

Der Siedepunkt

wurde durch Destillation von etwa 5 ccm Peroxyd im Fraktionierkolben mit stark gekühlter Vorlage ermittelt, wobei das Thermometer in die Flüssigkeit eintauchte. Geheizt wurde mit einem Wasserbade von 30°. Die Flüssigkeit fing dabei sofort heftig an zu sieden, das Thermometer stieg langsam, bis etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit überdestilliert war, und blieb dann auf 13.5° bis zum Schluß der Destillation stehen. Nach anderen Methoden, auch nach der von Smith und Menzies⁷⁾ beschriebenen, konnten keine scharfen Resultate erhalten werden. Die Gasentwicklung begann schon vor dem durch Destillation gefundenen Siedepunkt.

Reduktion zu Methylalkohol.

Das Dimethylperoxyd wird gasförmig in eine Zinnchlorür-Lösung eingeleitet und dieselbe zu etwa $\frac{1}{3}$ abdestilliert. Das Destillat wurde alkalisch gemacht und mehrmals mit Benzoylchlorid behandelt. Nach dem Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb der charakteristische Benzoessäure-methylester vom Sdp. 199°.

Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Prof. Dr. R. Pummerer meinen ergebensten Dank aussprechen für seine Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

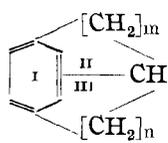
—————

148. Julius v. Braun und Erich Rath:
Über Benzo-polymethylenverbindungen, XIV.: Synthese tetra-
cyclischer Verbindungen und des Pyrens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 31. März 1928.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ konnten wir zeigen, daß im Einklang mit der Sachse-Mohrschen Annahme der multiplanen Struktur von Kohlenstoffringen an einen Benzolkern benachbart zueinander ein fünf- und sechs-, sechs- und sechs-, fünf- und sieben- und sechs- und siebengliedriger Ring sich anfügen lassen, wobei tricyclische Verbindungen von der allgemeinen Formel:



entstehen; die Vergesellschaftung zweier Fünfringe ($m = 2$ und $n = 2$) erwies sich dagegen im Einklang mit den Forderungen der erwähnten Annahme als nicht durchführbar. Die bei der Synthese dieser Kohlenwasserstoffe als Vorstufe erhaltenen α -Ketoverbindungen (z. B. I und X)

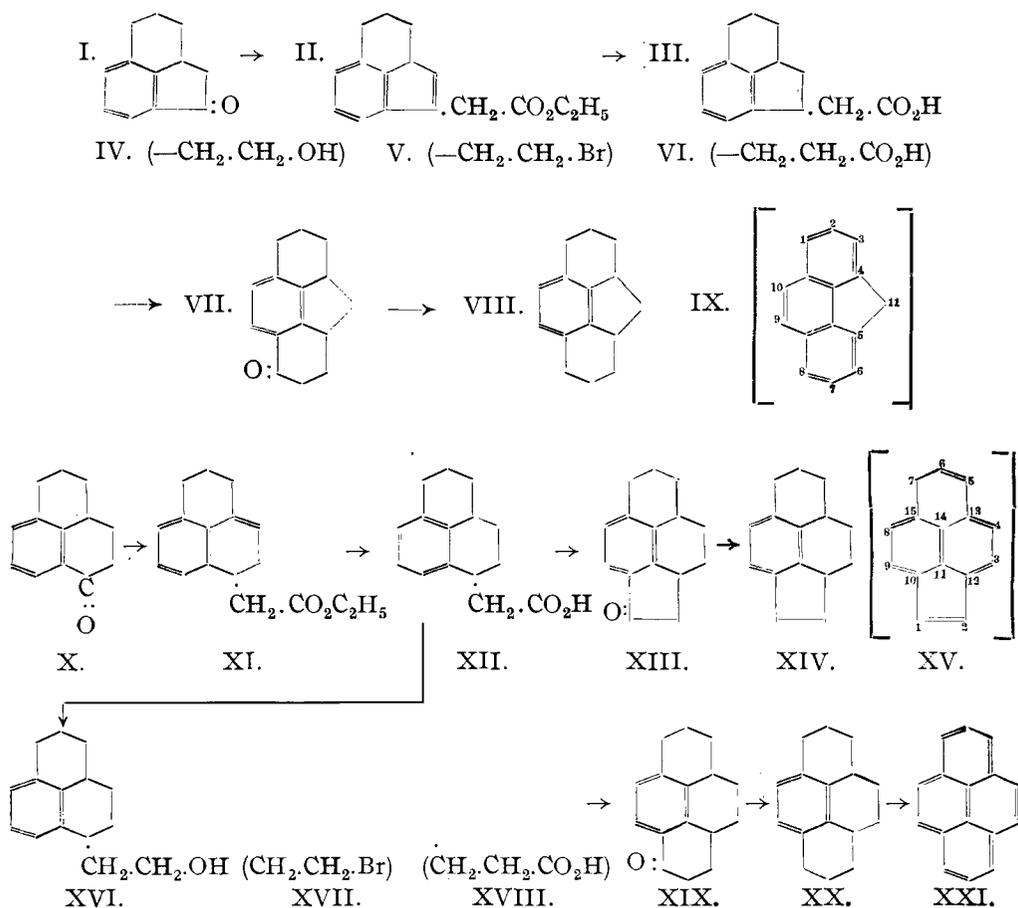
boten ein willkommenes Material, um bei noch komplizierter gebauten, dem tetracyclischen Typus angehörenden Stoffen die Konsequenzen der Sachse-Mohrschen Annahme experimentell zu prüfen; denn auch hier muß, falls sie richtig ist, wie man sich am Modell überzeugen kann, an Ring III, falls $n = 3$ ist, sowohl ein Fünf- wie auch ein Sechs- oder Siebenring angegliedert werden können, während, wenn $n = 2$ ist, die Angliederung eines Sechs- oder Siebenringes möglich, die eines Fünfringes unmöglich erscheint²⁾.

