

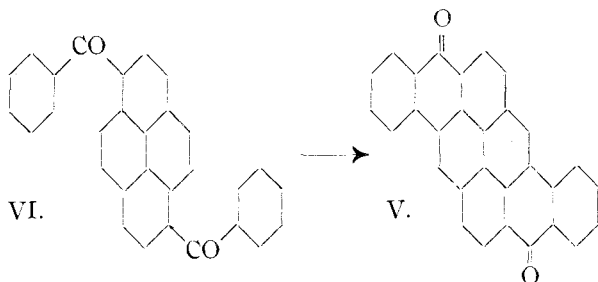
165. Gunther Lock: Über Abkömmlinge des Pyrens.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 11. März 1937.)

Die Ortsbestimmung von Substituenten im Pyrenmolekül¹⁾ bot bisher Schwierigkeiten, so daß mit Ausnahme der Acyl-Derivate es in keinem einzigen Falle gelang, die Stellung der Substituenten zu ermitteln, obwohl eine Anzahl von Derivaten seit langem bekannt war. Erst in den letzten zwei Jahren finden sich zahlreiche Patentschriften mit Stellungsangaben oder mit als wahrscheinlich angenommenen Stellungen von Substituenten, ohne daß nähere Angaben gemacht worden wären, wie man zu den Ortsbezeichnungen gekommen war²⁾. Die Schwierigkeit der Ortsbestimmung im Pyrenmolekül liegt im Versagen der beiden typischen Methoden des Abbaues und der Synthese dieser Derivate. Der Abbau des Pyrens führt bekanntlich über Pyrenchinon (II) zu Pyrenketon-*peri*-dicarbonsäure (III) und 1.4.5.8-Naphthalin-tetracarbonsäure (IV), wobei zuletzt also nur der zentrale Naphthalinkern des Moleküls erhalten bleibt, und gerade die Wasserstoff-Atome 1, 2, 6 und 7 scheinen erst in letzter Linie durch Substituenten ersetzbar zu sein. Es kann also der Abbau zu Naphthalin-Derivaten zur Stellungsermittlung in einfachen Pyren-Derivaten nicht herangezogen werden. Andererseits gibt es bis jetzt keine einfach verlaufende Synthese, welche die Herstellung von Abkömmlingen des Pyrens aus einfacheren Ringsystemen gestattet.

R. Scholl und Ch. Seer³⁾ führten Säurereste in den Pyrenkern ein und fanden z. B., daß man Dibenzoyl-pyren mittels Aluminiumchlorids in Pyranthron (V) überführen kann, woraus sich die Konstitution eines



3.8-Dibenzoyl-pyrens (VI) ergab⁴⁾. Die Acylreste haben also die dem zentralen Naphthalinkern benachbarten Wasserstoff-Atome ersetzt, von denen im ganzen vier vorhanden sind, nämlich in 3.5.8 und 10-Stellung. Ebenso gab das Tribenzoyl-pyren mit Aluminiumchlorid ein Benzoyl-pyranthron. Für Mono-, Di-, Tri- und Tetra-benzoyl-pyren ergaben sich die Stellungen der Benzoylreste in 3-, 3.8-, 3.5.8- und 3.5.8.10⁵⁾-Stellung. Außer dem

¹⁾ Bezifferung der Wasserstoff-Atome im Pyren-Molekül (I) nach R. Scholl u. Ch. Seer, A. **394**, 111 [1912].

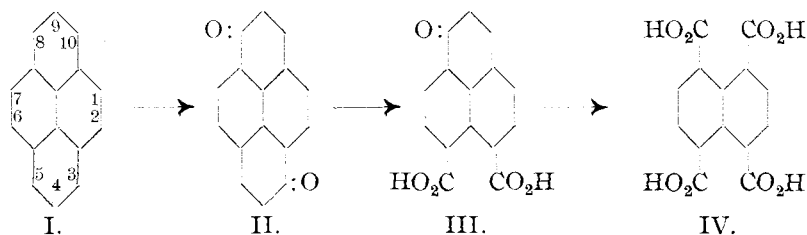
²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 600055, 615528, 620635, 624168, 625996, 626872, 627698; Französ. Pat. 754987, 791290, 792667, 796765. ³⁾ A. **394**, 111 [1912].

