

aus, der wie bei dem Versuche mit Oestron gereinigt wird. Die erhaltene fast farblose Verbindung VI stellt ein mikrokristallinisches Pulver dar, das bei 310° noch nicht schmilzt; beim starken Erhitzen zersetzt es sich unter Kohlenstoffdioxid-Abgabe. Die alkalischen Lösungen schäumen und hämolysieren stark. Ausb. fast theoretisch.

$C_{22}H_{16}O_2N$  (515). Ber. N 2.72. Gef. N 2.61 (nach Kjeldahl).

Darstellung von VII: Die Cinchoninsäure VI wurde im Hochvak. bis zum Aufhören von Kohlenstoffdioxid-Entwicklung vorsichtig erhitzt und der Rückstand rasch überdestilliert; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man feine, farblose Blättchen vom Schmp. 193°. Die alkohol. Lösungen fluorescieren nicht; konz. Schwefelsäure löst ohne Farbe.

$C_{24}H_{18}N$  (471). Ber. N 2.97. Gef. N 3.18 (nach Kjeldahl).

Das Hydrochlorid stellt feine gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Benzol) vom Schmp. 191° dar. Das Pikrat scheidet sich aus absol. Alkohol in feinen hellgelben Nadeln, Schmp. 201—202° (unter Zers.), ab.

Bei der Selendehydrirung erhielten wir nur stickstoffhaltige Körper.

Darstellung von VIII und IX: 4 g Cholestanon, 1.60 g 5-Methylisatin und 1.70 g Kaliumhydroxyd gaben fast quantitative Ausbeute an VIII. Mikrokristallinisches, blaßgelbliches Pulver, das bei 310° noch nicht geschmolzen ist. Die wäßr., alkalischen Lösungen schäumen und hämolysieren stark.

$C_{26}H_{20}O_2N$  (529). Ber. N 2.64. Gef. N 2.35.

Decarboxylierung zu IX: Es entstanden dabei kleine Mengen von farblosen Blättchen (aus absol. Alkohol) vom Schmp. 176°; konz. Schwefelsäure löst ohne Farbe.

$C_{27}H_{21}N$  (485). Ber. N 2.88. Gef. N 3.10.

Das entsprechende Pikrat stellt feine, hellgelbe Nadelchen (aus absol. Alkohol) dar; zersetzt sich oberhalb 230°.

Einwirkung von Isatin auf Cholestanon: Es wurden keine wägbaren Mengen an Kondensationsprodukt erhalten. Wie im Falle des Testosterons enthielt der neutrale Anteil neben unverändertem Cholestanon beträchtliche Mengen von dessen Umwandlungsprodukten.

## 26. Ng. Ph. Buu-Hoi und Paul Cagniant: Studien im Gebiet der aromatischen kondensierten Kerne, XIII. Mittell.\*): *tert*-Butylierung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. École Polytechnique, Paris.]

(Eingang am 8. November 1943.)

Während das Verhalten einer großen Anzahl von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Friedel-Craftschen Reaktion mit Säurechloriden oder inneren Säureanhydriden (Phthal- bzw. Bernsteinsäureanhydrid) durch zahlreiche Arbeiten im wesentlichen schon geklärt ist, bleibt die Einwirkung von Alkylhalogeniden auf solche Kohlenwasserstoffe nach Friedel-Crafts noch ganz unerforscht.

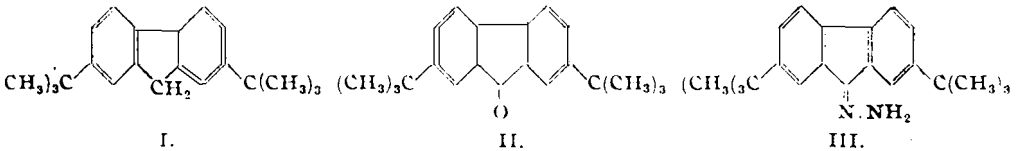
Um die Reaktivität bzw. die Frage nach den Substitutionsstellen in diesem Gebiet zu klären, haben wir das Verhalten mehrkerniger Kohlenwasserstoffe

\*) XII. Mittell. s. d. vorangehende Abhandlung.