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **75**, 494 [1911].

¹⁾ B. **59**, 1922 [1926], **60**, 1182 [1927].

²⁾ Ich möchte ausdrücklich bemerken, daß diesem Gedankengang, wie schon Hückel („Der gegenwärtige Stand der Spannungs-Theorie“, S. 51) richtig vermutet hat, die berechtigte Annahme zu Grunde liegt, daß die Entfernung benachbarter C-Atome im Benzolkern fast gleich der in aliphatischen Ketten ist.

Zur Prüfung dieser Frage führten wir die Synthese der Säuren III, VI, XII und XVIII durch und konnten in der Tat feststellen, daß das Chlorid von III keine intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion erleidet; die Chloride von VI, XII und XVIII schließen dagegen mit Aluminiumchlorid den Ring und zwar mit derselben, zum Teil sogar noch größeren Leichtigkeit, wie wir sie früher bei den analogen Reaktionen in der tricyclischen Reihe beobachtet hatten; die entstehenden Ketone (VII, XIII und XIX) lassen sich dann glatt zu den Kohlenwasserstoffen VIII, XIV und XX reduzieren, für die wir die Namen 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-4.5-methylen-phenanthren (VIII), 1.2.3.4.13.5.6-Hexahydro-*peri*-benzo-acenaphthen (XIV) und Dekahydro-pyren (XX) vorschlagen möchten. Sie können, wie schon diese Bezeichnungen zum Ausdruck bringen, auf die wasserstoffärmeren, mehr aromatischen Stamm-Kohlenwasserstoffe IX, XV und XXI bezogen werden, und wir haben besonders eingehend die Frage geprüft, ob sich auch der Übergang zu diesen H-ärmeren Stammformen verwirklichen läßt: bei VIII und XIV hatten wir trotz mehrfachen Anlaufs bei unseren Dehydrierungsversuchen bislang keinen Erfolg; um so leichter gelang dieser



Übergang aber bei XX, so daß den drei bisher durchgeführten Pyren-Synthesen: der Weitzenböckschen³⁾, die das *o,o'*-Ditoly, der Freundschen⁴⁾, die die 1.4.5.8-Naphthalin-tetracarbonsäure und der Fleischerschen⁵⁾, die das Naphthalin selber zum Ausgangspunkt nehmen, sich eine vierte hinzugesellt, bei der das α -Naphthol als Ausgangssubstanz bezeichnet werden kann: denn das daraus erhältliche α -Tetralon dient ja zum Aufbau des Ketons X. Die Zahl der hier erforderlichen Einzeloperationen ist nicht gering, sie spielen sich aber alle beim Einhalten der richtigen Arbeitsbedingungen so glatt ab, daß die neue Pyren-Synthese im Grunde genommen sehr leicht ist; sie schließt ferner dadurch, daß auch α -Naphthol-Derivate zweifellos als Ausgangspunkt werden Verwendung finden können, die Möglichkeit der Synthese von Pyren-Abkömmlingen in sich.