⁴⁾ unter der Voraussetzung, daß unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids keine sonstige Änderung im Molekülaufbau eingetreten ist.

⁵⁾ R. Scholl u. K. Meyer, Schweiz. Pat. 176919 (C. **1936** I, 2637).

Benzoessäurerest¹ wurden auch noch der Naphthoe-³⁾, Phthal-⁶⁾⁷⁾⁸⁾ und Bernsteinsäurerest⁷⁾ in das Pyrenmolekül eingeführt. Das Succinyl-pyren konnte durch Reduktion, Ringschluß und Dehydrierung in das wegen seiner krebs-erregenden Wirkung auch biologisch interessante 3.4-Benz-pyren übergeführt werden, was ebenfalls mit dem Eintrittsort des Säurerestes in 3-Stellung vereinbar ist. In Übereinstimmung mit dieser Substitutionsregelmäßigkeit stehen die Ergebnisse E. Clars⁸⁾, der auf Grund optischer Befunde ebenfalls die 3- und 8-Stellung für besonders reaktionsfähig hält.

Da die Friedel-Craftsschen¹ Reaktionen mit Säurechloriden bei Verbindungen mit kondensierten Kernen an denselben Stellen ansetzen wie die Oxydationen zu Chinonen, stellen R. Scholl und Ch. Seer³⁾ der von G. Goldschmiedt⁹⁾ vorgeschlagenen Formel für Pyrenchinon als eines 3.10-Dioxopyrens die eines 3.8-Dioxo-pyrens (II) als mindestens ebenso wahrscheinlich gegenüber. In Übereinstimmung damit steht auch der oxydative Abbau des Pyrens und des Pyrenchinons (II) zu Pyrenketon-*peri*-dicarbonsäure (III), bei der die Oxogruppe ebenfalls dem zentralen Naphthalinkern benachbart ist:



Im folgenden werden Versuche durchgeführt, um die Ortsbestimmung einfacher Pyren-Abkömmlinge durch Überführung in das entsprechende Benzoyl-Derivat zu kennzeichnen. Zu diesem Zwecke wird die stufenweise Bromierung des Pyrens untersucht. Über die Bromierung des Pyrens liegt eine Angabe von C. Graebe¹⁰⁾ vor, der bei der Behandlung von Pyren mit Brom ohne Anwendung eines Lösungsmittels ein Dibrom-pyren-dibromid und bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein Tribrom-pyren erhielt. Bei beiden Derivaten fehlt eine Schmp.-Angabe. Weiterhin ist im Dtsch. Reichs-Pat. 600 055¹¹⁾ ein Tetrabrom-pyren vom Schmp. 402⁰ (unkorr.) erwähnt, das anscheinend durch Bromierung in Nitrobenzol-Lösung hergestellt wurde, während E. Clar⁸⁾ in sehr unvollständiger Weise ein Tribrom-pyren vom Schmp. 259—260⁰ durch Bromierung in Benzol-Lösung erhielt, trotzdem in großer Verdünnung und bei Eiskühlung nur mit der für die Bildung eines Dibrom-pyrens berechneten Menge Brom gearbeitet wurde. Anscheinend verläuft die Bromierung in Benzol so rasch, daß eine stufenweise Einführung von Bromatomen nicht einfach durchzuführen ist. Im Gegensatz zu diesem Ergebnis gelingt aber, wie im Versuchsteil näher ausgeführt wird, die stufenweise Bromierung bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff, wobei

⁶⁾ C. 1932 II, 447; 1934 II, 519.

⁷⁾ J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, Journ. chem. Soc. London 1933, 395.

⁸⁾ B. 69, 1671 [1936].