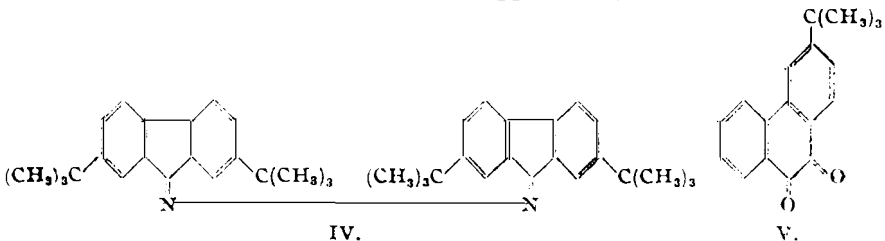
gegenüber verschiedenen Alkylhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht. Es war zu erwarten, daß die Reindarstellung und die Identifizierung der Reaktionsprodukte in der *tert.* Butylreihe durch die vielfach beobachtete Krystallisationsfähigkeit der *tert.*-Butyl-Derivate sehr erleichtert würden. In unserer IX. Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Einwirkung von *tert.* Butylchlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  auf Acenaphthen beschrieben; in der vorliegenden Abhandlung sei nun über das Verhalten von Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und Carbazol gegenüber demselben Chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid berichtet.

Die Reaktion verläuft am zweckmäßigsten bei Anwendung von *tert.* Butylchlorid selbst als Lösungsmittel und hat uns stets 2-fach substituierte Derivate geliefert. Über solche Di-*tert.*-butyl-Kohlenwasserstoffe war bisher so gut wie nichts bekannt. Auch bei Anwendung kleinerer Mengen an *tert.* Butylchlorid und Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel war eine Monobutylierung nicht zu beobachten. Dies ist um so merkwürdiger als man regelmäßig aus den Reaktionsprodukten beträchtliche Mengen vom unveränderten Kohlenwasserstoff isolieren kann.

Auf diese Weise erhielten wir aus Fluoren ein hochschmelzendes Di-*tert.*-butyl-Derivat, dem wir, den bisher bekannten Gesetzen der 2-fachen Substitution beim Fluoren gemäß, die Konstitution des 2,7-Di-*tert.*-butylfluorens (I) zuschreiben müssen. Dieser Kohlenwasserstoff läßt sich leicht durch



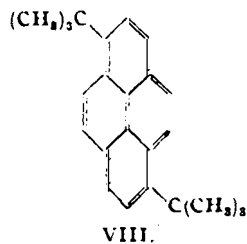
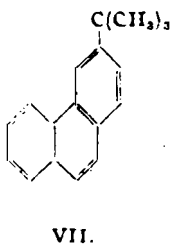
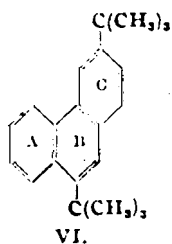
Chromsäure zum entsprechenden 2,7-Di-*tert.*-butylfluoren (II) oxydieren. Wie das Fluoren selbst bildet dieses Keton spielend ein Oxim und ein Semicarbazon; mit Hydrazinhydrat, verbindet es sich zum 2,7-Di-*tert.*-butylfluorenonhydrazon (III), das man nach dem bekannten Verfahren von Wieland und Rosee<sup>2)</sup> durch Jod zum 2,7-Di-*tert.*-butylfluorenonketazin (IV) oxydieren kann. Über weitere chemische Eigenschaften des 2,7-Di-*tert.*-butylfluorens und seiner Abkömmlinge werden wir später berichten; hier sei nur hervorgehoben, daß bei verschiedenen Butylierungsversuchen nie die geringste Spur eines Isomeren von I festzustellen war. Es sei auch betont, daß die Verbindungen II bis IV nicht so tief gefärbt sind wie die entsprechenden Körper der Fluorenreihe. Dies stimmt mit der schon oftmals beobachteten hypsochromen Wirkung der *tert.* Butylgruppe sehr gut überein.



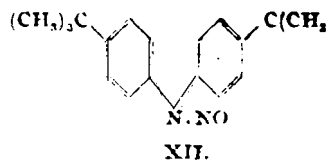
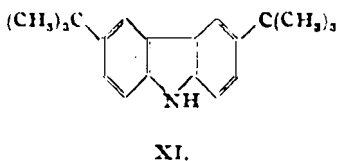
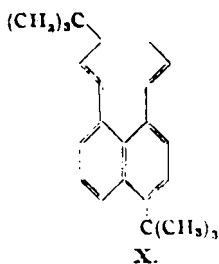
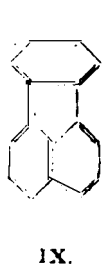
<sup>1)</sup> Rev. scient., 81, 72 [1943].

<sup>2)</sup> A. 381, 231 [1911].