Für wichtiger vielleicht noch in präparativer Beziehung als diese Aussicht halten wir die an Gewißheit grenzende Wahrscheinlichkeit, daß der Fortführung unseres beim α -Tetralon beginnenden Aufbau-Verfahrens auf Grund der bis jetzt gesammelten Erfahrungen keine ernsteren Schwierigkeiten im Wege stehen dürften: wenn man bedenkt, daß der Übergang von X zu XIX sich mit derselben Leichtigkeit und sogar noch besserer Ausbeute wie der Übergang von Tetralon zu X vollzieht, dann kann man mit Recht erwarten, daß das Hinzufügen von einem, zwei und drei weiteren Sechsringen durchführbar, wenn auch langwierig sein wird, und daß das Endglied des Aufbaues, der Kohlenwasserstoff XXII, nicht minder leicht als das Dekahydro-pyren sich zu dem sehr interessanten Hexabenzobenzol XXIII wird dehydrieren lassen.



Beschreibung der Versuche.

Oktahydro-4.5-methylen-phenanthren (VIII).

Das früher beschriebene Tetraphthenketon (I) setzt sich mit Zink und Brom-essigester mit derselben Leichtigkeit wie α -Hydrindon⁶⁾ um: in Gegenwart der etwa 3-fachen Menge Benzol fängt beim Anwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion von selbst an und verläuft ohne weitere Wärmezufuhr fast bis zum völligen Verbrauch des Zinks. Man läßt noch 1 Stde. auf siedendem Wasserbade stehen, zersetzt wie gewöhnlich mit eiskalter verd. Säure und erhält beim Destillieren fast ohne Vorlauf und Rückstand mit nahezu 90% Ausbeute ein unter 14 mm bei 210–220° (Hauptmenge 214–215°) siedendes, schwach gefärbtes, nahezu geruchloses Öl, das nicht den primär entstehenden Oxy-ester, sondern dessen Wasser-Abspaltungsprodukt darstellt.

0.1437 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0959 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.34, H 7.44. Gef. C 79.30, H 7.48.

³⁾ Monatsh. Chem. **34**, 193 [1913].

⁴⁾ A. **402**, 77 [1914].

⁵⁾ B. **55**, 3280 [1922].

⁶⁾ B. **50**, 56 [1917].

Die Frage, ob die Doppelbindung gemäß Formel II im Ring liegt oder eine semicyclische Lage einnimmt, haben wir nicht näher geprüft: nach Analogie mit ähnlichen Fällen dürfte ein Gemisch der beiden isomeren ungesättigten Ester vorliegen.

Die Absättigung der Doppelbindung läßt sich mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel im Rühr-Autoklaven sehr glatt durchführen: in 50-proz. Dekalin-Lösung ist bei ca. 200° die Hydrierung in wenigen Minuten beendet und liefert mit wiederum annähernd 90% Ausbeute den Tetraphthyl-essigester (III) als dickliche, stark lichtbrechende, fast farblose Flüssigkeit vom konstanten Sdp.₁₄ 196°.

0.1600 g Sbst.: 0.4628 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.69, H 8.26. Gef. C 78.89, H 8.33.

Die durch alkalische Verseifung gewonnene Tetraphthyl-essigsäure fällt beim Ansäuern sofort fest aus, ist in allen Lösungsmitteln, außer in Wasser und Petroläther, leicht löslich und schmilzt bei 108°.

0.1500 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂. Ber. C 77.78, H 7.47. Gef. C 77.86, H 7.56.

Daß ihr Chlorid mit AlCl₃ ebensowenig wie das Chlorid der Hydrindyl-essigsäure⁷⁾ eine Veränderung erleidet, ist bereits in der Einleitung hervorgehoben worden.

