

läßt. Der Rückstand krystallisiert aus Chloroform-Methanol in blaß-rosafarbenen Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Rotfärbung zersetzen. Die Pyridinlösung färbt sich beim Erwärmen tiefrot und zeigt unscharfe Absorptionsbanden bei 570 und 537 μ . Bei der Alkalischmelze entsteht am Geruch erkenntlich Acetophenon in sehr geringer Menge. In alkohol. Lauge ist das Oxydationsprodukt erst beim Kochen löslich. Beim Erhitzen auf 120° im Vak. tritt kein Gewichtsverlust ein.

$C_{32}H_{26}O_7$. Ber. C 73.55, H 5.01, Mol.-Gew. 522.

Gef. „ 73.22, „ 4.76, „ 545 (Phenol).

Reduktion: 300 mg Peroxyd in 10 ccm Pyridin gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig bei Raumtemperatur mit Zinkstaub behandelt. Nach 12 Stdn. wurde das tiefrot gewordene Reaktionsgemisch kurz erwärmt, vom Zinkstaub abgetrennt und in Wasser gegossen. Nach Durchschütteln mit Benzol wurde HCl in die Benzollösung geleitet und das ausgefallene Chlorid mit Natriumacetat in die Base übergeführt, die zur Reinigung durch eine Säule von Al_2O_3 IV¹³⁾ filtriert wurde. Aus dem Filtrat rote Nadeln, die mit Dracorubin keine Schmelzpunktniedrigung gaben und die gleichen Absorptionsbanden wie dieses zeigten.

Dracorubin und Hydroxylamin: 250 mg Dracorubin wurden in 8 ccm Pyridin mit überschüss. Hydroxylamin erwärmt, wobei sich der Farbstoff löste und die anfangs tiefrote Lösung hellgelb wurde. Auf Zusatz von Wasser schieden sich feine, hellrosa Nadeln ab. Nach Auskochen mit Methanol aus Pyridin-Wasser farblose Prismen, die sich gegen 180° rot färben. In heißer 2-n Lauge farblos löslich, beim Kochen Rotfärbung und Abscheidung eines roten Niederschlags, der in Benzol die Absorptionsbanden des Dracorubins zeigt.

$C_{32}H_{24}O_5 \cdot NH_2 \cdot OH + C_5H_5N$. Ber. C 73.98, H 5.37, N 4.67, C_5H_5N 13.16.

Gef. „ 73.44, „ 5.56, „ 4.75, „ 12.76

(Gew.-Verl. bei 130°/0.02 mm).

54. Gunther Lock und Elisabeth Walter: Über eine Synthese des symmetrischen Hexahydroppyrens*).

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

(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

Durch Hydrierung von Pyren (I) mit Jodwasserstoff¹⁾, mit Natrium in Amylalkohol^{2) 3) 4)} und mit Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren unter Druck⁵⁾ wird ein Hexahydroppyren erhalten, für das Schmelzpunkte von 127° bis 134.4° angegeben werden. Bei der Umsetzung mit Natrium in Amylalkohol und bei der katalytischen Hydrierung ist neben diesem Hexahydroppyren noch ein Isomeres vom Schmp. 106° beobachtet worden.

¹³⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, B. **74**, 73 [1941].

* II. Mittel.: „Über Synthesen polycyclischer Ringsysteme“; I. Mittel.: B. **75** 1158 [1942].

¹⁾ C. Graebe, A. **158**, 297 [1871]. ²⁾ G. Goldschmiedt, A. **351**, 226 [1907].

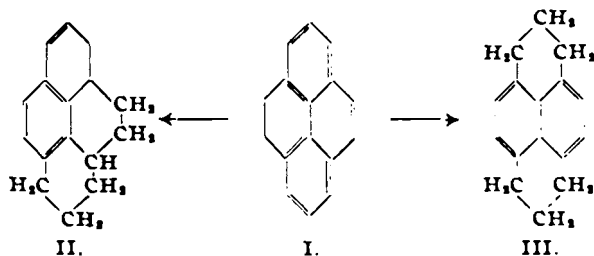
³⁾ E. Langstein, Monatsh. Chem. **31**, 870 [1910].

⁴⁾ J. W. Cook, C. L. Hewett u. I. Hieger, Journ. chem. Soc. London **1933**, 395 (C. **1933** II, 549).