Phenanthren lieferte ebenfalls leicht ein kristallisiertes Di-*tert.*-butyl-Derivat, das mit kleinen Mengen von öligen, nicht weiter erforschten Isomeren verunreinigt war. Die Konstitution des kristallisierten Di-*tert.*-butyl-phenanthrens wurde durch Oxydationsversuche ermittelt. Beim Chromsäureabbau ließ sich mit vortrefflichen Ausbeuten ein Mono-*tert.*-butyl-phenanthrenchinon isolieren. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem 3-*tert.*-Butylphenanthrenchinon-(9.10) (V), das Fieser und Price<sup>3)</sup> bei der Oxydation des von ihnen synthetisierten 3-*tert.*-Butylphenanthrens (VII) gewonnen hatten. In Analogie zu der 2-fachen Substitution beim Naphthalinkern (bekanntlich lassen sich aus den 2-Alkyl-naphthalinen bei den Friedel-Crafts'schen Reaktionen 6-substituierte Derivate gewinnen), kann man der zweiten *tert.*-Butylgruppe im Molekül unseres Kohlenwasserstoffs mit großer Wahrscheinlichkeit die Stelle 9 zuschreiben (VI) (die Ringe B und C in der Verbindung VI stellen ein 2,6-disubstituiertes Naphthalin dar). Durch Zinkstaubdestillation des Chinons V bekommt man das 3-*tert.*-Butylphenanthren (VII), das so leichter als durch die recht umständliche Synthese von Fieser und Price zu erhalten ist.



Pyren gab mit vorzüglicher Ausbeute ein bei 206° schmelzendes Di-*tert.*-butyl-Derivat, dem wahrscheinlich<sup>4)</sup> die Formel des 3,8-Di-*tert.*-butylpyrens (VIII) zukommt. Das Fluoranthren (IX) lieferte ebenfalls ein Di-*tert.*-butyl-Derivat; da das Fluoranthren ein 1,2-substituiertes Fluoren ist, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit diesem Produkt die Konstitution des 4,11-Di-*tert.*-butylfluoranthrens (X) erteilen; diesbezüglich sei erwähnt, daß von Braun und Manz<sup>5)</sup> durch Sulfurierung von Fluoranthren eine 4,11-Disulfonsäure erhalten hatten.



<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1838 [1936].

<sup>4)</sup> Vollmann, Becker, Corell und Streeck, A. 581, 1 [1937], haben gefunden, daß die 3,8-disubstituierten Pyren-Derivate besonders hoch schmelzen.

<sup>5)</sup> A. 488, 111 [1931]; 496, 170 [1932]; s. a. Dtsch. Reichs-Pat. 575 963 [1931].

Das krystallisierte Di-*tert.*-butyl-fluoranthren war von großen Mengen öligem Isomerer begleitet. Die Verhältnisse beim Carbazol sind etwas einfacher. Es wurde ein einheitliches Di-*tert.*-butyl-Derivat der Formel XI erhalten<sup>6)</sup>. Wie das Carbazol selbst, läßt sich das 3.6-Di-*tert.*-butyl-carbazol leicht durch Natriumnitrit und Eisessig in ein 9-Nitroso-Derivat XII verwandeln. Über weitere Derivate wird später berichtet.

In theoretischer Beziehung beweisen diese Butylierungsversuche die ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Das Verhalten des Phenanthrens und des Pyrens zeigt noch besonders klar, daß die gegenseitige Lage der Substituenten durch das von uns anlässlich des Studiums der *tert.*-Butylierung des Metaxylois angegebene Prinzip der „kleinsten Dipolmomente“<sup>7)</sup> bestimmt ist. Dieser Forderung der geringsten elektrischen Dissymmetrie kommen am besten solche Substituenten nach, die wie die *tert.* Butylgruppe ein besonders großes Eigendipolmoment besitzen.

### Beschreibung der Versuche.

(Sämtliche angeführten Schmelzpunkte sind unkorrigiert.)

Einwirkung von *tert.* Butylchlorid auf Phenanthren: Ein Gemisch von 50 g reinem Phenanthren und 60 g *tert.* Butylchlorid wurde in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben bei gewöhnlicher Temp. mit 1 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt; die HCl-Entwicklung dauerte etwa eine Stunde. Nach dieser Zeit gab man noch 4 g Aluminiumchlorid hinzu, ließ über Nacht stehen und erwärmte schließlich 10 Min. auf etwa 50°. Das erhaltene schwarzbraune Öl wurde vorsichtig mit eiskalter verd. Salzsäure versetzt, die organische Schicht mit Äther ausgezogen und der Äther-Rückstand 2-mal destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf (Phenanthren) wurde ein zähes Öl vom Sdp.<sub>0.05</sub> 188° erhalten, das langsam teilweise krystallisierte. Höhersiedende Produkte haben wir nicht gefunden.

Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol schöne, faserartige Prismen des Di-*tert.*-butyl-phenanthrens vom Schmp. 102—103°. In Benzol leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 91.03, H 8.97, Mol.-Gew. 290.

Gef. „ 91.11, „ 9.17, „ „ 290, 294 (kryoskop. in Benzol).

Anlagerungsverbindung mit Pikrinsäure: Schöne, seidige, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 204°, in Alkohol sehr schwer löslich.

Einwirkung von *tert.* Butylchlorid auf Phenanthren in CS<sub>2</sub>-Lösung: 50 g Phenanthren, 50 g *tert.* Butylchlorid, 100 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach dem Aufhören der HCl-Entwicklung erhitzte man 1 Stde. unter Rückfluß. Die Ergebnisse entsprechen den voranstehenden.

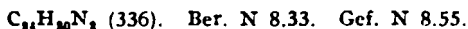
Abbau von VI zum 3-*tert.* Butyl-phenanthren-chinon: Zu einer heißen Lösung von 15 g rohem Di-*tert.*-butyl-phenanthren in 70 g Eisessig wird allmählich eine ebenfalls heiße Lösung von 30 g Chromsäure in 150 g Eisessig hinzugefügt. Nach dem Aufhören der stürmischen Umsetzung destillierte man den größten Teil Eisessig ab, goß den Rückstand ins Wasser

<sup>6)</sup> Über ähnliche Fälle s. z. B. Scholl u. Neovius, B. 44, 1250 [1911]; R. Mitchell u. S. G. P. Plant, Journ. Amer. chem. Soc. 1936, 1297.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 9, 891 [1942].

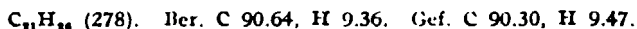
und saugte das abgeschiedene Chinon ab. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Eisessig, erhielt man schöne, seidige, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 186—187° (Fieser und Price gaben denselben Schmelzpunkt an); konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe.

Die Verbindung wurde mit *o*-Phenylendiamin zum entsprechenden Azin umgesetzt: Feine, blaßgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 232° (Sintern oberhalb 195°); sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol; Schwefelsäure erzeugt eine himbeerrote Färbung.



Das 3-*tert.*-butyl-phenanthren-chinon-(9.10) wurde ferner durch die übliche Zinkstaubbildung in Kohlenwasserstoff VII, Schmp. 53—54° (Fieser und Price gaben Schmp. 54—55° an), übergeführt.

Einwirkung von *tert.* Butylchlorid auf Fluoren: 50 g Fluoren, 60 g *tert.* Butylchlorid, 5 g Aluminiumchlorid. Die Fraktion vom Sdp.<sub>0,1</sub> 200—210° zeigt ein Mol.-Gew. 280 (ber. für Di-*tert.*-butyl-fluorene 278) und ist vollständig krystallisiert. Durch 3-maliges Umlösen in absol. Alkohol erhält man lange, faserartige Nadeln vom Schmp. 122°; die alkohol. Lösungen fluorescieren nicht.

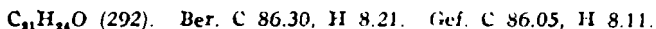


Anlagerungsverbindung mit Pikrinsäure: Aus Alkohol schöne, orangefarbene, seidige Nadeln vom Schmp. 151—152°.

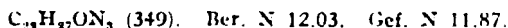
Anlagerungsverbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol: Lange, seidige, goldgelbe Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 161—162°.

Der Vorlauf des 2.7-Di-*tert.*-butyl-fluorens (Sdp.<sub>0,1</sub> 160—190°) ist ein Gemisch von unverändertem Fluoren mit dem Di-*tert.*-butyl-fluoren.

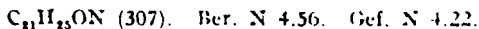
2.7-Di-*tert.*-butyl-fluorenon-(9) (II): Ein Gemisch von 12 g I, 50 g Natriumbichromat und 70 g Eisessig wird 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (zu Beginn lebhafte Reaktion). Beim Erkalten scheidet sich ein zähes, gelbes Öl ab, das man gründlich mit Wasser wäscht; beim Zerreiben mit Alkohol erstarrt es zu einer Krystallmasse, die in Aethylalkohol umgelöst wird. Lange, prismatische, gelbe Nadeln vom Schmp. 107°, die sich in Schwefelsäure mit blaugrüner Färbung lösen.



