

376. Roland Scholl, Kurt Meyer und Joachim Donat: Vom Pyren in das Gebiet höher anellierter Ringsysteme.

[Aus d. Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. September 1937.)

1) *asymm.* Pyranthrone aus Pyren.

Vor 25 Jahren haben Scholl und Seer¹⁾ eine Synthese des 1905 aufgefundenen Pyranthrone²⁾ (II) auf das Pyren gegründet, das damals noch ein kostbares Laboratoriumspräparat war, indem sie 3.8-Dibenzoyl-pyren (I. R', R'' = CO. C₆H₅) durch Verbacken mit Aluminiumchlorid kondensierten, ein Verfahren, das, nachdem der Preis des Pyrens vor einigen Jahren durch seine Herstellung in technischem Ausmaße auf nahezu den tausendsten Teil der damaligen Zeit zurückgegangen war³⁾, von der I.-G. Farbenindustrie A.-G.⁴⁾ vereinfacht und durch Verwendung der Aluminiumchlorid-Kochsalz-Schmelze und Zuhilfenahme von Sauerstoff erheblich verbessert worden ist⁵⁾. Es ist das Verdienst von Vollmann, Becker, Corell und Streeck, in einer soeben erschienenen ausgezeichneten Arbeit über das Pyren und seine Derivate⁶⁾ Klarheit in die etwas verwickelten Verhältnisse der benzoilylierten Pyrene gebracht und nachgewiesen zu haben, daß, was Scholl und Seer damals für 3.5.8-Tribenzoyl-pyren gehalten haben, in Wirklichkeit das oben genannte 3.8-Dibenzoyl-pyren, und was sie für 3.8-Dibenzoyl-pyren gehalten haben, in Wirklichkeit 3.10-Dibenzoyl-pyren gewesen ist. Die beiden Benzoyl-pyrene sind damit in gleiche Linie gebracht worden mit den von Scholl und Seer seinerzeit⁷⁾ beschriebenen 3 Isomerenpaaren 3.8- und 3.10-Di- α -naphthoyl-pyren, -Di- β -naphthoyl-pyren und -Di- α -thenoyl-pyren. An dem von Scholl und Seer mitgeteilten Tatsachenbestand, daß beide Benzoyl-pyrene durch Aluminiumchlorid zu Pyranthron kondensiert werden können, wird dadurch nichts geändert; 3.8-Dibenzoyl-pyren wird als solches durch Aluminiumchlorid, 3.10-Dibenzoyl-pyren nach der Umformung in 3.8-Dibenzoyl-pyren (nach Vollmann, Becker, Corell und Streeck⁸⁾) in Pyranthron verwandelt.

¹⁾ A. **394**, 120, 160 [1912]; Dtsch. Reichs-Pat. 239761.

²⁾ Scholl u. Holdermann, B. **43**, 346 [1910]; B. A. S. F., Dtsch. Reichs-Pat. 174494, 175067 (R. Scholl).

³⁾ Zu begrüßen wäre, wenn Coronen (Scholl u. Meyer, B. **65**, 902 [1932]) von dem das Graum heute mit einigen tausend Mark aufgewogen werden muß, was seine weitere Bearbeitung für uns unmöglich macht, einen ähnlichen Preisrückgang erleben würde. Mit diesem Kohlenwasserstoff würden Chemiker und Physiker interessante Versuche anstellen können.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 584010; Engl. Pat. 382877 (C. **1933** I, 1525).

⁵⁾ Diese wertvolle Methode der Aluminiumchlorid-Kochsalz-Schmelze ist nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Direktor Dr. Georg Kränzlein an mich (Sch.) in den Höchster Farbwerken aufgefunden worden und dort erstmalig 1921 zur Anwendung gelangt. Über die Zusammensetzung der Schmelze und über die ausschlaggebende Bedeutung des Sauerstoffs siehe Vollmann, Becker, Corell u. Streeck, A. **531**, 117, 118 [1937]; Dtsch. Reichs-Pat. 518316 der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Kränzlein, Vollmann); Engl. Pat. 293768 (C. **1928** II, 2067).

⁶⁾ Vollmann, Becker, Corell u. Streeck, A. **531**, 1—159 [1937].

⁷⁾ a. a. O., S. 123, 131.

⁸⁾ a. a. O.