⁵⁾ J. Kagehira, C. **1932** I, 1359; E. A. Coulson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1298 (C. **1937** II, 3882); M. Pier u. K. Schoenemann, Dtsch. Reichs-Pat. 654 201 (C. **1938** I, 3997); L. F. Fieser u. F. C. Novello, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1855 [1941] (C. **1941** I, 1287).

Die Konstitution des isomeren, „asymmetrischen“ Hexahydropyrens vom Schmp. 106° (II), das ein Pikrat vom Schmp. 148—150° bildet, ist von W. E. Bachmann und R. O. Edgerton⁶⁾ durch seine Synthese aus 4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren bewiesen worden.

Für das Hexahydropyren vom Schmp. 127—134.4° gilt als wahrscheinlichste Konstitution die symmetrische Formel eines Bis-[peri-trimethylen]-naphthalins oder 3.4.5.8.9.10-Hexahydro-pyrens („*symm.* Hexahydropyren“) (III). E. Langstein³⁾ nimmt diese Konstitution an, da es ein,



wenn auch sehr wenig beständiges, Pikrat vom Schmp. 119° bildet; er schließt daraus auf die Gegenwart eines intakten Naphthalinringsystemes. Auf ähnliche Weise folgern J. W. Cook, C. L. Hewett und I. Hieger⁴⁾ die Konstitution III, da dieses Hexahydropyren bei der Oxydation in Naphthalintetracarbonsäure-(1.4.5.8) übergeht. Schließlich haben M. Pestemer und F. Manchen⁷⁾ die Lichtabsorption dieser Verbindung untersucht und gefunden, daß die Absorptionskurve den Naphthalintypus zeigt, so daß man „mit ziemlicher Sicherheit“ dem Hexahydropyren die peri-Formel zuschreiben kann. Die Autoren berücksichtigen dabei aber nicht, daß es 2 Hexahydropyrene gibt, denen eine Struktur mit intaktem Naphthalinringsystem zukommt, nämlich das schon genannte „*symm.*“ Hexahydropyren (III) und das „*asymm.*“ Hexahydropyren (II).

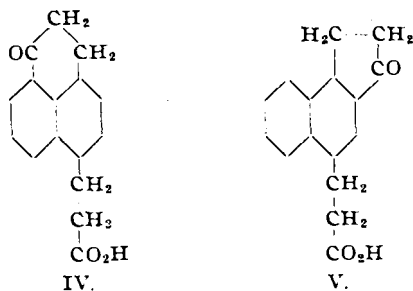
Wir haben in dieser und in der vorigen Mitteilung die Konstitution des „*symm.* Hexahydropyrens“ III gesichert, indem wir an das Naphthalinmolekül stufenweise die beiden Peritrimethylen-Ringe angefügt haben. In der vorigen Mitteilung wurde aus 1.4-Dichlormethyl-naphthalin⁸⁾ durch Malonestersynthese, Hydrolyse des gebildeten Esters zu β,β' -[Naphthylen-(1.4)]-bis-[α -carboxy-propionsäure] und deren thermische

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2970 [1940] (C. 1941 I, 2380).

⁷⁾ Monatsh. Chem. **68**, 92 [1936]; vergl. a. J. W. Cook u. C. L. Hewett, C. 1937 I, 2759 u. H. Fromherz, L. Thaler u. G. Wolf, Ztschr. Elektrochemie **49**, 387 [1943].

⁸⁾ Das in der 1. Mitteilung genannte, durch Chloromethylierung von Naphthalin erhältliche Dichlormethyl-naphthalin ist nach den Angaben von A. R. Anderson und W. F. Short (Journ. chem. Soc. London, 1933, 485) und von R. A. F. Manske und A. E. Ledingham (Canad. Journ. Res. **17**, Sect. B, 14) C. 1939 I, 4037 1.5-Dichlormethyl-naphthalin. Nach eigenen, noch unveröffentlichten Versuchen handelt es sich bei dem Dichlormethyl-naphthalin (Schmp. 150°) nicht um das 1.5- sondern um das 1.4-Derivat, so daß die in der 1. Mitteilung beschriebenen Abkömmlinge, wie Dioxymethyl-naphthalin, Naphthalin-di-[α -propionsäure] usw. auch der 1.4-Reihe angehören. Die ebenfalls beschriebene Perinaphthindaron-(1)- β -propionsäure ist daher Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6).

