohlenstoffprozente schwanken deshalb bedeutend; für die Beurteilung des Substitutionsgrades sind aber die Wasserstoffprozente von grösserem Wert und lassen kaum Zweifel übrig. Ein Pentacyklohexylpyren fordert 9,88% Wasserstoff.

Keiner der beiden Kohlenwasserstoffe ist zur Bildung von Pikrat fähig.

In kaltem Benzol fluoreszieren beide schwach violett, in heissem viel stärker.

In Cyklohexylchlorid statt Cyklohexylbromids bleibt die Friedel-Crafts-Reaktion gänzlich aus: 5 g Pyren, 3 g $AlBr_3$ und 40 ml Cyklohexylchlorid wurden 5 Stunden auf 100—140° erhitzt. Keine Halogenwasserstoffentwicklung konnte beobachtet werden, und 4,5 g Pyren wurde unverändert wiedergewonnen.

Es wurde auch versucht, Cyklohexylbromid durch Cyklohexen zu ersetzen, jedoch ohne Erfolg. Zwar setzte eine Reaktion ein, ausser unverändertem Pyren konnte aber nur ein kristallisationsunfähiges Öl erhalten werden.

Ausser den erwähnten sekundären Halogeniden wurde auch 3-Brom-n-pentan untersucht. Im Laufe einer Stunde wurde bei etwa 70° 3 Mol Bromwasserstoff pro Mol Pyren entwickelt. Aus dem Produkt der Reaktion konnte aber kein kristallisiertes Material isoliert werden.

4. Reaktion mit tert. Butylchlorid.

Di-tert.-butyl-pyren, $C_{16}H_8(C_4H_9)_2$.

Bei den Alkylierungen mit tertiären Alkylhalogeniden wurden die Chloride statt der Bromide benutzt, weil die Bromide im Gegenwart des Aluminiumbromids unstabil sind. Bei einem Versuch mit tert. Butylbromid wurde nur die Hälfte der mit dem Chlorid erlangten Ausbeute erreicht.

5 g Pyren, 1,0 g $AlBr_3$ und 40 ml tert. Butylchlorid wurden eine Stunde bei 30—40° gehalten. 2 Äquivalente HBr wurde dabei entwickelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Ätherlösung eingeengt, und in mehreren Kristallisationen wurde eine Gesamtmenge von 6,75 g Substanz erhalten, die sich als einheitlich erwies und aus einem Di-tert.-butylpyren bestand. Aus Benzol umkristallisiert schmilzt sie bei 208—09°.

Gef. C, 91,6; 91,9; 91,7 %. H, 8,43; 8,34; 8,27 %.
$C_{24}H_{26}$, ber. C, 91,66 %. H, 8,34 %.

Ein Pikrat konnte aus Benzollösung erhalten werden. Dünne rote Nadeln, Schmp. 253—54°.

Gef. N, 7,81 %; ber. 7,73 %.

5. Reaktion mit tert. Amylchlorid.

Di-tert.-amyl-pyren, $C_{16}H_8(C_5H_{11})_2$.

5 g Pyren, 1 g $AlBr_3$ und 45 ml tert. Amylchlorid wurden 1,5 Stunden bei 40° gehalten. Nach der Hydrolyse wurde die Amylchloridschicht mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Amyl-

chlorid wurde dann im Vakuum destilliert, und nach Zusatz von Äther kristallisierte der Rückstand teilweise. Aus der Mutterlauge konnten noch ein paar Kristallisationen gewonnen werden, insgesamt 5 g. Das Produkt schmolz unscharf bei 155—60°. Nach Kristallisieren zuerst aus Eisessig oder Benzol-Alkohol und dann zweimal aus Essigester stieg der Schmp. auf 165—66°.

Eine Reaktionstemperatur höher als 40° oder eine Reaktionszeit länger als oben angegeben verringerte die Ausbeute.

Analyse. Gef. C, 91,1; 91,1%. H, 8,72; 8,83%.
$C_{26}H_{30}$, ber. C, 91,2%; H, 8,83%.

Das Pikrat schmilzt bei 209—10° korr.

Analyse. Gef. N, 7,43; ber. 7,49%.

Die relativ schwierige Reinigung des Rohproduktes bis zum konstanten Schmelzpunkt deutete auf ein Gemisch, weshalb das aus 3 Präparationen gewonnene Rohprodukt einer sehr sorgfältigen fraktionierten Kristallisation unterworfen wurde. Der weitaus grösste Teil wurde mit dem Schmp. über 163° isoliert, während eine kleine Menge mit Schmp. 155—60° erhalten wurde, die aber, mit dem höher schmelzenden Produkt gemischt, kein Depression ergab. Es ist also nicht wahrscheinlich, dass mehrere Isomere bei der Reaktion entstanden sind.