Der Tetraphthyl-äthylalkohol (IV) entsteht bei der Natrium-Alkohol-Reduktion des Esters mit 40% Ausbeute, während 55% zur Säure verseift werden. Er destilliert unter 15 mm konstant bei 188° als farbloses, ziemlich dickes Öl über, das bei längerem Abkühlen restlos erstarrt und dann bei 53° schmilzt.

0.2423 g Sbst.: 0.7394 g CO₂, 0.2007 g H₂O.

C₁₄H₁₈O. Ber. C 83.17, H 8.91. Gef. C 83.23, H 9.21.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender BrH auf 130° verwandelt er sich in das zugehörige Bromid (V), eine schwach gelbe, nicht erstarrende Flüssigkeit, die wir nach 2-maligem Fraktionieren mit fast 90% Ausbeute rein fassen konnten. Sdp.₁₅ 182–185°.

0.2376 g Sbst.: 0.5578 CO₂ 0.1425 g H₂O.

C₁₄H₁₇Br. Ber. C 63.40, H 6.47. Gef. C 63.71, H 6.70.

Das Nitril der Tetraphthyl-propionsäure (VI) ließ sich leicht aus dem Bromid und Cyankalium in der üblichen Weise gewinnen. Es destilliert unter 16 mm um 205° als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei längerem Stehen in Eis zu einer bei 38° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Ausbeute 85%.

0.1345 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₁₃H₁₇N. Ber. C 83.31, H 8.12. Gef. C 83.45, H 8.03.

Die Säure selber — durch alkalische oder saure Verseifung gewonnen — ist wie die niedere Homologe (III) sehr krystallisationsfreudig, zeigt ganz die gleichen Löslichkeits-Verhältnisse und schmilzt bei 97°.

0.1072 g Sbst.: 0.3085 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 78.26, H 7.89. Gef. C 78.49, H 8.00.

Durch Vermischen mit der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid und 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade geht sie in das zugehörige Säure-

⁷⁾ B. 50, 60 [1917].

chlorid über, das im Vakuum (14 mm) bei 215–220° destilliert (ber. Cl 14.26, gef. Cl 14.50), zum Schluß der Destillation aber in geringem Maße Zersetzungs-Erscheinungen zeigt. Für die zum Keton VII führende Umsetzung wurde daher ein nur durch schwaches Erwärmen im Vakuum vom Thionylchlorid befreites Präparat verwendet.

Die Umsetzung selber wurde durch portionsweisen Zusatz von 1 Mol. AlCl₃ zu in der 4-fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöstem Säurechlorid durchgeführt; es findet eine sehr energische Reaktion statt, zu deren Vervollständigung man noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs kann man das α -Keto-oktahydro-methylen-phenanthren (VII) mit Wasserdampf übertreiben, oder aber, man äthert es, da es sich sehr langsam verflüchtigt, aus (ungelöst in Äther bleiben harzige Verunreinigungen) und destilliert im Hochvakuum. Unter 0.5 mm geht es bei 160–170° unter Hinterlassung eines dunklen Rückstandes als schwach gefärbtes, alsbald erstarrendes Öl über und wird durch nochmalige Destillation, wobei es bei 168–170° übersiedet, vollkommen farblos erhalten. Es ist ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Petroläther, nicht ganz leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 104°. Die Ausbeute beträgt rd. 65% beim Arbeiten mit nicht zu großen Mengen Säurechlorid (ca. 10 g) und sinkt bei Verarbeitung größerer Quantitäten auf 40%.

0.1030 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.0714 g H₂O.

C₁₅H₁₈O. Ber. C 84.90, H 7.61. Gef. C 84.73, H 7.78.

Das Oxim scheidet sich aus methylalkoholischer Lösung in schönen Nadeln ab, die nach dem Umlösen bei 213° schmelzen (Ber. N 6.17; gef. N 6.25); das in Holzgeist schwer lösliche Semicarbazon schmilzt bei 266° (Ber. N 15.59; gef. N 15.70).

Die Clemmensen-Reduktion des Ketons führt mit 70% Ausbeute zu einem mit Wasserdampf leicht flüchtigen Kohlenwasserstoff (VIII), der unter 15 mm bei 130–132°, bei gewöhnl. Druck völlig unzersetzt bei 238° siedet, schnell und vollständig erstarrt und den Schmp. 47° zeigt.

0.1225 g Sbst.: 0.4057 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 90.86, H 9.14. Gef. C 90.70, H 8.95.