Zersetzung Naphthalin-bis- β -propionsäure-(1.4) hergestellt, die durch Cyclisierung mit Fluorwasserstoff in eine Oxocarbonsäure übergeht, für die die Konstitution einer Perinaphthindanon-propionsäure (IV) oder einer Benzhydrindon-propionsäure (V) in Betracht zu ziehen ist:



Da im allgemeinen bei ähnlichen Ringschlußreaktionen die Neigung zur Sechsringbildung größer ist als zur Fünfringbildung, scheint der Formel IV von vornherein die größere Wahrscheinlichkeit zuzukommen. Ihre Richtigkeit ergibt sich aus der Bildung eines Pyrenderivates durch den später zu erwähnenden zweiten Ringschluß. Ein direkter doppelter Ringschluß im Molekül der Naphthalin-bis- β -propionsäure-(1.4) zu einem Pyrenabkömmling gelingt auch nicht mittels Fluorwasserstoffs bei höherer Temperatur oder durch Zusatz von Borfluorid. Nach den vorliegenden Schrifttumsangaben wäre ein doppelter Ringschluß ohne weiteres zu erwarten, da einige ähnliche Umsetzungen bekannt sind⁹⁾. Ein Hinweis auf die Erschwerung des zweiten Ringschlusses kann darin gesehen werden, daß es bisher noch nicht gelungen ist, β -Aroyl-propionsäuren zum Ringschluß zu zwingen¹⁰⁾. Nach L. Fieser und E. B. Hershberg¹¹⁾ bleibt β -Naphthoyl-propionsäure bei Einwirkung von Fluorwasserstoff unverändert, hingegen geht die entsprechende Naphthylbuttersäure leicht in ein Phenanthren-Derivat über¹²⁾. Es ist daher möglich, daß der doppelte Ringschluß bei Naphthalin-bis-[β -propionsäure]-(1.4) durch die bei dem einseitigen Ringschluß sich bildende Oxogruppe gehemmt wird. Zur Prüfung dieser Frage ist daher versucht worden, diese durch Reduktion aus dem Molekül der Carbonsäure IV zu entfernen.

Die zur Reduktion von Oxogruppen meistens angewendete Clemmensen-Reduktion ergibt wohl ein Produkt, das die gesuchte Perinaphthindan-

⁹⁾ E. Beschke, A. **384**, 143 [1911]; R. Weitzenböck, Monatsh. Chem. **34**, 219 [1913]; L. Kalb, B. **47**, 1724 [1914]; J. v. Braun u. G. Irmisch, B. **64**, 2461 [1931]. J. v. Braun u. K. Weißbach, B. **64**, 1785 [1931]; R. Scholl u. K. Meyer, B. **65**, 902 [1932]; Ch. Dufraisie u. J. Houpillart, Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 756 [1938]; I. J. Posztowski u. N. P. Bednjagina, C. **1938** II, 3920; M. S. Newman u. L. M. Joshel, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 485 [1938].

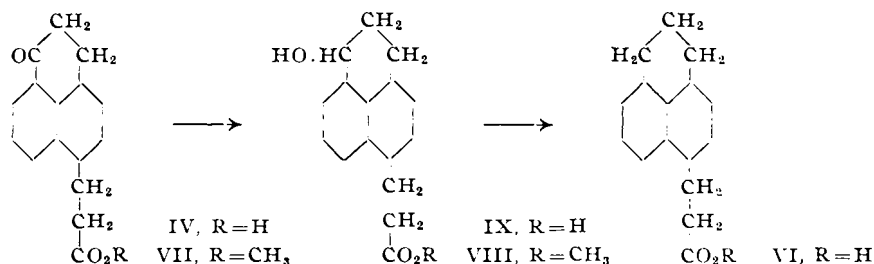
¹⁰⁾ Im Dtsch. Reichs-Pat. 542618 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **18**, 621) werden Umwandlungen von β -Naphthoyl-propionsäuren durch Schmelzen mit Aluminiumchlorid-Natriumchlorid in cyclische Ketone beschrieben, ohne jedoch die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären; vergl. a. L. Fieser u. M. A. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4347 [1932] (C. **1933** I, 422).

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1272 [1939] (C. **1939** II, 1486).

