

Azobenzol-semicarbazone: Azobenzol-semicarbazid wurde erhalten durch 40stgd. Kochen einer Lösung von 5 g 4-Ureido-azobenzol in 250 ccm Alkohol mit 3 ccm Hydrazinhydrat. Beim Erkalten fielen braungelbe Kristalle aus; aus Alkohol Schmp. oberhalb 280° (Zers.). Mit ammoniakal. Silbernitratlösung entstand beim Erwärmen ein Silberspiegel; $\lambda_{\max} = 238, 356 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14800, 29000$).

Zur Umsetzung mit Carbonylverbindungen wurden 0.3 g des Azobenzol-semicarbazids in 15 ccm Alkohol und 0.1 ccm Eisessig mit der äquiv. Menge der Carbonylverbindung 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Z.Tl. schieden sich bereits in der Wärme Kristalle ab; umkristallisiert wurde aus Alkohol.

Benzaldehyd-azobenzol-semicarbazone: Gelbe Nadeln vom Schmp. 213°; $\lambda_{\max} = 292, 354 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20000, 32000$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_5$ (343.4) Ber. C 69.95 H 4.99 Gef. C 69.26 H 4.90

β - C_{14} -Aldehyd-azobenzol-semicarbazone: Gelbe Nadeln vom Schmp. 235°; $\lambda_{\max} = 273, 354 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20000, 25500$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ON}_5$ (443.6) Ber. C 73.14 H 7.52 Gef. C 73.05 H 7.50

Cyclohexanon-azobenzol-semicarbazone: Gelbe Kristalle vom Schmp. 223°; $\lambda_{\max} = 242, 355 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19300, 28900$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON}_5$ (335.4) Ber. C 68.04 H 6.31 Gef. C 67.72 H 6.27

β -Jonon-azobenzol-semicarbazone: Orangegelbe Blättchen vom Schmp. 224°; $\lambda_{\max} = 300, 355 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17300, 32500$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ON}_5$ (428.5) Ber. C 72.87 H 7.06 Gef. C 72.54 H 7.20

74. Heinz Dannenberg und Heinrich Brachert*): *Synthese des 1-Methyl-pyrens und des 1.2-Dimethyl-pyrens*

[Aus dem Max Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 28. Februar 1951)

Eine bessere Synthese des bereits bekannten 1-Methyl-pyrens und die erstmalige Darstellung des 1.2-Dimethyl-pyrens werden beschrieben. Als gemeinsames Ausgangsmaterial wurde 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren verwendet.

Sämtliche möglichen Mopomethylhomologen (1-Methyl-¹), 3-Methyl- und 4-Methyl-pyren^{2,3}) des Pyrens sind bisher bereits dargestellt worden, aber noch keine Dimethyl-Abkömmlinge gesicherter Konstitution. Zwar sollen Dimethylpyrene neben Methylpyrenen und anderen Verbindungen bei der destruktiven Hydrierung von Steinkohlenteer entstehen⁴), aber die Stellung der Methylgruppen im Pyren-Skelett ist bei diesen Dimethyl-Verbindungen noch unbestimmt.

*) H. Brachert, Dissertat., Tübingen 1951.

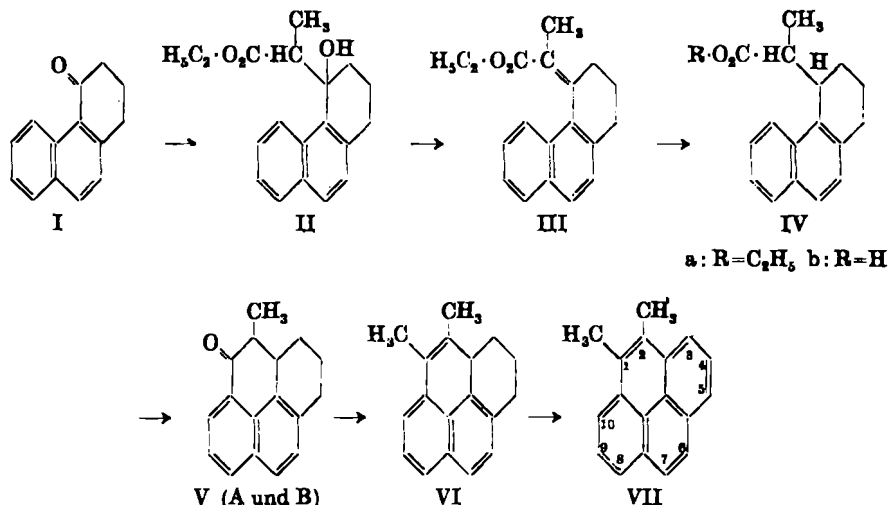
1) W. E. Bachmann u. R. O. Edgerton, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2971 [1940].

2) J. W. Cook u. C. L. Hewett, Journ. chem. Soc. London **1934**, 366.

3) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, A. **531**, 36 [1937].

4) I.G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 816162 u. Zus.-Pat. 49332 (C. **1937** II, 3846 u. C. **1939** I, 3832).

Die vorliegende Arbeit beschreibt nun die erstmalige Synthese des 1.2-Dimethyl-pyrens (VII) durch eine Reaktionsfolge, die durch die Formeln I–VII gekennzeichnet ist. Durch Änderung der letzten Reaktionsstufen (VIII bis XI) (s. S. 509) konnte zugleich eine bessere Darstellungsmöglichkeit für das 1-Methyl-pyren (XI) gefunden werden.