Er löst sich recht schwer in Alkohol und Petroläther.

Die zahlreichen Dehydrierungsversuche, die wir durch Überleiten über Bleioxyd, Zinkstaub, Erhitzen mit Palladium, Nickel und Schwefel durchzuführen versuchten, haben uns nur dunkle, teils dickölige, teils harzige Produkte ergeben, aus denen wohlcharakterisierte Stoffe nicht zu fassen waren. In Anbetracht der erheblichen Spannung, die, wie man sich am Modell überzeugen kann, im Methylen-phenanthren herrschen muß, ist es unwahrscheinlich, daß ein glatter Übergang von VIII zu IX sich wird bewerkstelligen lassen.

Hexahydro-*peri*-benzo-acenaphthen (XIV).

Die Umsetzung des α -Keto-hexahydro-benznaphtens⁸⁾ (X) mit Zink und Brom-essigester verläuft genau so, wie beim niederen Ring-Homologen: man erhält mit einer Durchschnitts-Ausbeute von 80% ein dickes, unter 14 mm bei 218–219° siedendes, schwach gelb gefärbtes Öl, das

⁸⁾ Der ganz korrekte Name für den dem Keton X zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff wäre Hexahydro-*peri*-benzonaphthalin; wir glauben, daß die von uns früher (l. c) gebrauchte Bezeichnung „Benznaphten“ statt „*peri*-Benzonaphthalin“ wohlklingender ist und kaum zu Verwechslungen Anlaß geben wird. Den Namen „Phenalin“ (F. Mayer, B. 55, 1837 [1922]) halten wir für ganz unzweckmäßig.

sich, der Erwartung zufolge, nicht als Oxy-ester, sondern als ungesättigter Ester erweist.

0.1004 g Sbst.: 0.2929 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.69, H 7.80. Gef. C 79.57, H 7.88.

Auch hier haben wir nicht zu entscheiden versucht, ob die Doppelbindung entsprechend der Formel XI ausschließlich im Ring oder auch zum Teil semicyclisch liegt. Sie wird wie in der Tetraphthen-Reihe durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck spielend leicht aufgehoben. Der fast quantitativ zu fassende Hexahydro-benzonaphthyl-essigester (XII) stellt eine dicke, fast farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 196° dar.

0.1884 g Sbst.: 0.5451 g CO₂, 0.1473 g H₂O.

C₁₇H₂₂O₂. Ber. C 79.07, H 8.53. Gef. C 78.91, H 8.75.

Die zugehörige, beim Verseifen entstehende Säure krystallisiert ebenso gut, wie die niedrigere ring-homologe Verbindung, läßt sich im Vakuum (13 mm) unzersetzt bei 220—222° als fast farblose, sofort in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit überdestillieren und schmilzt bei 93°.

0.1468 g Sbst.: 0.4205 g CO₂, 0.1004 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₂. Ber. C 78.26, H 7.83. Gef. C 78.12, H 7.65.

Um den Ringschluß zum Keton XIII durchzuführen, wurde die Säure mit Thionylchlorid erst bei Raum-Temperatur, dann 1 Stde. bei 100° umgesetzt, das Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt, das zurückbleibende Säurechlorid in CS₂ aufgenommen und AlCl₃ (1 Mol.) zugesetzt. Die Reaktion tritt weniger energisch als bei der Säure VI auf und wurde durch 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Aufarbeitung — wie auf S. 960 beschrieben — lieferte mit 60% Ausbeute das Keton, das im Vakuum von 0.5 mm bei 170—172° als fast farblose, schnell in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit übergang und aus Äther in kleinen, bei 98° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind ganz die von VII.

0.1135 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.91, H 7.55. Gef. C 84.85, H 7.71.

Das aus Holzgeist in schönen Blättchen krystallisierende Oxim schmilzt bei 199° (Ber. N 6.17; gef. N 6.16), das Semicarbazon bei 256° (Ber. N 15.62; gef. N 15.77).

Die Reduktion des Ketons zum Hexahydro-*peri*-benzo-ace-naphthen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure bietet keine Komplikationen. Der neue Kohlenwasserstoff ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, siedet unter 12 mm bei 130—132° und erstarrt schnell zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 29°.