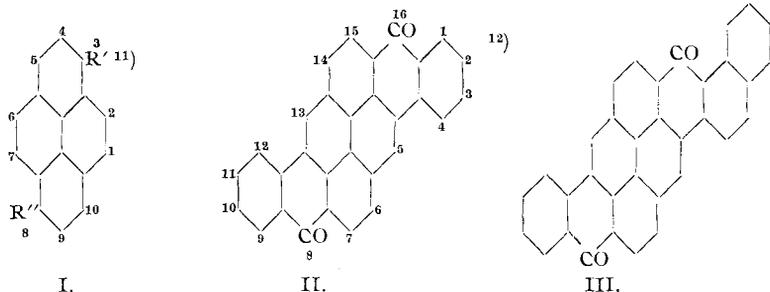
Die Synthese des Pyranthrons aus Pyren setzt uns in den Stand, auch substituierte Pyranthronen zu bereiten, aber nur solche von symmetrischer Struktur, und ist auch von Scholl und Seer seinerzeit nach dieser Richtung hin ausgebaut worden. *asymm.* Pyranthronen sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Sie mußten aber synthetisierbar werden, wenn es gelang, das 3-Monobenzoyl-pyren von Scholl und Seer¹⁾ oder andere Monoaroyl-pyrene (I. R' = Aroyl, R'' = H) in einer für die praktische Verwertbarkeit genügenden Menge zugänglich zu machen. Die Lösung dieses Problems ist uns mit überraschend gutem Erfolg gelungen. Scholl und Seer bereiteten das 3-Benzoyl-pyren in siedendem Schwefelkohlenstoff und reinigten es über das Pikrat. Die Ausbeute bei diesem umständlichen Verfahren ist schlecht⁹⁾. Wir prüften die in Frage kommenden Lösungsmittel durch und fanden, daß eine ganze Reihe, z. B. Benzol, Toluol, Chlorbenzol und *symm.* Tetrachloräthan, die Monoaroyl-pyrene in Reinausbeuten von 90 und mehr % d. Th. entstehen lassen, wenn man solche Lösungen von Pyren mit dem Säurechlorid und Aluminiumchlorid einige Stdn. bei 20° oder wenig erhöhter Temperatur schüttelt¹⁰⁾. Auch die Verwendung eines großen Überschusses an Säurechlorid, z. B. 2.6 Mol. auf 1 Mol. Pyren in Benzol ändert an dem Ergebnis nichts. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt also nach der Entstehung des Monoaroyl-pyrens stark ab. In diese Monoaroyl-pyrene kann man nun ein zweites Aroyl, das mit dem ersten identisch oder von ihm verschieden ist, einführen und die gebildeten 3.8-Diaroyl-pyrene I durch die Aluminiumchlorid-Kochsalz-Schmelze zu Pyranthronen kondensieren, z. B. 3-Benzoyl-8- α -naphthoyl-pyren zu 1.2-Benz-pyranthron III, oder — einfacher — man kann die Monoaroyl-pyrene in einem Zuge mit der zweiten Säurechlorid-Komponente mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid zu den Pyranthronen verschmelzen, wobei allerdings bei einem Überschuß des Aroylchlorids das erste Aroyl durch das zweite verdrängt werden kann (z. B. α -Naphthoyl durch Benzoyl).

Sowohl die Monoaroyl- als auch die Diaroyl-pyrene lassen sich im Pyrenkern halogenieren und dann — die halogenierten Monoaroyl-pyrene wahrscheinlich unter teilweiser Verdrängung des Halogens — in halogenierte Pyranthronen verwandeln, die das Halogen in Stellungen enthalten, welche nach den bisherigen Verfahren der Halogenierung vielleicht nicht zugänglich sind.

Die von uns bereiteten neuen 3-Monoaroyl-pyrene — *p*-Toluyll-, *p*-Brombenzoyl-, α -Naphthoyl- und Cinnamyl-pyren — schließen sich in ihren Eigenschaften dem Benzoyl-pyren im wesentlichen an. Die bei der Bereitung der Pyranthronen als Zwischenprodukte auftretenden 3.8-Diaroyl-pyrene wurden nicht in reiner Form dargestellt.

⁹⁾ Ähnliche Erfahrungen machten J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger (Journ. chem. Soc. London **1933**, 395 (C. **1933** II, 546)) bei der Bereitung von *o*-Toluyll-pyren in Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol.

¹⁰⁾ Unsere Versuche sind schon Ende 1934 abgeschlossen gewesen; s. Schweiz. Pat. 183195 vom 2. 2. 1935 (veröffentlicht 16. 6. 1936), 187895, 187896, 187897. Nach einer Mittel. von E. Clar (B. **69**, 1684 [1936]) hat dieser bei der Darstellung von *o*-Toluyll-pyren als Lösungsmittel gleichfalls Benzol verwendet; s. auch Vollmann, Becker, Corell u. Streck, A. **531**, 34, 108 [1937].



R', R'' = H oder Aroyl

Von den *asymm.* neuen Pyranthronen — 3-Methyl-, 2-Brom-, 1.2-Benz-pyranthron — ist das letztgenannte (III) insofern beachtenswert, als es zeigt, daß man nach der neuen Methode zu hochanelierten Ring-systemen gelangen kann, die nach den bisherigen Verfahren unzugänglich sind. Es hält die Mitte zwischen Pyranthron und 1.2,9.10-Dibenz-pyranthron¹³⁾, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß es im Gegensatz zum Dibenz-pyranthron verhältnismäßig leicht verküppbar ist, wenn auch etwas schwerer als Pyranthron, und auch im Farbton zwischen ihnen steht.

2) 2.3(CO)-Benzoylen-8.9- und -9.10-phthaloyl-pyren Va und Vb.