Als Ausgangsmaterial diente das 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (I)⁵⁾, das durch Umsetzung mit α -Jod-propionsäureäthylester und Zink nach Reformatzki zu 92% in den α -[4-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure-äthylester (II) vom Schmp. 85–86.5° übergeführt werden konnte.

Nur mit α -Jod-propionsäure-äthylester konnte die Reformatzki-Reaktion immer glatt durchgeführt werden. Mit α -Brom-propionsäure-äthylester trat die Reaktion trotz sorgfältiger Arbeitsbedingungen häufig nicht ein und konnte auch durch Zugabe von Jod oder Methylmagnesiumjodid nicht erzwungen werden. Wenn die Reaktion eintrat, war die Ausbeute ebenso gut wie bei der Umsetzung mit α -Jod-propionsäure-äthylester.

Die Überführung des Oxyesters II in den ungesättigten Ester III durch Abspaltung von Wasser gelang mit gleich guter Ausbeute von 97% entweder durch Erhitzen mit Phosphoroxchlorid in Pyridin-Benzol oder durch trockenes Erhitzen auf 100° und anschließende Destillation bei 0.001 Torr zwischen 120 und 125°. Erhitzen des Oxyesters II über 150° führte dagegen zu einer quantitativen Spaltung in 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (I) vom Schmp. 67–69° und Propionsäure-äthylester. Eine analoge Spaltung substituerter β -Oxysäuren oder ihrer Ester ist bereits beschrieben worden^{6,7)}.

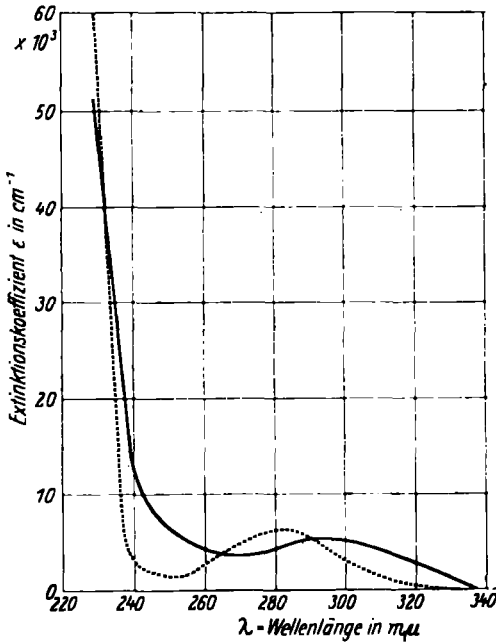
Der ungesättigte Ester III, der wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren darstellt und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, ergab bei der

⁵⁾ R. D. Haworth, Journ. chem. Soc. London 1932, 1125. Darstellung nach W. E. Bachmann u. G. D. Cortes, Journ. Amer. chem. Soc. 65, 1329 [1943]; vergl. a. Org. Reactions II, John Wiley u. Sons Inc. New York 1944, S. 136.

⁶⁾ O. Wallach, A. 365, 255 [1909].

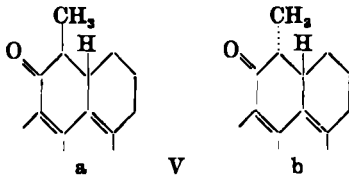
⁷⁾ N. Reformatzki, Journ. prakt. Chem. [2] 64, 477 [1896].

Hydrierung mit Platinoxid in Methanol den öligen α -[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure-äthylester (IVa), dessen Absorptionsspektrum (s. Abbild. 1) demjenigen des Naphthalins entspricht, aber gegen-



Abbild. 1. Lichtabsorption: IVa in Äther ———, X B in Äthanol ·····

über diesem eine Verschiebung der langwelligen Bande nach Rot zeigt⁸⁾. Der gesättigte Ester IVa ließ sich nur schwer verseifen. Die besten Ausbeuten (95%) an α -[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure (IVb) vom Schmp. 138.5–140° wurden durch 2stdg. Kochen des Esters mit Kaliumhydroxyd in Butanol erzielt. Mit Kaliumhydroxyd in Äthanol wurden nach 2½ Stdn. nur 80% der gesättigten Säure IVb erhalten, während mit Kaliumhydroxyd in Methanol die Verseifungsgeschwindigkeit noch geringer war. Die Cyclisierung der gesättigten Säure IVb über ihr Säurechlorid mit Zinntetrachlorid in Benzol ergab zu 90% ein Gemisch von 2 isomeren 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrenen (V). Die Entstehung von zwei isomeren Ketonen ist verständlich, denn es können sich bei der Ringschlußreaktion zwei stereoisomere Verbindungen bilden, bei denen die Methylgruppe einmal in *cis*-Stellung, das andere Mal in *trans*-Stellung zum Wasserstoff-Atom an der Ringverknüpfungsstelle 2a des Hexahydropyrens stehen kann (Va und b).