2.630 mg Sbst.: 8.765 mg CO₂, 2.150 mg H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 90.91, H 9.09. Gef. C 90.89, H 9.15.

Auch hier konnten bei Dehydrierungs-Versuchen keine wohldefinierten Produkte gefaßt werden.

Dekahydro-pyren (XX).

Die Ladenburg-Reduktion des Hexahydro-benzonaphthyl-essigesters liefert neben 45% durch Verseifung gebildeter Säure in gleicher Ausbeute den Alkohol XVI als schwach riechendes, ziemlich dickes Öl vom Sdp.₁₂ 192—194°, das in Eis-Kochsalz schnell krystallisiert und dann bei 23—24° schmilzt.

0.1503 g Sbst.: 0.4587 g CO₂, 0.1283 g H₂O.

C₁₆H₂₀O. Ber. C 83.33, H 9.26. Gef. C 83.24, H 9.55.

Das zugehörige Bromid (XVII) zeigt den gleichen Siedepunkt, war aber nicht zum Erstarren zu bringen. Es ist in Äthylalkohol auch in der Wärme nur zu etwa 3% löslich.

0.1911 g Subst.: 6.77 ccm n_{10} -AgNO₃ (nach Baubigny).

C₁₅H₁₉Br. Ber. Br 28.64. Gef. Br 28.34.

Das mit Cyankalium sich glatt (mit rd. 90% d. Th.) bildende Nitril der Hexahydro-benzonaphthyl-propionsäure (XVIII), bei dessen Darstellung allerdings Alkohol wegen der geringen Löslichkeit des Bromids in starkem Überschuß angewandt werden muß, siedet unter 12 mm bei 212–214° (Ber. N 6.26; gef. N 6.41), krystallisiert auch nicht und liefert beim Verseifen (am besten mit konz. Salzsäure bei 140°) die Säure selbst. Sie ist fest, schmilzt bei 118° und läßt sich unzersetzt destillieren (Sdp.₁₂ 238–240°).

0.1316 g Subst.: 0.3788 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.69, H 8.20. Gef. C 78.50, H 8.13.

Die Umwandlung der Säure in das Chlorid und dessen Behandlung mit AlCl₃ geschahen wie im vorangehenden Beispiel; es ist bemerkenswert, daß die Friedel-Craftssche Reaktion hier energischer verläuft und schon in der Kälte, ähnlich wie beim Chlorid der Säure VI, einsetzt; die Erscheinung hängt vielleicht zum Teil damit zusammen, daß bei XIII eine kleine, wenn auch unbedeutende Spannung beim Ringschluß überwunden werden muß, während sie bei VIII und XIX so gut wie vollständig fehlt. Das α -Keto-dekahydro-pyren destilliert, nachdem man es nach Abtreiben des CS₂ mit Äther ausgeschüttelt hat, unter 0.4 mm fast ohne Vorlauf und Rückstand bei 182–183°, erstarrt sofort und zeigt den Schmp. 63°. Es besitzt ganz ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse wie XIII und kann besonders schön aus Petroläther in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten werden. Unter 12 mm liegt der Sdp. bei 226°. Die Ausbeute ist größer als bei irgend einem der bisher bei unseren Versuchen erhaltenen tri- und tetracyclischen Ketone, denn sie läßt sich leicht auf 75% d. Th. bringen; das bedeutet, daß man aus 100 g Hexahydro-benznaphthenketon mehr als 40 g der neuen Verbindung erhalten kann, wenn man bei der Darstellung des Alkohols XVI die durch Verseifung entstehende Säure dem Reduktionsprozeß mehrmals zuführt.

0.1058 g Subst.: 0.3292 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 84.96, H 7.96. Gef. C 84.85, H 8.00.

Das Oxim krystallisiert aus Methanol in Blättchen vom Schmp. 158° (Ber. N 5.81; gef. N 5.91); das in Alkohol schwer lösliche Semicarbazon schmilzt bei 242° (Ber. N 14.84; gef. N 14.80).

Reduziert man das Keton nach Clemmensen, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Aufnehmen in Äther eine schwach gelbgrüne, deutlich fluoreszierende Lösung liefert. Die Farbe und Fluoreszenz kommen aber nicht dem Dekahydro-pyren (XX), sondern einem, wohl H-ärmeren, Begleitstoff zu; denn beim Destillieren geht XX unter 12 mm bei 151–152° so gut wie farblos und, ohne Lösungsmitteln eine Fluoreszenz zu erteilen, über; ein äußerst geringer, im Destilliergefäß zurückbleibender, grünlicher Rückstand zeigt die Erscheinung aber deutlich.