¹²⁾ Vergl. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Polycyclische Systeme. Springer-Verlag Berlin 1941, S. 85.

β -propionsäure-(6) (VI) vom Schmp. 171⁰ enthält; die vollständige Reinerstellung dieser Carbonsäure, die in geringer Ausbeute anfällt, ist jedoch nicht gelungen. Die Ergebnisse der Clemmensen-Reduktion können auch durch Zusatz von Lösungsmitteln wie Essigsäure, Toluol usw. nicht wesentlich verbessert werden¹³⁾. Wir haben daher versucht, die Reduktion der Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6) (IV) durch katalytische Hydrierung durchzuführen.

Über die katalytische Hydrierung von Perinaphthindanon-(1) liegen bisher keine Angaben vor, hingegen sind Versuche mit dem ähnlich gebauten Perinaphthindenon-(1) bekannt geworden. Dieses geht nach L. F. Fieser und E. B. Hershberg¹⁴⁾ unter Verwendung von Raney-Nickel bei Atmosphärendruck unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff in den gesättigten Alkohol Perinaphthindanol-(1), mit Platinoxid in ein sehr zersetzliches gelbes Reaktionsprodukt von anscheinend bimolekularer Struktur über, während mit Kupferchromit bei 120 Atm. ein Gemisch von gesättigtem Alkohol und Kohlenwasserstoff entsteht. Die katalytische Hydrierung von Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6)-methylester (VII), der an Stelle der freien Säure wegen seiner leichteren Löslichkeit verwendet worden ist, führt sehr leicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten. Im Gegensatz zu Perinaphthindenon-(1) kann Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6)-methylester mit Platinoxid in alkoholischer Lösung bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff glatt zum entsprechenden Carbinol, Perinaphthindanol-(1)- β -propionsäure-(6)-methylester (VIII) vom Schmp. 91—92⁰ hydriert werden.



Die Ausbeute an Carbinolester beträgt etwa 90% d. Theorie; daneben können noch etwa 5% eines weiterhydrierten, öligen Produktes gewonnen werden, das durch Hydrolyse in Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) übergeht und daher im wesentlichen aus Perinaphthindan- β -propionsäure-(6)-methylester zu bestehen scheint. Aus dem Carbinolester VIII wird durch Hydrolyse Perinaphthindanol-(1)- β -propionsäure-(6) (IX) vom Schmp. 182⁰ erhalten. Die Hydrierung des Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6)-methylesters (VII) in alkoholischer Lösung mit Platinoxid als Katalysator bleibt also im wesentlichen bei der Carbinolstufe stehen, eine Weiterhydrierung kann in Analogie zu den kürzlich veröffentlichten Angaben

¹³⁾ E. J. Martin, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1438 [1937] (C. **1937** I, 1135); L. A. Mikeska, C. F. Smith u. E. Lieber, Journ. org. Chemistry **2**, 499 [1938] (C. **1938** II, 2738); W. F. Bachmann, M. Carmack u. S. R. Safir, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 1682 [1942] (C. **1942** I, 1249).

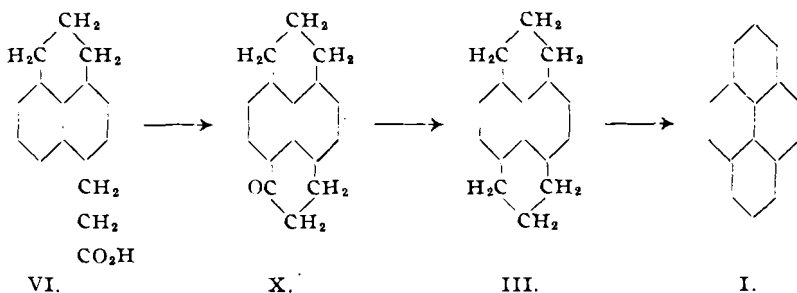
¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1658 [1938] (C. **1938** II, 4058).

von K. Kindler und Mitarbeitern¹⁵⁾ durch Zusatz von konz. Schwefelsäure erzielt werden.

Hierbei entsteht ein Gemisch von Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) und deren Methylester, aus dem durch Hydrolyse insgesamt 95% d. Th. an Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) erhalten werden. Die analoge Hydrierung in essigsaurer Lösung mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator ergibt weniger gute Ausbeuten.