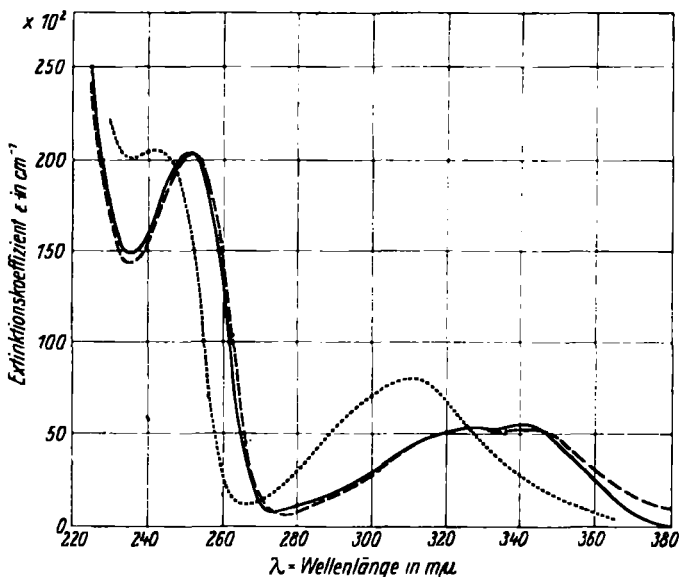
Eine direkte Trennung des bei der Cyclisierung anfallenden Keton-Gemisches konnte nur durch die Kombination von fraktionierter Kristallisation und Chromatographie an Aluminiumoxyd erreicht werden (s. Versuchsteil). Die Tafel 1 gibt eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der reinen Ketone VA und VB (die Bezeichnung A und B ist willkürlich gewählt und steht in keiner Beziehung zur räumlichen Anordnung in den Formelbildern Va und b) und ihrer Oxime. Der deutlichste Unterschied zwischen den Ketonen besteht außer

⁸⁾ Das Spektrum wurde mit einem Doppelmonochromator nach R. Pohl aufgenommen. Dieser Apparat gestattet nur die Bestimmung der Extinktion bei den Wellenlängen, die durch die Linien der Hg-Dampfampe gegeben sind. Dadurch kann eine etwa vorhandene Feinstruktur des Spektrums nicht erkannt werden.

Tafel I. Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften der Ketone VA und VB und ihrer Oxime

	Keton V A	Keton V B
Schmelzpunkt*)	141–142°	140–142°
Farbe	farblos	gelb
Kristallform	hexagonale Nadeln	monokline oder trikline derbe Prismen
Doppelbrechung	+	+
Brechungszahl**)	1.6	1.6
Absorptionsspektrum*) ...	251 m μ , ϵ = 20600	251.5 m μ , ϵ = 20500
s. Abbild. 2 und 3	327 m μ , ϵ = 5320	327 m μ , ϵ = 5420
	339 m μ , ϵ = 5530	338 m μ , ϵ = 5350
		(400) m μ , ϵ = (815)
Fluoresc.-Farbe d. Lsgg. .	blau	grün
Oxime:		
Schmelzpunkt**)	241–242° (Zers.)	241–242° (Zers.)
Kristallfarbe	farblos	gelb
*) Misch-Schmp. 139–142° **) gemessen in Nitrobenzol-Wasser		
*) gemessen in Äthanol **) Misch-Schmp.: Sintern ab 234°, Schmp. 236–237° (Zers.)		

in der Kristallform in der Farbe der Kristalle und der Lösungen. Die Absorptionsspektren der beiden Ketone sind im Ultraviolett beinahe identisch und entsprechen demjenigen eines α -Oxo-naphthalins (s. Abbild. 2⁹⁾); die



Abbild. 2. Lichtabsorption: VA, farblos, in Äthanol ———, VB, gelb, in Äthanol - - - - - , I in Äther ······

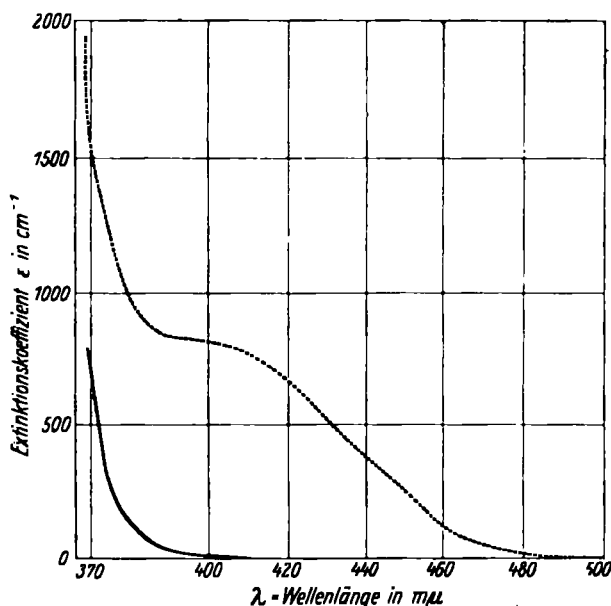
Verschiebung der Absorptionsbanden nach Rot gegenüber dem Spektrum des 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins (Maxima bei 242 und 310 m μ in Äther, ϵ = 20500 bzw. 8200) ist auf die vermehrte Substitution am Naphthalin-Ringsystem zurückzuführen); das gelbe Keton VB weist aber eine zusätzliche

⁹⁾ Aufgenommen mit einem Beckman-Spektrophotometer Mod. DU.