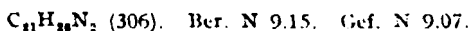
Semicarbazon: Aus Aethylalkohol feine, verfilzte, hellgelbe Nadeln, die bei 267° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen (Sintern oberhalb 220°).



Oxim: Schöne, grünlich-gelbe, seidige Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 191° (Umsetzungsdauer: 12 Stdn.).

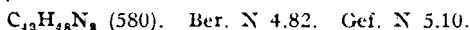


Hydrazon (III): Ein Gemisch von 5 g Hydrazinhydrat, 2 g II und 20 ccm Alkohol wurde 12 Stdn. gekocht; beim Erkalten schieden sich Büschel hellgelber Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (wenig löslich) bei 152° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Bei allmählichem Erhitzen Zersetzung.



Ketazin (IV): Das Hydrazon III wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und mit einem kleinen Überschuß von alkohol. Jod heiß versetzt; beim Erkalten scheidet sich

schöne, büschelige, rote Nadeln aus. Nach Umkrystallisieren aus Xylol schmilzt die Verbindung bei 246°.



Einwirkung von *tert.* Butylchlorid auf Pyren: 43 g *tert.* Butylchlorid, 60 g Pyren, 8 g Aluminiumchlorid. Die Fraktion vom Sdp.<sub>0.05</sub> 220° bis 240° zeigt das Mol.-Gew. 308 (ber. für Di-*tert.*-butyl-pyren 314). Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol erwies sich das Produkt als reines 3.8-Di-*tert.*-butyl-pyren. Farblose Nadeln vom Schmp. 206°; die benzolischen Lösungen fluorescieren schön lavendelblau.



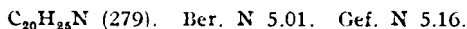
Die Anlagerungsverbindung mit Pikrinsäure stellt schöne, seidige, braunrote, glänzende Nadeln (aus Benzol + Alkohol) dar, die beim Erhitzen oberhalb 220° verkohlen. Die Anlagerungsverbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol scheidet sich aus Benzol in Gestalt orangefarbener, seidiger, sublimierbarer Nadeln vom Schmp. 259–260° ab.

Die niedriger siedenden Anteile (Sdp.<sub>0.03</sub> 185–190°) stellen Gemische von unverändertem Pyren (Schmp. 149°) und Di-*tert.*-butyl-pyren dar.

Einwirkung von *tert.* Butylchlorid auf Fluoranthren: 20 g Fluoranthren, 18 g *tert.* Butylchlorid und 5 g Aluminiumchlorid. Die ölige Fraktion vom Sdp.<sub>0.03</sub> 200–220° zeigte das Mol.-Gew. 310 (ber. für Di-*tert.*-butyl-fluoranthren 314). Die Reinigung geschah durch Überführung in die Anlagerungsverbindung mit Pikrinsäure, die schöne, orangegelbe, prismatische Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 275° darstellt und äußerst wenig löslich in Alkohol ist. Durch Zersetzen dieser Verbindung mit wäbr. Ammoniak und mehrmaliges Umkrystallisieren des auf diese Weise erhaltenen festen Kohlenwasserstoffs erhielt man schließlich farblose, seidige Nadeln vom Schmp. 149–151° (aus Alkohol + Benzol).



Einwirkung von *tert.* Butylchlorid auf Carbazol: 30 g *tert.* Butylchlorid, 35 g Carbazol und 10 g Aluminiumchlorid. Die Fraktion vom Sdp.<sub>0.06</sub> 200–230° zeigt das Mol.-Gew. 270 (ber. für Di-*tert.*-butyl-carbazol 279). Durch Verreiben mit Alkohol wird sie vollständig fest. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man perlmutterglänzende, prismatische Nadeln vom Schmp. 228°, die in Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol wenig löslich sind.



Pikrat: Seidige, glänzende, ziegelrote Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 209–210°. Diese Verbindung wird durch überschüss. Alkohol leicht zersetzt. Das Anlagerungsprodukt mit 1.3.5-Trinitro-benzol scheidet sich aus Benzol in Gestalt seidiger, orangeroter Nadeln vom Schmp. 224° ab.

Nitrosoderivat XII: Eine Lösung von 3.6-Di-*tert.*-butyl-carbazol in Eisessig wurde unter Kühlung vorsichtig mit der berechneten, in wenig Wasser gelösten Menge Natriumnitrit versetzt. Durch Fällung mit Wasser erhält man mit theoret. Ausbeute das aus Alkohol schön krystallisierende Nitrosoderivat: Lange, seidige, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 126°.