Das im 1. Kapitel beschriebene Aufbauprinzip haben wir auch zur stufenweisen Synthese dieser Verbindungen zur Anwendung gebracht. Die Synthese kann auf zwei Wegen erfolgen. Man geht entweder aus vom 3-Benzoylpyren und kondensiert dieses mit Phthalsäure-anhydrid, oder man kondensiert Pyren-phthaloylsäure-(3) mit Benzoylchlorid. Die Zwischen- und Endprodukte müssen die gleichen sein. In beiden Fällen entstehen als nicht gefaßte Zwischenprodukte gemäß den bei der direkten Diaroylierung des Pyrens von Scholl und Seer¹⁴⁾ und von Vollmann, Becker, Corell und Streeck¹⁵⁾ gemachten Erfahrungen zweifellos nebeneinander die isomeren 3-Benzoylpyren-phthaloylsäuren-(8 und 10) IVa und IVb. Während aber bei den Diaroyl-pyrenen nur die 3.8-Isomeren glatt kondensierbar sind, wobei ausküpfbare Pyranthronen entstehen, die 3.10-Isomeren als solche dagegen nicht definierbare und nicht verküppbare, oder wie das heterocyclische 3.10-Di- α -thenoyl-pyren (Scholl und Seer¹⁶⁾) ganz anders geartete Kondensations-

¹¹⁾ Bezifferung in Beilsteins Handb. d. organ. Chem. (4. Aufl.) Erg.-Bd. VII/VIII, S. 305 Anm., nach Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (1900), S. 26; (1910), S. 25, also abweichend von Patterson, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 543 [1925]; s. auch Vollmann, Becker, Corell u. Streeck, A. **531**, 4 [1937].

¹²⁾ Bezifferung nach Patterson, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 558, Nr. 111 [1925]. Hr. Fr. Richter, Redakteur des Beilstein-Handb., hat mich überzeugt, daß die Bezifferung nach Patterson in diesem Falle der seinerzeit von mir vorgeschlagenen genetischen Bezifferung (Scholl, B. **43**, 347 [1910]; Bally u. Scholl, B. **44**, 1664 [1911]; Scholl u. Seer, A. **394**, 122 [1912]) vorzuziehen ist, zumal wenn einmal das Bedürfnis auftreten sollte, die Kondensationsstellen zu beziffern, wofür sich bei Patterson ein logisches Verfahren findet.

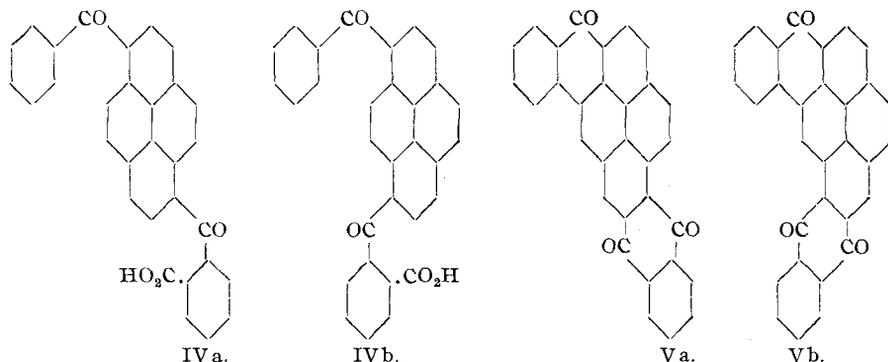
¹³⁾ Scholl u. Seer, A. **394**, 166 [1912], wo es als 5.6,5'.6'-Dibenz-pyranthron bezeichnet ist; vergl. Fußn. 12.

¹⁴⁾ A. **394**, 165, 168, 176 [1912].

¹⁵⁾ A. **531**, 37, 73 [1937].

¹⁶⁾ a. a. O., S. 177.

produkte liefern, dürften die genannten beiden 3-Benzoyl-pyren-phthaloyl-säuren-(8 und 10) wahrscheinlich mit annähernd gleicher Leichtigkeit zum Ringschluß befähigt sein, da die ringschließenden Substituenten auch im 3.10-Isomeren sich dabei nicht störend beeinflussen¹⁷⁾. Wenn diese Annahme zutrifft, liegt im Endpunkte ein Gemisch von 2.3(CO)-Benzoylen-8.9-phthaloyl-pyren Va (*trans*-Isomeres) und 2.3(CO)-Benzoylen-9.10-phthaloyl-pyren Vb (*cis*-Isomeres) vor. Vielleicht hat sich aus diesem



Grunde das Endprodukt nicht in krystallisierter Form, sondern nur als amorphes braunes Pulver erhalten lassen. Dieses nach seiner Konstitution nicht in die Pyranthronreihe gehörende Farbstoff-Endprodukt (Va, Vb) ist auch nach seinen Eigenschaften von den Pyranthronen verschieden. Es färbt aus roter Hydrosulfittküpe Baumwolle braun.

3) Diphthaloyl-pyren¹⁸⁾ (VI).