Bande im Sichtbaren zwischen 390 und 410 $m\mu$ ($\epsilon=815$) auf (s. Abbild. 3^a). Dieses gelbe Keton VB ist die stabilere Form, denn bereits beim Erhitzen des farblosen Ketons VA über seinen Schmelzpunkt färbte sich die Schmelze gelb und die Farbe blieb beim Erstarren bestehen. Eine vollständige Umwandlung des farblosen Ketons VA in das gelbe Keton VB konnte durch Erhitzen auf 200° erreicht werden (Farbe und Kristallform nach Umkristallisieren).

Der eindeutige Beweis dafür, daß es sich bei den beiden Ketonen um stereoisomere Verbindungen handelt und nicht um polymorphe Modifikationen, womit sich die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften noch erklären lassen könnten, wurde durch chemische Umsetzungen der Ketone erbracht.

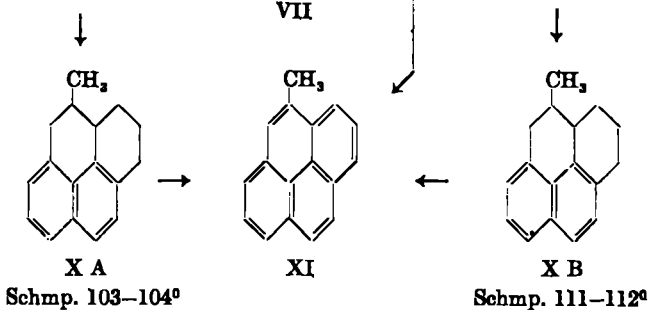
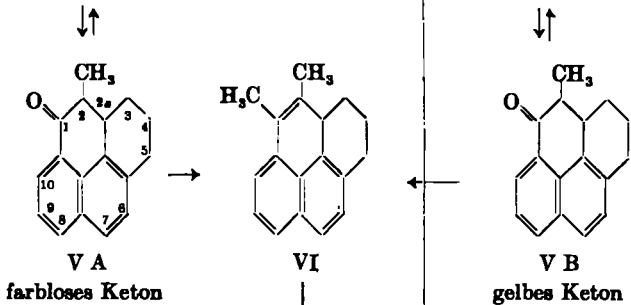
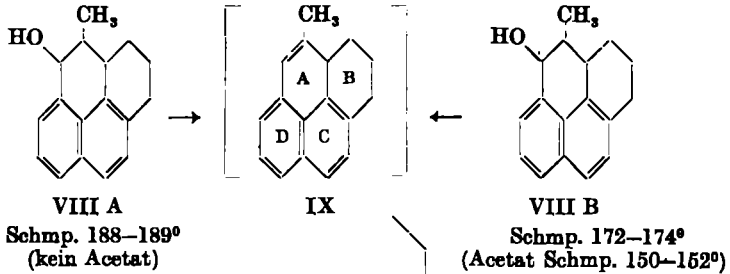
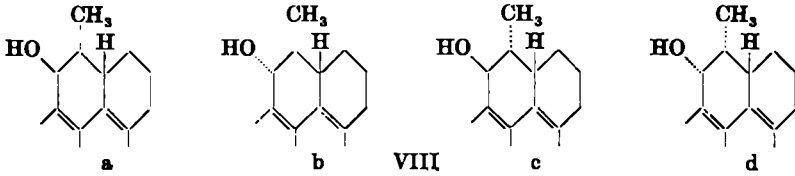
Reduktion der beiden Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu verschiedenen 1-Oxy-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrenen (VIII). Obwohl durch die Reduktion ein neues Asymmetriezentrum gebildet wird und



Abbild. 3. Lichtabsorption: VA, farblos, in Äthanol
 —————, VB, gelb, in Äthanol

damit die Möglichkeit der Entstehung von zwei stereoisomeren Alkoholen gegeben wäre (Oxygruppe entweder in *cis*- oder in *trans*-Stellung zur Methylgruppe bei gleicher Stellung von Methylgruppe und Wasserstoffatom an der Ringverknüpfungsstelle, VIIIa–d), wurde jeweils nur eine sterisch einheitliche Verbindung gebildet. Aus dem farblosen Keton VA entstand ein Alkohol VIII A vom Schmp. 188–189°, von dem weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Keten ein Acetat dargestellt werden konnte. Das gelbe Keton VB lieferte bei der Reduktion dagegen einen Alkohol VIII B vom Schmp. 172–174°. Dieser Alkohol ließ sich glatt in ein Acetat vom Schmp. 150–152° überführen, das bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge den Alkohol VIII B zurücklieferte. Die Alkohole VIII A und B konnten durch Oxydation mit

Chromsäure in Eisessig jeweils wieder in die entsprechenden reinen Ketone VA und B zurückverwandelt werden.



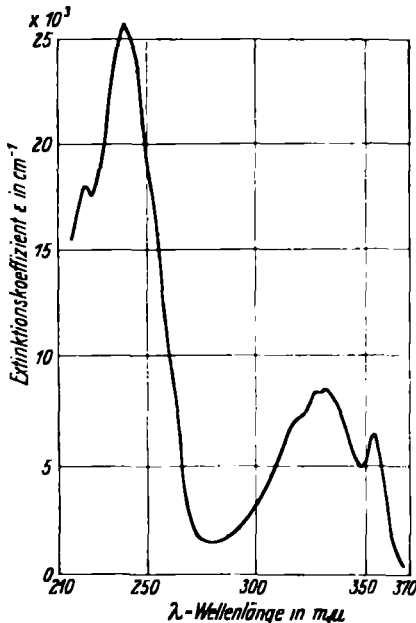
Die Reduktion der Ketone VA und B mit Lithiumaluminiumhydrid kann zur Bestimmung ihrer Einheitlichkeit dienen, denn bei nicht reinen Keton-Präparaten zeigt das Reduktionsprodukt ein Schmelzpunktsintervall, das ähnlich wie beim Misch-Schmelzpunktversuch der beiden Alkohole VIII A und B zwischen 158 und 172° liegt.