Die Wirkung des Schwefelsäurezusatzes kommt bei einem stufenweise durchgeführten Hydrierversuch besonders deutlich zum Ausdruck. Zuerst ist ohne Schwefelsäure bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert worden, wobei sich, wie oben, Carbinolester VIII bildet. Ein Teil des Reaktionsproduktes wurde unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure neuerlich der Einwirkung von Wasserstoff unterworfen, wobei weitere rasche Aufnahme von etwa 1 Mol. Wasserstoff erfolgte. Nach Hydrolyse wird Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) erhalten.

Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) setzt sich mit Fluorwasserstoff zu einer soda-unlöslichen, gelben Verbindung vom Schmp. 105° mit Ketoncharakter um, deren Analyse wie die ihres Oxims mit der Konstitution eines 3.4.5.8.9.10-Hexahydro-3-oxo-pyrens (X) übereinstimmen. Dieses Keton geht durch katalytische Hydrierung in alkoholischer Lösung mit Platinoxid unter Zusatz von konz. Schwefelsäure¹⁵⁾ quantitativ in einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ vom Schmp. 134° über, der sich mit dem durch Reduktion von Pyren erhaltenen Hexahydropyren von C. Graebe¹⁾ (III) identisch erweist. Durch Erhitzen mit Palladiumkohle kann es in Pyren (I) umgewandelt werden, so daß diese Reaktionsfolge eine neue Synthese des Pyrens aus Naphthalin darstellt.



Beschreibung der Versuche.

Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6) (IV): Außer der bereits in der I. Mitteil. beschriebenen Herstellungsweise wurde auch die Einwirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff bei erhöhter Temperatur und die gleichzeitige Einwirkung von Fluorwasserstoff und Borfluorid unter Kühlung auf Naphthalin-bis- β -propionsäure-(1.4) versucht. Über letztere, die sich in einem Platinschiffchen in einem Nickelrohr, das auf 110–115° erhitzt wurde, befand, wurde Fluorwasserstoff geleitet, wobei aber keine Umsetzung stattfand. Andererseits wurde auf diese Säure in einem Silber-

¹⁵⁾ K. Kindler u. D. Kwok, A. 554, 9 [1943]; K. Kindler, W. Metzendorf u. D. Kwok, B. 76, 308 [1943]; K. Kindler u. J. Blaas, B. 76, 1211 [1943].

gefäß unter Kühlung gleichzeitig Fluorwasserstoff und Borfluorid einwirken und über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde nach mäßiger Erwärmung in Sodalösung aufgenommen und diese angesäuert, die Fällung erwies sich als Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6) (IV). Diese Säure bildet gelbe Täfelchen vom Schmp. 208° (korr.), die in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

$C_{16}H_{14}O_3$ (254). Ber. C 75.59, H 5.51. Gef. C 75.41, H 5.14.

Methylester: 1 g Carbonsäure IV wurde in 100 ccm Äther aufgeschlämmt und unter Eiskühlung und Schütteln allmählich mit überschüss. äther. Diazomethanlösung versetzt, wobei unter Stickstoffentwicklung Lösung eintrat. Nach Filtration von ungelösten Anteilen wurde abgedampft und aus Cyclohexan umkrystallisiert. Ausb.: 0.84 g (Schmp. 85°), d. s. 80% d. Theorie. Weitere Krystallisationen aus Cyclohexan und wenig Alkohol ergaben schließlich gelbe Nadeln vom Schmp. 89°. Aus den Mutterlaugen mehrerer Ansätze konnten durch Vak.-Destillation bei 0.5 mm und 200 bis 250° (Badtemp.) weitere Mengen Ester erhalten werden.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268). Ber. C 76.12, H 5.97, OCH_3 11.56. Gef. C 76.57, H 5.89, OCH_3 11.93.

Perinaphthindanol-(1)- β -propionsäure-(6)-methylester (VIII): 0.1 g Platinoxid¹⁶⁾ wurden in 10 ccm Alkohol mit Wasserstoff gesättigt, 1 g Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6)-methylester (VII) in 30 ccm Alkohol hinzugefügt und bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein farbloser Rückstand, der aus Cyclohexan umkrystallisiert wurde: Ausb. 0.85 g Carbinolester vom Schmp. 89°. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Cyclohexan konnte der Schmp. auf 91—92° erhöht werden.