Nach einem dem Aussiger Verein patentierten Verfahren¹⁹⁾ zur Darstellung von Küpenfarbstoffen entsteht durch Kondensation von Pyren mit der äquimolekularen Menge Phthalsäure-anhydrid in Trichlorbenzol mit Aluminiumchlorid bei 150° ein Farbstoff vom Schmp. 249—250°, der eine schmutzig-grüne Küpe gibt. Die Anwendung äquimolekularer Mengen macht von vornherein die dort ausgesprochene Vermutung unwahrscheinlich, daß ein Diphthaloyl-pyren vorliege, hätte vielmehr zu der Vermutung führen sollen, daß Monophthaloyl-pyren entstanden sei, zumal der niedrige Schmelzpunkt von 249—250° nicht wohl einer so hochanellierten Verbindung wie Diphthaloyl-pyren entsprechen kann. In der Tat schmilzt 3.4-Phthaloyl-pyren nach E. Clar²⁰⁾ bei 250—251°, nach Vollmann, Becker, Corell u. Streeck²¹⁾ bei 254°. In den Beisp. 1 und 2 der genannten Patentschrift ist

¹⁷⁾ Das ist vielleicht auch bei dem erwähnten 3.10-Di-a-thenoyl-pyren nicht der Fall.

¹⁸⁾ Scholl, Meyer, Donat, Amer. Pat. 2072485 (eingereicht 24. 1. 1936, erteilt 2. 3. 1937, Priorität Schweiz 2. 2. 1935), Beispiel 6. In dem soeben erschienenen Heft der Annalen, Bd. 531, 49, 128 [1937] beschreiben Vollmann, Becker, Corell u. Streeck ein Diphthaloyl-pyren aus Pyren und Phthalsäure-anhydrid in der AlCl₃-NaCl-Schmelze bei 150—160°. Nach der Analyse (im C 1% zu hoch, im H 0.7% zu tief) dürfte keine reine Verbindung vorgelegen haben.

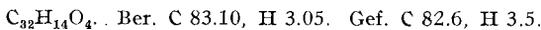
¹⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 574189 (Sedlmayr); Engl. Pat. 366472 (C. 1932 II, 447); Tschech. Pat. 46835 (C. 1934 II, 519).

²⁰⁾ B. 69, 1684 [1936].

²¹⁾ a. a. O., S. 48, 127.

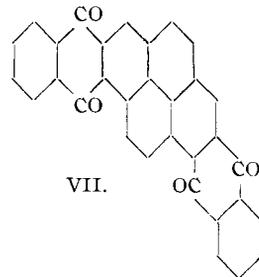
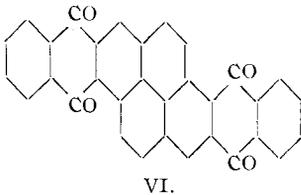
das Molekülverhältnis der Komponenten, Pyren und Bromphthalsäureanhydrid bzw. Dichlorphthalsäureanhydrid, allerdings 1:2. Die Temperatur wird aber bei 110° (Druckfehler?), also noch 40° tiefer gehalten als bei Phthalsäureanhydrid, und die Eigenschaften der Produkte („Bromphthaloylpyren“: Schmp. 245—247°) lassen erkennen, daß die Farbstoffe von gleicher Art sind wie das „Phthaloylpyren“. Diphthaloylpyren war hiernach bisher nicht bekannt.

Man erhält Diphthaloylpyren (VI), indem man 3.5 g Pyren-phthaloylsäure-(3)²²⁾ bei 110° in eine Schmelze von 27 g AlCl₃ + 6.5 g NaCl + 2.5 g Phthalsäureanhydrid einträgt und 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Der durch Ausküpen des Rohproduktes erhaltene Farbstoff kristallisiert aus Trichlorbenzol in braunen flachen Nadeln und schmilzt oberhalb von 400°. Er wurde nach dreimaligem Umkrystallisieren analysiert.



Lösung in konz. Schwefelsäure grün, Hydrosulfitküpe violett, auf Baumwolle orangegelbe Töne²³⁾.

Nach den Erfahrungen bei der Diaroylierung des Pyrens¹⁴⁾¹⁵⁾ kann nicht zweifelhaft sein, daß als (nicht gefaßte) Zwischenprodukte Pyren-diphthaloylsäure-(3.8 und 3.10), C₁₆H₈(CO.C₆H₄.CO₂H)₂-(3.8) und -(3.10), entstehen, das Endprodukt somit zunächst aus einer Mischung von 3,4,8,9-Diphthaloylpyren VI (*trans*-Verbindung) und 3,4,9,10-Diphthaloylpyren VII (*cis*-Verbindung) besteht. Da die *trans*-Diderivate des Pyrens schwerer löslich sind als die isomeren *cis*-Diderivate, werden sie sich beim Umkrystallisieren durch Erstausscheidung anreichern. Unser mehrfach umkrystallisiertes Diphthaloylpyren dürfte daher in der Hauptsache aus 3,4,8,9-Diphthaloylpyren VI bestehen.



4) 3.5.8.10-Tetrabenzoylpyren und Dibenzoylpyranthron.

Wenn man Pyren in *symm.* Tetrachloräthan mit überschüssigem Benzoylchlorid und wenig sublim. Eisenchlorid zum Sieden erhitzt, erhält man, wie wir vor mehreren Jahren gefunden haben²⁴⁾, in sehr guter Ausbeute und großer Reinheit ein in gelben Nadeln krystallisierendes Tetrabenzoylpyren

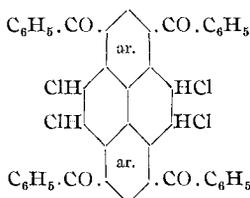
²²⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 589145 (Erwin Kramer) (C. 1934 I, 771); J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, Journ. chem. Soc. London 1933, 403 (C. 1933 II, 549); Vollmann, Becker, Corell u. Streeck, A. 531, 48, 127 [1937].