Durch das verschiedene Verhalten der Alkohole VIII A und B bei der Acetylierung bietet sich ferner ein glatter Weg, das bei der Cyclisierung von α -[1.2.3.4-Tetrahydrophenanthryl-(4)]-propionsäure entstehende Ketongemisch V quantitativ zu trennen. Das Ketongemisch wird mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, und das entstandene Gemisch der Alkohole VIII A und B acetyliert, wobei nur der Alkohol VIII B ein Acetat liefert.

Das Gemisch von Alkohol VIII A und Acetat des Alkohols VIII B läßt sich durch die verschiedene Adsorptionsfähigkeit der Komponenten an Aluminiumoxyd glatt chromatographisch trennen. Die Oxydation der Alkohole VIII A und B (bei VIII B nach Verseifung des Acetates) liefert die reinen Ketone V A bzw. V B.

Wasserabspaltung aus den Alkoholen VIIIA und B sollte durch Einführung einer Doppelbindung und Aufhebung der beiden Asymmetriezentren an den C-Atomen 1 und 2 des Hexahydropyren-Gerüsts zum gleichen 2-Methyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren (IX) führen. Dieser Kohlenwasserstoff würde ein substituiertes Perinaphthen darstellen, bei dem die Doppelbindungen in den Ringen A, C und D (IX) nach den Erfahrungen am Methylperinaphthen¹⁰⁾ nicht festliegen dürften. Die Darstellung des reinen 2-Methyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyrens gelang jedoch nicht. Beim Behandeln der Alkohole VIII A bzw. B mit Phosphoroxychlorid in Benzol-Pyridin konnten nach vorsichtiger Chromatographie an Aluminiumoxyd zwar kristallisierte Kohlenwasserstoff-Präparate erhalten werden, diese enthielten aber bereits, wie die Untersuchung ihres Absorptionsspektrums ergab, etwa 30–40% 1-Methyl-pyren. Diese Präparate waren sehr empfindlich gegen Licht, Luft und Wärme; sie färbten sich braun und wurden ölig. Bei der Dehydrierung mit Platin-Kohle lieferten sie in guter Ausbeute reines 1-Methyl-pyren (XI)¹⁾ vom Schmp. 147–148°.

Sowohl die Umsetzung des farblosen Ketons VA als des gelben Ketons VB mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard ergab den Kohlenwasserstoff



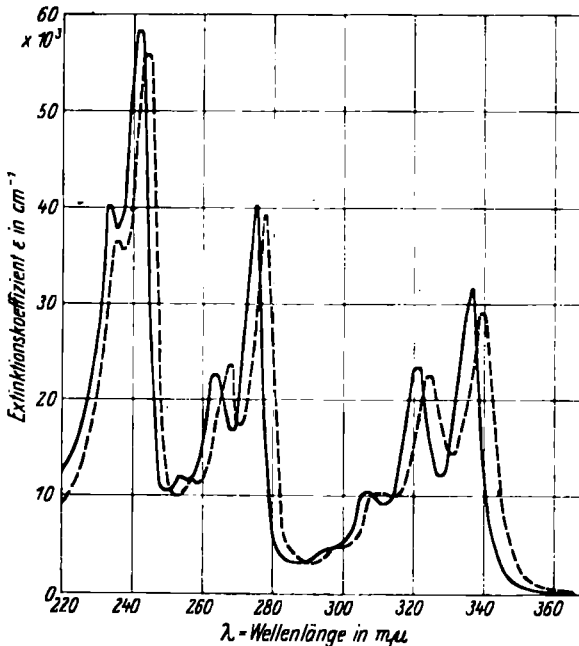
Abbild. 4. Lichtabsorption: VI in Äthanol

1.2-Dimethyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren (VI) vom Schmp. 111–113°. Die primären Reaktionsprodukte der Grignard-Reaktion, die Carbinole, die ebenso wie die direkten Reduktionsprodukte VIII A und B der Ketone VA bzw. B verschieden voneinander sein sollten, konnten trotz vorsichtiger Durchführung der Reaktion und der Aufarbeitung nicht erhalten werden. Der Kohlenwasserstoff VI, der als substituiertes Perinaphthen (s. 2-Methyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren, IX) sehr licht-, luft- und wärmeempfindlich ist und sich schon nach wenigen Tagen braun färbt, zeigt ein Absorptionsspektrum⁹⁾ (in Äthanol Maxima der 1. Bande: 222 und 240 mμ, ε=18000 bzw. 25500, der 2. Bande: 320, 327.5, 332.5 und 354.5 mμ, ε=7200, 8350, 8500, 6400, s. Abbild. 4), das die gleiche Bandenstruktur wie dasjenige des Perinaphthens¹⁰⁾ (Maxima bei 234, 320 und 348 mμ (ε=25000, 7940, 5000)) besitzt, aber infolge der vermehrten Substitution um etwa 6 mμ nach Rot verschoben ist.

bei 234, 320 und 348 mμ (ε=25000, 7940, 5000)) besitzt, aber infolge der vermehrten Substitution um etwa 6 mμ nach Rot verschoben ist.