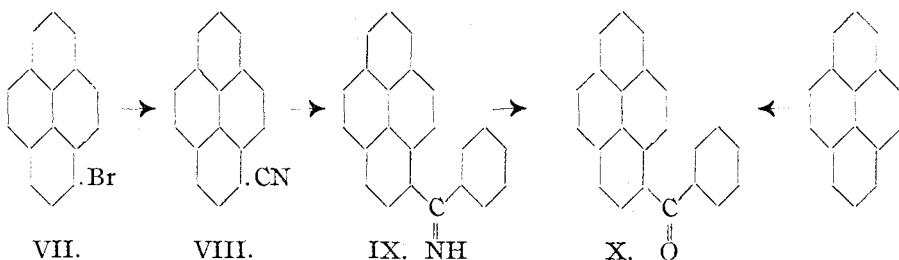
⁹⁾ A. 351, 218 [1907].

¹⁰⁾ A. 158, 285 [1871].

¹¹⁾ C. 1934 II, 2291.

in guten Ausbeuten Mono- und Dibrom-pyrene erhalten werden können¹²⁾. Nach der bereits erwähnten bevorzugten Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in den Stellungen 3, 5, 8 und 10 sind hauptsächlich nur ein Mono-, aber mehrere Di-Derivate zu erwarten. Das ist tatsächlich der Fall, denn bei der Monobromierung wird im wesentlichen nur ein Monobrom-pyren vom Schmp. 95° erhalten, während bei der Dibromierung zwei Dibrom-pyrene vom Schmp. 221—222° (korr.) bzw. 176—177° (korr.) beobachtet werden, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol getrennt werden können.

Das Monobrom-pyren vom Schmp. 95° (VII) kann mittels Kupfercyanürs¹³⁾ leicht in ein Monocyan-pyren vom Schmp. 151.5° (VIII) übergeführt werden, dessen tiefrotes Pikrat bei 141° schmilzt. Von G. Goldschmiedt und R. Wegscheider¹⁴⁾ wurde ein Monocyan-pyren durch Destillation von x, x'-pyren-disulfonsaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz und Eisenpulver erhalten, das den Schmp. 149—150° zeigte und ein Pikrat vom Schmp. 133—134° gab. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das aus Monobrom-pyren mittels Kupfercyanür erhaltene Monocyan-pyren trotz des verschiedenen Schmp. des Pikrates mit dem von Goldschmiedt und Wegscheider dargestellten identisch ist, denn es ist zu vermuten, daß letzteres nur in sehr geringer Ausbeute entstandene Produkt wegen Materialmangels nicht genügend gereinigt werden konnte. Das Monocyan-pyren vom Schmp. 151.5° kann mit Phenyl-magnesiumbromid umgesetzt und durch Verseifung des entstandenen Ketimids (IX) in das von R. Scholl und Ch. Seer³⁾ durch direkte Benzoylierung von Pyren erhaltene 3-Benzoyl-pyren vom Schmp. 127° (X) und Schmp. des Pikrates 159° (Scholl und Seer geben 124—125° bzw. 157° an) übergeführt werden. Der Mischschmp. der nach beiden Arten hergestellten Pikrinsäure-Verbindungen zeigte keine Erniedrigung. Daraus ergibt sich, daß das Bromatom und die Cyangruppe in diesen Stoffen sich in derselben Stellung befinden wie der Benzoylrest im Benzoyl-pyren von R. Scholl und Ch. Seer, nämlich in 3:



¹²⁾ Es war anfangs beabsichtigt, sämtliche durch direkte Bromierung erhältlichen Brom-pyrene in dieser Abhandlung zu untersuchen und in Beziehung zu den entsprechenden Benzoyl-pyrenen zu bringen. Ein eben im Chem. Zentralblatt referiertes Französisches Pat. der I.-G. Farbenindustrie A.-G. 803820 (C. 1937 I, 1550) über die Herstellung eines Monobrom-pyrens durch Bromieren von gelöstem Pyren, das ohne nähere Angaben als 3-Brom-pyren angesprochen wird, veranlaßt mich, die bisherigen Ergebnisse schon jetzt zu veröffentlichen.