²³⁾ Auf dem neuen Wege müssen auch *asymm.* Diphthaloylpyrene zugänglich sein, z. B. durch Kondensation von Pyren-phthaloylsäure-(3) mit Chlor- und Bromphthaloylsäureanhydriden oder umgekehrt.

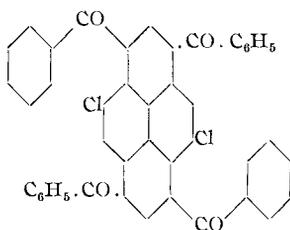
²⁴⁾ Schweiz. Pat. 176919 (Scholl, Meyer; eingereicht 11. 7. 1934, veröffentlicht 16. 8. 1935); Franz. Pat. 792821; Engl. Pat. 447096.

$C_{44}H_{26}O_4$ vom Schmp. 278^0 (unkorr.), das als 3.5.8.10-Tetrabenzoyl-pyren angesprochen und bezeichnet worden ist. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erbringen Vollmann, Becker, Corell und Streeck²⁵⁾ durch die Synthese derselben Verbindung aus Pyren-tetracarbonsäure-(3.5.8.10), deren Konstitution außer Zweifel steht.

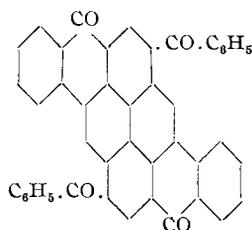
Beim Einleiten von Chlor in eine Aufschlammung der Verbindung in Trichlorbenzol bei 100^0 verschwinden die gelben Nadeln, und an ihre Stelle treten weiße Nadeln eines Chlor-Additionsproduktes $C_{44}H_{26}O_4Cl_4$, das in Entstehung und Eigenschaften, und schon aus diesem Grunde höchstwahrscheinlich auch in seiner Konstitution, dem von Vollmann, Becker, Corell und Streeck²⁶⁾ beschriebenen 1.2.3.5.6.7.8.10-Oktachlor-1.2.6.7-tetrahydro-pyren aus 3.5.8.10-Tetrachlor-pyren entspricht. Es verliert beim Erhitzen wie dieses oder beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid-Kochsalz 2 HCl und geht über in ein bei $282-300^0$ schmelzendes Gemisch zweier Tetrabenzoyl-dichlor-pyrene $C_{44}H_{24}O_4Cl_2$, deren eines die Chloratome in den Stellungen 1.6 (Formel IX) enthalten muß, weil es nach dem Verfahren von Zinke, Funke und Pongratz²⁷⁾ zur Darstellung von Isoviolanthron aus 3.9-Dibenzoyl-4.10-dichlor-perylen, nämlich durch Ätzkali in siedendem Chinolin, in einen Pyranthronfarbstoff verwandelt wird. Das Tetrachlorid entspricht demnach der Formel VIII eines 3.5.8.10-Tetrabenzoyl-1.2.6.7-tetrachlor-1.2.6.7-tetrahydro-pyrens; das daraus hervorgehende Isomeren-Gemisch besteht aus Tetrabenzoyl-1.6- (IX) und 1.7-dichlor-pyren. Den aus IX mit Ätzkali in siedendem Chinolin entstehenden Pyranthron-Farbstoff halten wir für 6.14-Dibenzoyl-pyranthron X¹²⁾. Seine nähere Untersuchung steht noch aus. Am einfachsten gewinnt man den Farbstoff, indem man das Tetrachlorid VIII selbst mit Ätzkali in siedendem Chinolin erhitzt. Er bildet ein braunes Pulver, löst sich blau in konz. Schwefelsäure und färbt aus rotvioletter Hydrosulfit-Küpe Baumwolle in braunen Tönen an.



VIII.



IX.



X.

Beschreibung der Versuche²⁸⁾.

3-Benzoyl-pyren (I. R' = Benzoyl, R'' = H).

Man schüttelt eine Lösung von 10 g (1 Mol.) Pyren in 100 ccm *symm.* Tetrachloräthan²⁹⁾ mit 7.5 ccm (1.3 Mol.) Benzoylchlorid und 7.5 g Aluminium-

²⁵⁾ a. a. O., S. 46.

²⁶⁾ a. a. O., S. 17, 87.

²⁷⁾ B. 58, 799 [1925].

²⁸⁾ Unsere in den folgenden Beispielen beschriebene Untersuchung betr. die (stufenweise) Darstellung von Pyranthronen und des Benzoylen-phthaloyl-pyrens ist in den Amer. Patt. 2069683 u. 2072485, dem Engl. Pat. 459333 u. dem Franz. Pat. 803195 (C. 1937 I, 1288) niedergelegt; s. auch Fußn. 10.

²⁹⁾ Die gleiche Reaktion ist mit Benzol als Lösungsmittel schon in unserem Schweiz. Pat. 183195 vom 2. 2. 1935 beschrieben worden; s. Fußn. 10.

chlorid 5 Stdn. bei 200°, bläst das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab und erhält durch Umkrystallisieren des schon krystallinen Rohproduktes aus Eisessig 13.6 g = 90% d. Th. an sehr reinem Benzoyl-pyren vom Schmp. 128—129° (Scholl und Seer³⁰) 124—125°, G. Lock³¹) 127°).