¹⁰⁾ V. Boekeheide u. C. E. Larrabee, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 1240 [1950].

Die Dehydrierung des 1.2-Dimethyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyrens (VI) mit Platin-Kohle bei 300° führte in einer Ausbeute von 73% zum 1.2-Dimethyl-pyren (VII) vom Schmp. 210.5–211.5°, das durch sein UV-Spektrum (s. Abbild. 5 und Tafel 2^a), durch sein Pikrat und sein Trinitrobenzolat charakterisiert wurde.



Abbild. 5. Lichtabsorption: XI in Äthanol ———, VII in Äthanol - - - - -

Tafel 2. Zusammenstellung der Absorptionsmaxima des Pyrens und einiger Methylhomologen^a)

Pyren ^{**)}	4-Methyl-pyren ^{***)}	1-Methyl-pyren ^{*)}	1.2-Dimethyl-pyren ^{*)}
230.5 mμ	234.4 mμ	233.5 mμ ε = 40000	235.5 mμ ε = 36500
241.0 "	243.4 "	241.5 " 58700	244 " 58000
251.0 "	253.7 "	254 " 12200	257 " 12000
261.5 "	264.3 "	264 " 23000	267 " 23800
272.0 "	275.0 "	275 " 40500	277.5 " 39600
292.0 "		297 " 4700	299 " 5000
305.0 "	307.9 "	308.5 " 11000	312.5 " 10500
318.0 "	320.8 "	321.5 " 20400	324.5 " 20300
333.5 "	336.3 "	337 " 32000	340 " 29600
351.5 "	353.8 "		
358.0 "	358.9 "	**)	**)
362.0 "	364 "		
371.5 "	374.3 "		

^a) Lösungsmittel: Äthanol.

^{**) E. Clar, B. 69, 1677 [1936].}

^{***) J. W. Cook und C. L. Hewett, Journ. chem. Soc. London 1934, 365; s. H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, A. 531, 36 [1937].}

^{*)} s. Abbild. 5.

^{**)} nicht gemessen.

Das 1.2-Dimethyl-pyren (VII) kann in besserer Ausbeute aus dem Keton-Gemisch V dargestellt werden, wenn dieses mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard umgesetzt wird und das Reaktionsprodukt (1.2-Dimethyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren) ohne weitere Reinigung mit Platin-Kohle dehydriert wird. Auf diese Weise läßt sich das 1.2-Dimethyl-pyren in einer Gesamtausbeute von 38% aus 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (I) darstellen.

Die 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrene VA und B konnten nach der Methode von J. V. Karabinos und M. L. Wolfrom¹¹⁾ durch Überführung in ihre Mercaptole und Reduktion dieser Verbindungen durch Kochen mit Raney-Nickel in Dioxan in verschiedene 2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrene (X, A und B) umgewandelt werden. Damit ist zugleich ein weiterer Beweis für die Stereoisomerie der Ketone VA und B gegeben. Der aus dem farblosen Keton VA gebildete Kohlenwasserstoff XA schmolz bei 103–104°, derjenige aus dem gelben Keton VB bei 111–112°. Der Schmelzpunkt des Gemisches lag zwischen 88 und 96°.

Das Gemisch der Ketone V lieferte bei der Reduktion nach Clemmensen zu 70% nur das 2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren (X B) vom Schmp. 111–112° (Spektrum demjenigen des Naphthalins ähnlich, s. Abbild. 1^a), der mit dem Kohlenwasserstoff vom gleichen Schmelzpunkt, der aus dem gelben Keton VB nach der Methode von Karabinos und Wolfrom erhalten worden war, identisch war. Offenbar erfolgt unter den Bedingungen der Clemmensen-Reduktion eine Umlagerung des farblosen Ketons VA in das gelbe Keton VB, wie sie auch beim Erhitzen des farblosen Ketons VA auf 200° beobachtet wurde. Als Nebenprodukt der Clemmensen-Reduktion (0.7%) konnte eine nicht näher untersuchte sauerstoffhaltige Verbindung vom Schmp. 231–232° erhalten werden, deren Absorptionsspektrum Pyren-Struktur aufwies.

Die 2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrene vom Schmp. 103–104° (X A) und vom Schmp. 111–112.5° (X B) ließen sich mit Platin-Kohle bei 300° in guter Ausbeute erwartungsgemäß zum 1-Methyl-pyren (XI) dehydrieren (Absorptionsspektrum s. Abbild. 5 und Tafel 2^b). Sein Schmp. (147–148.5°) und derjenige seines Pikrates (226–227°) stimmen mit den von Bachmann und Edgerton¹⁾ angegebenen Werten überein. Die Gesamtausbeute an 1-Methyl-pyren bezogen auf 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (I) betrug 40%, während die Gesamtausbeute bei Bachmann und Edgerton aus dem gleichen Ausgangsmaterial nur 13% beträgt.