¹³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 271790 u. 293094; K. W. Rosenmund u. E. Struck, B. 52, 1749 [1919]; A. Pongratz, Monatsh. Chem. 48, 586 [1927]; T. Slebodzinski, Journ. prakt. Chem. 143, 115 [1935]; K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz, Journ. prakt. Chem. 144, 265 [1936].

¹⁴⁾ Monatsh. Chem. 4, 237 [1883].

Für die beiden Dibrom-pyrene vom Schmp. 221—222° bzw. 176—177° sind die Stellungen 3.8- bzw. 3.10- wahrscheinlich, da auch bei den Acylpyrenen die höher schmelzenden und schwerer löslichen Isomeren die Stellung 3.8, die tiefer schmelzenden und leichter löslichen Isomeren die Stellung 3.10 besitzen³⁾. Eine ähnliche Überführung dieser in die entsprechenden Benzoyl-Verbindungen ist in Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

3-Brom-pyren (VII): 40.4 g (0.2 Mol) Pyren werden in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise mit einer Lösung von 10 ccm Brom in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und weitergerührt, bis die rote Reaktionslösung wieder gelb geworden ist. Sie wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird mit 500 ccm Alkohol gekocht und die Lösung abgegossen, worauf beim Erkalten 36 g gelbliche Krystalle vom Schmp. 91—92° erhalten werden, die nach nochmaliger Krystallisation den Schmp. 95° zeigen (25 g). Die Mutterlauge wird zur Krystallisation des ungelösten Restes verwendet, wobei weitere 15 g erhalten werden. Gesamtausbeute 71% d. Th.

0.1415 g Sbst.: 0.0959 g AgBr (Carius).

$C_{16}H_9Br$. Ber. Br 28.47. Gef. Br 28.84.

3-Brom-pyren bildet gelbliche Blättchen vom Schmp. 95°, die in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht, in kochendem Alkohol etwas schwerer löslich sind. Die Lösung in warmer Schwefelsäure zeigt blauviolette Fluorescenz. Bei der Kalischmelze tritt bei etwa 270° Verharzung auf, in der wäßrigen Lösung sind Brom-Ionen nachweisbar. Mit Magnesium in ätherischer Lösung tritt nur sehr schwierig Umsetzung ein.

Pikrinsäure-Verbindung: Heiß gesättigte alkohol. Lösungen von 1.4 g 3-Brom-pyren und 2 g Pikrinsäure werden vereinigt und geben beim Erkalten gelbrote Krystalle vom Schmp. 172° (korr.). Die heiße alkohol. Lösung ist grüngelb (Pikrinsäure), beim Erkalten tritt wieder Farbvertiefung und Abscheidung des Pikrates ein. Bei Zusatz von Wasser oder Ammoniak fällt Brompyren aus, beim Eindampfen bzw. Ansäuern des Filtrates Pikrinsäure.

3-Cyan-pyren (VIII): 15 g 3-Brom-pyren werden mit 10 g Kupfercyanür gepulvert und mit 50 ccm Chinolin 24 Stdn. zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die dunkelrote Lösung vollständig. Durch Absaugen auf einer Glasfritte wird das Lösungsmittel möglichst entfernt und der Rückstand mit Methanol wiederholt ausgekocht. Diese Auszüge werden ohne Saugen durch Papier filtriert und geben beim Erkalten Krystalle vom Schmp. 120—150°, die, aus viel kochendem Methanol umkrystallisiert, den Schmp. 151.5° zeigen. Ausb. 8.5 g, d. s. 70% d. Th.

7.0 mg Sbst.: 0.361 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{17}H_9N$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.01.

3-Cyan-pyren krystallisiert in gelblichgrünen Nadeln vom Schmp. 151.5° (korr.), die in kochendem Methyl- und Äthylalkohol und in Benzol leicht löslich sind. In der Kalischmelze bei etwa 220—250° tritt Verseifung unter Ammoniak-Entwicklung ein.