3-Benzoyl-pyren ist in Nitrobenzol bei 100° oder in siedendem Eisessig sehr leicht bromierbar. Aus dem Eisessig scheidet sich ein schwer lösliches Bromderivat nach kurzem Kochen in blaßgelben Krystallen aus. Das Rohprodukt schmilzt unscharf bei 215°.

3-*p*-Brombenzoyl-pyren.

Aus 10 g Pyren in 100 ccm Benzol mit 14 g (ber. 10.8 g) *p*-Brombenzoylchlorid und 7 g Aluminiumchlorid wie bei Benzoyl-pyren. Es schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt, bei 174—175°. Ausb. an reiner Verbindung 90% d. Th.

In gleicher Weise bereiteten wir mit *p*-Toluylsäurechlorid 3-*p*-Toluylpyren (Schmp. 155—156°, Lösung in Schwefelsäure violett) und mit Zimtsäurechlorid 3-Cinnamyl-pyren. Dieses schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt, bei 119.5—120.5° und löst sich in Schwefelsäure zuerst blau, dann violett.

3- α -Naphthoyl-pyren.

Aus 20 g Pyren in 200 ccm Benzol mit 20 g (ber. 19 g) α -Naphthoylchlorid und 15 g AlCl₃. Harziges Rohprodukt; beim Umkrystallisieren aus Benzol 27 g, d. s. annähernd 80% d. Th. reines α -Naphthoyl-pyren vom Schmp. 153—154°.

3.838 mg Sbst.: 12.810 mg CO₂, 1.580 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O. Ber. C 90.99, H 4.53. Gef. C 91.03, H 4.61.

Pyranthron (II).

Wir haben den Farbstoff sowohl aus rohem Dibenzoyl-pyren (aus 3-Benzoyl-pyren und Benzoylchlorid in siedendem Tetrachloräthan mit wenig sublim. Eisenchlorid) als auch aus 3-Benzoyl-pyren + Benzoylchlorid, in beiden Fällen durch Verschmelzen mit Aluminiumchlorid-Kochsalz unter Durchleiten von Sauerstoff dargestellt, können aber auf die Wiedergabe der Versuche verzichten, da sie im Vergleich mit den diesbezügl. Angaben von Vollmann, Becker, Corell und Streeck³²) nichts wesentlich Neues bringen würden.

Verwendet man an Stelle des 3-Benzoyl-pyrens Brom-benzoyl-pyren (durch Bromieren von 3-Benzoyl-pyren, s. oben) und erhöht die Temperatur der Schmelze auf 175°, so erhält man durch Auskühlen des Rohproduktes, allerdings nur in mäßiger Ausbeute, ein gebromtes Pyranthron. Das Brom wird in der Schmelze wahrscheinlich zum Teil verdrängt. Auch aus Tetrabrom-pyren entsteht mit Benzoylchlorid in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bei 180° unter teilweiser Verdrängung des Broms ein gebromtes Pyranthron.

3-Methyl-pyranthron³³) (nach II).

1) Aus 3-Benzoyl-pyren und *p*-Toluylsäurechlorid: Man trägt 30 g Benzoyl-pyren und 17 g *p*-Toluylsäurechlorid bei 110° in eine

³⁰) a. a. O., S. 161.

³¹) B. 70, 930 [1937].

³²) a. a. O., S. 117.

³³) die Ausbeute an diesem Farbstoff ist nach beiden Verfahren mäßig und beträgt nur 55% vom Gewicht des angewandten Pyrens. Mit *m*-Toluylsäurechlorid bzw. *m*-Toluyl-pyren wird die Ausbeute (an 2-Methyl-pyranthron) aus bekannter Ursache besser sein.

Schmelze von 270 g AlCl_3 + 65 g NaCl ein, geht auf 165° und leitet 2—3 Stdn. Sauerstoff ein. Der durch Ausküpen des Rohproduktes erhaltene Farbstoff krystallisiert aus Chinolin in braunstichig orangefarbenen Nadeln und löst sich in Schwefelsäure blau.

0.1497 g Sbst.: 0.4853 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 88.54, H 3.84. Gef. C 88.42, H 4.01.

2) Aus 3-*p*-Toluyyl-pyren und Benzoylchlorid: Darstellung wie unter 1).

3.638 mg Sbst. (nach Abzug von 0.013 mg Asche): 11.740 mg CO_2 , 1.290 mg H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 88.54, H 3.84. Gef. C 88.01, H 3.97.

2-Brom-pyranthron.

Aus 30 g 3-Benzoyl-pyren und 24 g *m*-Brom-benzoylchlorid wie oben. Ausbeute an Farbstoff etwa 110 Gew.-% des angewandten Pyrens.

0.0598 g Sbst.: 0.0247 g AgBr .

$\text{C}_{30}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 16.48. Gef. Br 17.58.

Bei Verwendung von *p*-Brom-benzoylchlorid wird die Ausbeute an Farbstoff (3-Brom-pyranthron) sehr gering.