$C_{17}H_{18}O_3$ (270). Ber. C 75.55, H 6.66. Gef. C 75.95, H 6.72.

Aus geringen, in Cyclohexan schwer löslichen öligen Rückständen konnte durch Kochen mit Kalilauge und folgendem Ansäuern 0.05 g rohe Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) erhalten werden, die nach Krystallisationen aus verd. Alkohol bei 170° schmolz.

Perinaphthindanol-(1)- β -propionsäure-(6) (IX): Hydrolyse des Methylesters VIII durch Kochen mit Kalilauge bis zur vollständigen Lösung und Ansäuern ergab nach Krystallisation aus Methanol gelblich-weiße Krystalle der Carbonsäure IX vom Schmp. 182°. Ein Mischschmp. mit Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) ergab starke Schmelzpunkterniedrigung.

$C_{16}H_{16}O_3$ (256). Ber. C 75.00, H 6.25. Gef. C 74.72, H 6.62.

Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI): a) durch Hydrierung mittels Palladiums in Essigsäure. 1 g Perinaphthindanon-(1)- β -propionsäure-(6)-methylester (VII) wurde in 18 ccm Essigsäure gelöst, 0.5 ccm konz. Schwefelsäure und 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator¹⁷⁾ (0.5% Pd) zugesetzt und in der Schüttelente hydriert. Wasserstoffaufnahme: 183 ccm (18°, 750 mm) (etwa 2 Mol.). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Schwefelsäure mit Soda neutralisiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus verd. Alkohol umkrystallisiert (0.4 g vom Schmp.

¹⁶⁾ V. Voorhees u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 [1922]; R. Adams u. R. L. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2171 [1923].

¹⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 252136 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 1205).

158°). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol wurde Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) vom Schmp. 170—171° erhalten.

b) durch Hydrierung mittels Platinoxids in alkohol. Lösung: 0.2 g Platinoxid in 10 ccm Alkohol wurden mit Wasserstoff gesättigt, 5 g Methyl-ester VII in 100 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Der nach Abfiltrieren und Abdampfen erhaltene ölige Rückstand wurde durch Kochen mit Kalilauge verseift und angesäuert. Durch Krystallisation aus verd. Alkohol wurden 3 g Carbonsäure VI vom Schmp. 169° erhalten, aus der Mutterlauge weitere 0.9 g.

Stufenweise Hydrierung des Methylesters in alkohol. Lösung: 1 g Ester VII wurde auf übliche Weise bei Gegenwart von Platinoxid bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Aus dem halben Reaktionsgemisch wurden 0.3 g Carbinolester VIII erhalten. Die andere Hälfte wurde nach Zusatz von 0.5 ccm Schwefelsäure weiterhydriert. Nach der wie oben durchgeführten Aufarbeitung wurden 0.35 g Carbonsäure VI vom Schmp. 165° erhalten, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren auf 170° gesteigert werden konnte.

c) durch Clemmensen-Reduktion: Die übliche Durchführung der Clemmensen-Reduktion ergab ein unscharf zwischen 150—160° schmelzendes Säuregemenge, aus dem durch wiederholte Krystallisation geringe Mengen einer farblosen, bei 170° schmelzenden Carbonsäure erhalten wurden. Ein Zusatz von Toluol hatte kein besseres Ergebnis; große Mengen Eisessig, die die Löslichkeit erhöhten, ergaben etwas bessere Ausbeuten¹³⁾. Obwohl der Schmelzpunkt der nach diesem Verfahren erhaltenen Säure mit dem der durch katalytische Hydrierung hergestellten Säure übereinstimmte, war die Carbonsäure noch nicht rein, da der Kohlenstoffgehalt dieser Säure regelmäßig zu tief gefunden (78.6 anstatt 80.0%) wurde.

Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) bildet farblose Krystalle vom Schmp. 170—171°.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240). Ber. C 80.0, H 6.67. Gef. C 80.46, H 6.60.

3.4.5.8.9.10-Hexahydro-3-oxo-pyren (X): 1 g Perinaphthindan- β -propionsäure-(6) (VI) wurden in 50 g gekühlten Fluorwasserstoff eingetragen und dieser 10 Stdn. einwirken gelassen. Nach Verdampfen des Fluorwasserstoffs wurde in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Soda-lösung gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der feste Ätherrückstand ergab durch Krystallisation aus Petroläther oder Cyclohexan 0.5 g 3.4.5.8.9.10-Hexahydro-3-oxo-pyren (X) vom Schmp. 102°, aus der Mutterlauge wurden weitere 0.25 g erhalten (Ausb. etwa 80% d. Theorie). Durch mehrmalige Krystallisation aus den genannten Lösungsmitteln wurden schließlich gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 105—106° erhalten.