Das Dekahydro-pyren ist leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol. Beim längeren Abkühlen erstarrt es zu einer farblosen Krystallmasse, die sich bei 34° verflüssigt.

2.725 mg Sbst.: 8.840 mg CO₂, 2.270 mg H₂O.

C₁₆H₂₀. Ber. C 90.50, H 9.50. Gef. C 90.51, H 9.54.

$d_4^{20} = 1.0612^9$; $n_D^{20} = 1.5806^9$; Mol.-Refrakt. Ber. für: C₁₆H₂₀ | $\bar{3}$ 66.28. Gef. 66.30.

Pyren (XXI).

Überraschend glatt lassen sich dem Dekahydro-pyren 10 Wasserstoffatome entziehen, wenn man es im CO₂-Strom über Bleioxyd-Bimstein leitet: die Bleioxyd-Schicht kann kurz sein (15–20 cm), die Temperatur muß aber — das ist das Wesentliche — die helle Rotglut erreichen. Das braune, beim Erkalten schnell erstarrende Destillat zeigte nach dem Abpressen auf Ton sofort den Schmp. 140° (Ausbeute 70% d. Th.). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Farbe hell, der Schmp. stieg auf 150°.

0.2023 g Sbst.: 0.7040 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₁₆H₁₀. Ber. C 95.01, H 4.99. Gef. C 94.95, H 4.70.

Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs, der bemerkenswerterweise weder bei den synthetischen Versuchen Freunds (l. c.), noch Fleischer's (l. c.) in diesem Zustande der Reinheit erhalten worden war, zeigten in typischer Weise die gelbgrüne, an Uranglas erinnernde Fluorescenz des Pyrens.

Zur Identifizierung wurde die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure versetzt: die sich sofort dunkelbraun färbende Flüssigkeit schied nach wenigen Augenblicken einen Brei von roten, glänzenden Nadeln ab, die nach dem Trocknen sogleich den richtigen Schmp. 222° des Pyren-Pikrats zeigten.

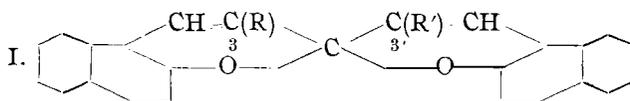
0.1076 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 763 mm). — C₂₂H₁₃O₇N₃. Ber. N 9.74. Gef. N 9.71.

149. W. Dilthey und H. Wübken: Zur Kenntnis der Spiropyrane. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, VI.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 30. März 1928.)

Die fast gleichzeitig von drei Seiten²⁾ aufgefundene, merkwürdige Tatsache, daß an sich farblose Spiro-dinaphthopyrane (I.) beim Erhitzen besonders in Lösungsmitteln intensive Farbe — dunkelrot bis blau — annehmen, die beim Abkühlen wieder verschwindet, ist Gegenstand weiterer Untersuchung gewesen. Als Ursache des Farbigerwerdens haben alle Autoren zunächst eine Radikal-Dissoziation ausschließen können, und zwar deshalb, weil die Farberscheinung weder bei Gegenwart von Sauerstoff (C-Radikal), noch bei Gegenwart von Wasserstoff (O-Radikal) irgendwie gehindert ist.



Farbloses Spiro-dinaphthopyran (R und R' = H).

¹⁾ Im unterkühlten Zustande.

²⁾ V. Mitt.: Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 337 [1927].

²⁾ Loewenbein und Katz, B. **59**, 1377 [1926]; Dickinson und Heilbron, Journ. chem. Soc. **1927**, 14; W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 179 [1926]; vergl. auch W. Dilthey und R. Wizinger, B. **59**, 1856 [1926]. In dieser Mitteilung soll nur gesagt sein, daß Piperidin insofern als Reagens auf Farbsalze bzw. Ketone gebraucht werden kann, als beim Ausbleiben einer Farbvertiefung mit diesem Reagens sicher kein Chinon vorliegt; siehe hierzu W. Dilthey, Helv. chim. Acta **10**, 866 [1927].