1.2-Benz-pyranthron (III).

Verwendet man an Stelle von 24 g Brombenzoylchlorid des vorstehenden Beispiels 20 g α -Naphthoylchlorid, so entsteht 1.2-Benz-pyranthron. Es ist verküppbar wie Pyranthron. Wechselt man die Reaktionsfolge und kondensiert 3- α -Naphthoyl-pyren mit überschüss. Benzoylchlorid, so wird Naphthoyl durch Benzoyl verdrängt, und es entsteht Pyranthron.

Verwendet man statt Naphthoylchlorid Zimtsäurechlorid, so erhält man einen aus roter Küpe leuchtend orange färbenden, in Schwefelsäure violett löslichen Farbstoff von noch nicht ermittelter Konstitution.

2.3(CO)-Benzoylen-8.9- und -9.10-phthaloyl-pyren (Va und Vb).

Man trägt 30 g 3-Benzoyl-pyren bei 110° in eine Schmelze von 270 g AlCl_3 + 65 g NaCl + 16 g Phthalsäure-anhydrid ein, geht auf 165° und leitet 2—3 Stdn. Sauerstoff ein. Das Rohprodukt gibt durch Ausküpen mit alkalisierendem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 13 g Farbstoff. Oder man trägt 3.5 Tle. Pyren-phthaloylsäure-(3)²² (Pyrenoyl-(3)-*o*-benzoesäure) ($\text{I.R}' = \text{CO.C}_6\text{H}_4\text{.CO}_2\text{H}$, $\text{R}'' = \text{H}$) und 1.5 Tle. Benzoylchlorid bei 110° in eine Schmelze von 27 Tln. AlCl_3 + 6.5 Tln. NaCl ein und erhitzt $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Einleiten von Sauerstoff auf 165° . Ausb. 2.8 Tle. Farbstoff. Er besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch der 2 Isomeren und bildet ein braunes Pulver, das wir nicht in krystalliner Form erhalten konnten. Für die Analyse wurde nochmals aus Nitrobenzol umgelöst.

3.985 mg Sbst. (nach Abzug von 0.005 mg Asche): 12.580 mg CO_2 , 1.180 mg H_2O

$\text{C}_{31}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 85.70, H 3.25. Gef. C 86.10, H 3.31.

Der Farbstoff löst sich in Schwefelsäure blauviolett und färbt aus roter Hydrosulfitküpe Baumwolle braun.

3.5.8.10-Tetrabenzoyl-pyren.

10 g Pyren werden mit 50 g Acetylen-tetrachlorid, 40 g Benzoylchlorid und 0.5 g sublim. Eisenchlorid 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach

Abblasen des Lösungsmittels mit Wasserdampf und Entfernung von Benzoesäure mit Sodalösung kocht man das Rohketon mit viel Eisessig aus. Dabei bleibt das Tetrabenzoyl-pyren krystallin und praktisch rein in einer Ausbeute von 90% d. Th. zurück. Es krystallisiert aus 10 Tln. Trichlorbenzol in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 278⁰ (unkorr.).

4.418 mg Sbst.: 13.640 mg CO₂, 1.705 mg H₂O.

C₄₄H₂₆O₄ (618.2). Ber. C 85.40, H 4.24. Gef. C 84.20³⁴⁾, H 4.32.

3.5.8.10-Tetra-[*o*-chlor-benzoyl]-pyren entsteht in derselben Weise mit *o*-Chlor-benzoylchlorid und krystallisiert beim Erkalten in nahezu quantitativer Ausbeute sofort rein in gelben Nadeln aus. Es schmilzt bei 339—340⁰ (gewöhnl. Thermom., uncorr.) bzw. 359—360⁰ (abgekürztes Thermom. für 300—360⁰). Mit Ätzkali in siedendem Chinolin wird es unter Abspaltung von HCl kondensiert, gibt aber dabei nur sehr wenig pyranthronartigen Farbstoff.

3.5.8.10-Tetrabenzoyl-1.2.6.7-tetrachlor-1.2.6.7-tetrahydro-pyren oder 3.5.8.10-Tetrabenzoyl-pyren-tetrachlorid-(1.2.6.7) (VIII).

In eine Aufschlammung von 2.5 Tln. Tetrabenzoyl-pyren in 25 Tln. Trichlorbenzol wird bei 100⁰ Chlor eingeleitet, bis die gelben Nadeln verschwunden sind, und der Niederschlag nur aus derben weißen Nadeln des Tetrachlorids besteht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Benzol oder Äther gewaschen. Ausb. 2.5 Tle. an sofort reinem Tetrachlorid. Dieses schmilzt unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Abspaltung von etwas Benzoylchlorid (Geruch) bei etwa 278⁰.

0.1696 g Sbst.: 0.1227 g AgCl.

C₄₄H₂₆O₄Cl₄ (759.8). Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 17.9.

Das Tetrachlorid löst sich in konz. Schwefelsäure gelbstichig rot und scheidet sich beim Eingießen dieser Lösung in Wasser unverändert wieder aus. Bei mehrstdg. Kochen mit wäbr. Natronlauge oder kurzem Kochen mit 2-proz. alkohol. Kali bleibt es unverändert.