Es wurden auch Versuche mit Tri-äthyl-methylchlorid angestellt. Sowohl das Pyren wie das Aluminiumbromid var in diesem Lösungsmittel überraschend schwerlöslich. Beim Erwärmen auf etwa 50° lösten sich jedoch beide im Laufe von 20 Minuten. Nach kurzer Zeit hatten sich 2 Äquivalente Halogenwasserstoff entwickelt, aber es konnte — wie im Falle des Diäthylmethylbromids — kein kristallisiertes Produkt erhalten werden.

Die primären Alkylhalogenide Äthylbromid und -jodid und das n-Butylbromid wurden auf Reaktionsfähigkeit in der beschriebenen Weise geprüft. Die beiden ersten reagierten überhaupt nicht. Mit Butylbromid trat zwar bei erhöhter Temperatur eine Reaktion ein, es konnte aber nur ein teerartiges Öl erhalten werden.

Kryoskopische Messungen.

Da es uns wichtig erschien, die von den analytischen Daten abgeleiteten Formeln durch kryoskopische Messungen zu bestätigen, haben wir eine Reihe von Messungen in Benzol ausgeführt. Dabei wurde nun die Beobachtung gemacht, dass in sehr verdünnten Lösungen — 0,01 bis 0,02 molal — der gewöhnlich angenommene Wert der kryoskopischen Konstante des Benzols, 5,1, viel zu niedrige Werte für die Molgewichte ergab. Dasselbe war der Fall mit Pyren selbst und mit Phenanthren, wie wir feststellen konnten. In solchen Lösungen musste vielmehr mit Werten um etwa 5,6 gerechnet werden. Wurden aber die Konzentrationen auf 0,1 bis 0,15 molal erhöht, wurde etwa 5,2 gefunden. Es ist aber nicht für alle die hier untersuchten Stoffe möglich, so hohe Konzentrationen in kaltem Benzol zu erhalten.

Die angenommenen Formeln konnten überall bestätigt werden. Die Abweichungen von den theoretischen Werten sind so klein, dass etwaige andere Alkylierungsstufen ausgeschlossen werden können. Für die beiden Polyisopropyl-pyrene bestätigten sich die mit Campher ermittelten Molgewichte völlig.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es bedeutet:

C: Konzentration der Lösung in Mol pro kg Benzol;
M ber.: das M.-gew. aus den Atomformeln berechnet;
M gef.: das M.-gew. aus der Messung berechnet, die Konstante des Benzols = 5,1 angenommen.
k: die kryoskopische Konstante des Benzols, unter Voraussetzung des theoretischen Molgewichtes der Substanz.
Δ: die gemessene Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Tabelle 4.

Pyrenderivat	C	Δ	M ber.	M gef.	k
Dibutyl.....	0,0175	0,097	314	290	5,53
	0,0252	0,140		292	5,50
	0,0973	0,508		308	5,22
Diamyl.....	0,0202	0,113	342	311	5,62
	0,0272	0,145		327	5,32
	0,129	0,686		330	5,3
Tetraisopropyl[1])...	0,0153	0,087	370,6	331	5,6
Pentaisopropyl.....	0,0152	0,086	412,7	379	5,55
	0,131	0,689		398	5,29
	0,147	0,775		400	5,26
Tetracyklopentyl I[1]).....	0,0141	0,086	475	397	6,1
	0,0201	0,119		409	5,9
Tetracyklopentyl II[2]).....	0,0156	0,086	475	441	5,5
	0,0227	0,125		428	5,66
Pentacyklopentyl...	0,0147	0,084	543	483	5,73
	0,0198	0,111		494	5,73
	0,110	0,581		523	5,29
Tetracyklohexyl II..	0,0145	0,084	531	472	5,78
	0,0200	0,110		493	5,5
	0,0848	0,439		523	5,2

[1]) Höhere Konzentration konnte wegen Schwerlöslichkeit der Substanz nicht erreicht werden.
[2]) Wegen Stoffmangels konnte in diesem Falle die Konzentration nicht erhöht werden.

Das Tetracyklohexylpyren I ist so schwerlöslich in kaltem Benzol, dass eine Messung unmöglich ist.

Indleveret til Selskabet den 18. Juni 1945.
Færdig fra Trykkeriet den 22. Januar 1946.