Pikrinsäure-Verbindung: 0.2 g 3-Cyan-pyren und 0.5 g Pikrinsäure werden in 50 ccm kochendem Äthanol gelöst und eingeengt, bis beim Erkalten ziegelrote Krystalle vom Schmp. 141° (korr.) ausfallen.

3-Benzoyl-pyren (X): Eine Phenyl-magnesiumbromid-Lösung aus 2 g Brombenzol, 0.32 g Magnesium und 10 ccm absol. Äther wird mit 2.3 g Cyan-pyren in 40 ccm Benzol versetzt und über Nacht auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zugabe von verd. Salzsäure wird eine klebrige, gelbrote Masse abfiltriert (Schmp. 120—140°; aus Alkohol), die nicht ohne große Verluste gereinigt werden kann und vermutlich ein Gemisch von Ketimin und Keton ist. Sie wird daher nochmals mit 10 ccm Salzsäure (*d* 1.19), 20 ccm Wasser und 30 ccm Essigsäure einige Stdn. gekocht, mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht, wobei Ammoniak entweicht. Nach Ausäthern und Aufnehmen der schwer löslichen Anteile in Benzol werden die vereinigten Auszüge mit Wasser gewaschen und abgedampft. Der dunkle, ölige Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst, von geringen, schwerer löslichen Anteilen abgegossen und die klare, rote Lösung mit heiß gesättigter, alkohol. Pikrinsäure-Lösung (2.5 g Pikrinsäure) versetzt und abgekühlt. Es fallen orangefarbene Krystalle (3.5 g), die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 159° (korr.) zeigen. Aus der Mutterlauge wird noch 1 g erhalten; Ausbeute insgesamt 85% d. Th. Der Misch-Schmp. mit einem nach R. Scholl und Ch. Seer³⁾ hergestellten 3-Benzoyl-pyren-pikrat vom Schmp. 159° zeigt keine Erniedrigung. Das Pikrat wird durch wäßr. Ammoniak in der Wärme zersetzt, filtriert und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei 3-Benzoyl-pyren vom Schmp. 127° erhalten wird.

Dibrom-pyrene: 20.2 g (0.1 Mol) Pyren werden in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und innerhalb von 5 Stdn. mit einer Lösung von 10 ccm Brom in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff bromiert, über Nacht stehengelassen und die Fällung abfiltriert. Durch wiederholte Krystallisation aus Benzol werden schließlich 6.3 g Dibrom-pyren vom Schmp. 221—222° erhalten. Aus den Mutterlauen werden nach Einengung die schwerst löslichen Anteile nochmals durch wiederholte Krystallisation aus Benzol abgeschieden, wobei weitere 1.3 g vom Schmp. 221—222° anfallen. Ausbeute an diesem Isomeren 7.6 g, d. s. 21% d. Th.

0.1026, 0.0878 g Sbst.: 0.1070, 0.092 g AgBr (Carius).

$C_{16}H_8Br_2$. Ber. Br 44.44. Gef. Br 44.38, 44.59.

Dibrom-pyren vom Schmp. 221—222° (korr.) bildet farblose Blättchen, die in etwa der 50-fachen Gewichtsmenge kochenden Benzols löslich, in kaltem Benzol und in kochendem Äthanol sehr schwer löslich sind.

Die vereinigten Mutterlauen werden abgedampft und der Rückstand durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Benzol von geringen Anteilen des höher schmelzenden Isomeren befreit. Die zwischen 160—175° schmelzenden Fraktionen werden gesammelt und durch weitere Krystallisation aus Benzol gereinigt, bis der Schmp. 176—177° (korr.) erreicht ist. Ausb. 16.4 g, d. s. 45% d. Th.

0.0829 g Sbst.: 0.0867 g AgBr (Carius).

$C_{16}H_8Br_2$. Ber. Br 44.44. Gef. Br 44.51.