3.5.8.10-Tetrabenzoyl-1.6 (IX) und -1.7-dichlor-pyren.

Man verschmilzt 1 g Tetrachlorid VIII mit 8 g AlCl₃ + 2 g NaCl bei 200⁰, bis nach etwa 3 Stdn. die Entwicklung von Chlorwasserstoff beendet ist. Mit Wasser entsteht ein blaßgelbes Rohprodukt, das, aus wäbr. Pyridin krystallisiert, zwischen 282 und 300⁰ schmilzt. Die Schmp.-Differenz gegenüber dem entspr. Hexachlor-pyren (Schmp. 383⁰ nach Sintern bei 360—370⁰ ³⁵⁾) ist ungefähr dieselbe wie die des 3.5.8.10-Tetrabenzoyl-pyrens (278⁰) gegenüber dem 3.5.8.10-Tetrachlor-pyren (368⁰ ³⁶⁾).

0.1593 g Sbst.: 0.0676 g AgCl.

C₄₄H₂₄O₄Cl₂ (687). Ber. Cl 10.6. Gef. Cl 10.5.

Auch wenn man die Schmelze bei höherer Temperatur durchführt, werden keine pyranthronartigen bzw. verküpbaren Produkte erhalten.

³⁴⁾ Der Wert ist durch einen geringen Chlorgehalt der Subst. herabgedrückt, vielleicht eine Wirkung des Eisenchlorids; vergl. Vollmann, Becker, Corell u. Streeck, A. 531, 118 [1937]. ³⁵⁾ Vollmann, Becker, Corell u. Streeck, a. a. O., S. 89.

³⁶⁾ ebenda, S. 81.

6.14-Dibenzoyl-pyranthron (X).

Man erhitzt 1 Tl. Tetrachlorid VIII oder Tetrabenzoyl-dichlor-pyren in 25 Tln. Chinolin mit 5 Tln. Ätzkali 1 Stde. zum Sieden, bläst das Chinolin mit Wasserdampf weg, filtriert (rotvioletes, gelb fluorescierendes Filtrat) und entzieht dem Rückstand das Dibenzoyl-pyranthron durch Ausküpen mit alkalisiertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Ausb. 27% d. Th. Der Farbstoff ist in organischen Mitteln sehr schwer löslich. In Schwefelsäure löst er sich blau und gibt eine rotviolette Hydrosulfit-Küpe, die auf Baumwolle gelbbraune Töne erzeugt. Durch Bromieren erhält man ein krystallines Produkt, das aus blauer Küpe orangerot färbt.

Hrn. Prof. Dr. Max Boëtius sind wir für freundliche Ausführung der Mikroanalysen, der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel für freundliche Unterstützung bei einigen Versuchen zu Dank verpflichtet.

377. O. Schmitz-Dumont, H. Diebold und K. Thömke: Zur Kenntnis der Mischpolymerisation.

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

(Eingegangen am 27. September 1937.)

In einer Arbeit „Über die katalytische Polymerisation von Äthylen-derivaten“¹⁾ berichteten wir über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylens und seiner kernsubstituierten Derivate unter dem katalytischen Einfluß von Eisessig-Schwefelsäure. In allen Fällen, bei denen Polymerisation überhaupt eintrat, konnten dimere Produkte erhalten werden, die sich strukturell vom 1.1.3.3-Tetraphenyl-buten-(1), dem dimeren Diphenyl-äthylen, ableiten. In der gleichen Weise, wie sich zwei gleichartige Äthylenmoleküle zusammenlagern, sollte auch die Vereinigung zweier ungleichartiger Äthylenmoleküle unter Bildung von Mischpolymerisaten möglich sein. Hochmolekulare Mischpolymerisate von Äthylenen wurden schon in größerer Zahl dargestellt. Genannt sei das technisch wichtige Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Acrylsäure-ester und ein von Th. Wagner-Jauregg²⁾ aus Stilben und Maleinsäure-anhydrid erhaltenes Produkt, das die Moleküle der Komponenten im Verhältnis 1:1 als Bausteine enthält. Niedermolekulare Mischpolymerisate von Äthylenen sind bisher wenig bekannt geworden. Wagner-Jauregg²⁾ konnte ein solches aus *asymm.* Diphenyl-äthylen und Maleinsäure-anhydrid gewinnen, das auf ein Mol. Diphenyl-äthylen zwei Mol. Maleinsäure-anhydrid enthält. Die hier bestehende Lücke auszufüllen und die Kenntnis über das Zustandekommen von Mischpolymerisaten zu erweitern, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Wir versuchten, *asymm.* Diphenyl-äthylen und seine kernsubstituierten Derivate mit einem andersartigen Äthylen in Eisessig-Schwefelsäure zu vereinigen unter den gleichen Bedingungen, wie sie sich bei der Polymerisation der reinen Äthylene bewährt hatten. Die zweite Komponente sollte erstens an sich polymerisationsfähig sein, und zwar analog dem *asymm.* Diphenyl-

¹⁾ O. Schmitz-Dumont, K. Thömke u. H. Diebold, B. **70**, 175 [1937].

²⁾ B. **63**, 3213 [1930].