Hrn. Prof. Dr. Butenandt danken wir für die wohlwollende Förderung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit, Hrn. Prof. Dr. Mosebach für die kristallographischen Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche¹²⁾

α -[4-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure-äthylester (II): 2 g 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (I)⁵⁾ wurden in einer Mischung von 25 ccm thiophenfreiem Benzol und 25 ccm absol. Äther mit 3 g entfetteter Zinkwolle, 2.5 g α -Jod-propionsäure-äthylester und 0.07 g Jod im Wasserbad auf 65° erwärmt; dabei entfärbte sich die Lösung und wurde trübe. In Intervallen von 45 Min.

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 66, 909 [1944].

¹²⁾ Sämtliche Schmelzpunkte unkorrigiert.

wurden nun 5 mal je 2.5 g Zinkwolle und $1\frac{1}{2}$ Stdn. nach Beginn 2.5 g Jod-propionsäure-ester hinzugegeben. Die Mischung wurde insgesamt 4 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln erwärmt, dann wurde das gebildete Additionsprodukt durch Zugabe von etwas Methanol und Eisessig gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Nach dem Ansäuern wurden die Schichten getrennt, die wäBr. Lösung ausgeäthert und die vereinigten Äther- und Benzol-Lösungen mit verd. Natronlauge geschüttelt, bis die Schicht farblos blieb, schließlich mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand der Äther-Lösung kristallisierte beim Verreiben mit Äthanol und ergab 2.8 g α -[4-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure-äthylester (II), der aus Äthanol umkristallisiert wurde (92% d.Th.); Schmp. 85–86.5°.

$C_{18}H_{22}O_3$ (298.4) Ber. C 76.48 H 7.43 Gef. C 75.95 H 7.03

α -[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryliden-(4)]-propionsäure-äthylester (III). a) Wasserabspaltung durch Phosphoroxychlorid: Eine Lösung von 1 g Oxyester II in 10 ccm Benzol und 1 ccm trockenem Pyridin wurde mit 2.3 g Phosphoroxychlorid 30 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde in verd. Salzsäure gegossen, dann wurde ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde i. Hochvak. bei 0.001 Torr destilliert: Sdp._{0.001} 120°; Ausb. 0.9 g (97% d.Th.) Ester III.

b) Wasserabspaltung durch vorsichtige Destillation: 2.5 g Oxyester II wurden in einer Hochvakuum-Retorte 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad bei 12 Torr erhitzt und anschließend bei 0.001 Torr und einer Luftbadtemperatur von 120–125° destilliert. Als Destillat wurden 2.3 g eines blaßgelben Öles erhalten, das nicht kristallisierte; Ausb. 97.5% d.Th. Ester III.

Daß es sich bei diesem und dem vorhergehend beschriebenen Öl tatsächlich um den ungesättigten Ester III handelt, wurde durch die weiteren Umsetzungen bewiesen.

Spaltung des α -[4-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure-äthylesters (II) durch Erhitzen: 3 g Oxyester II wurden in einem Vakuumkölbchen bei 12 Torr rasch auf 150° erhitzt und 1 Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten war noch der Geruch von Propionsäure-äthylester wahrzunehmen, der Kolbeninhalt kristallisierte durch und ergab aus Äthanol 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (I) vom Schmp. 67–69°, dessen Identität durch Misch-Schmelzpunkt und Absorptionspektrum bewiesen wurde. Ausb. an Rohprodukt: 1.98 g (100% d.Th.).

α -[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure (IVb): 2.3 g ungesättigter Ester III wurden in 100 ccm Methanol gelöst mit 250 mg vorhydriertem Platinoxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. war die Wasserstoffaufnahme praktisch beendet: Verbr. 206 ccm Wasserstoff, ber. für 1 Mol. 206 ccm. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand (2.3 g eines gelblichen Öles, Absorptionspektrum s. Abbild. 1) wurde in 40 ccm Butanol (Sdp. 117°) mit 2.85 g Kaliumhydroxyd 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Wasser versetzt und zur Entfernung nicht umgesetzter Anteile mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die alkal.-wäBr. Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Der bräunliche, ölige Rückstand der äther. Lösung kristallisierte beim Verreiben mit Benzol und nach Umlösen aus Benzol wurden 1.94 g α -[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure (IVb) vom Schmp. 138.5 bis 140° erhalten (94% d.Th.).

$C_{17}H_{18}O_2$ (254.3) Ber. C 80.28 H 7.31 Gef. C 80.18 H 7.18

1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrene (V, A und B): Eine Lösung von 3.1 g roher α -[1.2.3.4-Tetrahydro-phenanthryl-(4)]-propionsäure (IVb) in 30 ccm absol. Benzol wurde mit 3.1 g Phosphorpentachlorid versetzt, bei 10° unter öfterem Umschütteln 3 Stdn. stehen gelassen, dann kurz erhitzt und auf 0° abgekühlt. Nun wurde die Reaktionsmischung unter starkem Schütteln mit einer Lösung von 7.1 g Zinntetrachlorid in 10 ccm Benzol versetzt und weitere 30 Min. unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Die Mischung wurde auf Eis-Salzsäure gegossen, mit etwas Äther versetzt und so lange geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte. Nach weiterem

Ausschütteln mit Äther wurden die vereinigten Äther-Benzol-Lösungen mit 5-proz. Salzsäure, Wasser, 5-proz. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der ölige bräunliche Rückstand wurde mit viel Benzin ausgekocht. Aus der Benzin-Lösung kristallisierte beim Abkühlen ein großer Teil des Reaktionsproduktes aus und wurde abfiltriert. Die Benzin-Mutterlauge wurde zur Reinigung an einer Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert. Ohne wesentliche Adsorption wurde eine gelbe Lösung erhalten, deren Rückstand kristallisierte. Gesamtausb. 2.8 g Gemisch der Ketone V (90% d.Th.).