$C_{16}H_{14}O$ (222). Ber. C 86.50, H 6.30. Gef. C 86.60, H 6.35.

Oxim: 0.2 g Keton X wurden auf übliche Weise durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumbicarbonat in verdünnt alkohol. Lösung hergestellt: Schmp. 195° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{16}ON$ (237). Ber. N 5.9. Gef. N 5.69.

3.4.5.8.9.10-Hexahydro-pyren (III): 0.1 g Platinoxid in 5 ccm Alkohol wurde mit Wasserstoff gesättigt, 0.5 g 3.4.5.8.9.10-Hexahydro-3-oxo-pyren (X) in 30 ccm Alkohol und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure

hinzugefügt und bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme in der Schüttelente hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die äther. Lösung mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Durch Krystallisation des farblosen, kryst. Rückstandes aus Alkohol wurden 0.35 g vom Schmp. 127° und aus der Mutterlauge weitere 0.05 g (Schmp. 111--115°) erhalten, Gesamtausb. an Rohprodukt: 85% d. Theorie. — Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 134°, die mit durch Reduktion von Pyren erhaltenem Hexahdropyren vom Schmp. 133°²⁾ ³⁾ ⁴⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

$C_{16}H_{16}$ (208). Ber. C 92.30, H 7.70. Gef. C 92.02, H 7.87.

Pyren: 1 g Hexahdropyren (III) wurde mit 0.1 g Palladiumkohle¹⁸⁾ (11% Pd) vermischt und in einem Kölbchen mit Steigrohr und angeschlossener Gasbürette in einem Metallbad allmählich auf 300° erhitzt, wobei sich etwa 370 ccm Wasserstoff abspalteten. Nach dem Erkalten wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht; die vereinigten Auszüge wurden mit einer gesättigten alkohol. Lösung von 1.1 g Pikrinsäure versetzt, wobei 1.9 g rote Nadeln von Pyrenpikrat, Schmp. 222°¹⁹⁾, ausfielen. Durch Zersetzung mit Ammoniak wurden aus der Pikrinsäureverbindung 0.85 g Pyren vom Schmp. 150° erhalten, d. s. 87.5% d. Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Pyren schließlich in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 153 bis 154° erhalten, die mit farblosem Pyren aus Steinkohlenteer²⁰⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Ein Versuch zur Dehydrierung des Hexahdropyrens mit Chloranil²¹⁾ hatte keinen Erfolg.

55. Gunther Lock und Kurt Stach: Über die katalytische Zersetzung der Hydrazone, II. Mitteil.:*) Hydrazone der Acetophenonreihe.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Versuche auf die Herstellung der Azine und Hydrazone von Acetophenonen und deren katalytische Zersetzung mittels Kaliumhydroxyds ausgedehnt. Acetophenonazin wird durch andauerndes Erhitzen von Acetophenon¹⁾ oder dessen Hydrizon²⁾ mit Hydrazinhydrat erhalten, ein Zusatz von Säuren beschleunigt diese Umsetzung³⁾. Einfacher können Azine der Acetophenonreihe ähnlich denen

¹⁸⁾ O. Diels u. W. Gädke, B. **58**, 1231 [1925].

¹⁹⁾ Hintz, B. **10**, 2143 [1877].

²⁰⁾ Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich.

²¹⁾ E. Clar u. F. John, B. **63**, 2975 [1930]; R. F. Arnold u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1407 [1939]; **62**, 983 [1940]; E. Clar, B. **75**, 1273 [1942]; E. Clar, Chemie **56**, 204 [1943]; Schirm, Chemie **56**, 151 [1943].

*) I. Mitteil.: B. **76**, 1252 [1943].

¹⁾ Th. Curtius u. K. Thun, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 167 [1891].

²⁾ Th. Curtius u. L. Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 542 [1891].

³⁾ W. Bruining, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 655 [1922]; K. A. Taipale, B. **63**, 243 [1930].