Trennung der Ketone: Zur Trennung wurde das Keton-Gemisch in Essigester gelöst und der langsamen Kristallisation überlassen. Es kristallisierten derbe, gelbe Prismen und farblose Nadeln nebeneinander aus. Von den gelben Prismen wurden einige ausgelesen und zerrieben. Das übrige Kristallisat wurde durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, die Lösung mit dem Pulver der gelben Kristalle angeimpft. Zwischen 25 und 30° wuchsen große gelbe Prismen heran. Sobald sich dazwischen auch farblose Nadeln bildeten, wurden diese durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Wenn die gelben Prismen nicht mehr wuchsen, wurde das Kristallisat abgetrennt; es gab nach Umlösen aus Essigester das gelbe 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren (V B) in gelben Prismen vom Schmp. 140–142° (s. Tafel 1 und Abbild. 2 und 3).

$C_{17}H_{16}O$ (236.3) Ber. C 86.40 H 6.82 Gef. C 86.65 H 6.67

Oxim: 100 mg gelbes Keton V B in wenig Äthanol gelöst wurden mit einer äthanol. Lösung von Hydroxylaminacetat (aus 150 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 270 mg Natriumacetat) 4 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Nach weitgehendem Einengen der Lösung kristallisierte das Oxim des gelben Ketons V B in gelben, glänzenden Schuppen aus; nach Umlösen aus Äthanol Schmp. 240–242° (Zers.) (s. Tafel 1).

$C_{17}H_{17}ON$ (251.3) Ber. N 5.57 Gef. N 5.82

Die Essigester-Mutterlauge der fraktionierten Kristallisation wurde eingedampft, der Rückstand in Benzin gelöst und die Lösung an einer Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert; es wurde mit Benzin eluiert. Die erste farblose, blau fluoreszierende Fraktion des Eluats wurde abgetrennt (die nachfolgende gelbe Fraktion enthielt ein Gemisch der beiden isomeren Ketone). Der Rückstand der farblosen Fraktion ergab nach mehrfachem Umlösen aus Essigester das farblose 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren (V A) in matten, farblosen Nadeln vom Schmp. 141–142° (s. Tafel 1 und Abbild. 2 u. 3).

$C_{17}H_{16}O$ (236.3) Ber. C 86.40 H 6.82 Gef. C 86.37 H 7.01

Oxim: Die Darstellung des Oxims des farblosen Ketons V A erfolgte wie beim gelben Keton V B (s. o.). Aus Äthanol feine, farblose Kristalle vom Schmp. 241–242° (Zers.) (s. Tafel 1).

$C_{17}H_{17}ON$ (251.3) Ber. N 5.57 Gef. N 5.28

1-Oxy-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren vom Schmp. 188–189° (VIII A): 0.1 g Lithiumaluminiumhydrid wurden fein gepulvert und mit 100 ccm Äther in den Kolben eines Soxhlet-Extraktionsapparates gegeben, in dessen Hülse sich 1 g des farblosen Ketons V A befand. Beim Kochen wurde durch den Äther jeweils etwas von dem Keton gelöst, das so anteilweise beim Überlaufen zum Reduktionsmittel gebracht wurde. Nach 1 Stde. war die Reduktion beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis-Salzsäure versetzt, bis sich der Niederschlag gelöst hatte, dann ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet; ihr Rückstand ergab nach Umlösen aus Essigester 0.85 g VIII A in farblosen Nadeln (84% d.Th.).

$C_{17}H_{16}O$ (238.3) Ber. C 85.68 H 7.61 Gef. C 85.75 H 7.49

Versuch zur Darstellung eines Acetates: Die Acetylierung des Alkohols VIII A vom Schmp. 188–189° gelang weder mit Keten noch mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde ein bräunliches Reaktionsprodukt erhalten, das sehr zersetzlich war und wahrscheinlich ein Wasserabspaltungsprodukt darstellt.

Oxydation des Alkohols VIII A zum farblosen Keton V A: 125 mg Chromsäure wurden mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und in 30 ccm Eisessig gelöst; dazu

wurde eine Lösung von 500 mg des Alkohols VIII A vom Schmp. 188–189° in 30 ccm Eisessig gegeben. Nach 12stdg. Stehenlassen bei 20° wurde die Mischung mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ihr Rückstand lieferte nach einmaligem Umlösen aus Essigester das farblose Keton V A in Nadeln vom Schmp. 139–141°.

1-Oxy-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren vom Schmp. 172–174° (VIII B): 1 g des gelben Ketons V B wurde unter den gleichen Bedingungen wie beim farblosen Keton V A angegeben mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther reduziert. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester wurden 0.8 g VIII B in Nadeln erhalten (79% d.Th.).

$C_{17}H_{18}O$ (238.3) Ber. C 85.68 H 7.61 Gef. C 85.58 H 7.44

Misch-Schmp. der Alkohole VIII A und VIII B 158–172°.

Acetat: 500 mg Alkohol VIII B vom Schmp. 172–174° wurden in 1 ccm Pyridin und 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Nach 11stdg. Stehenlassen bei 20° wurde die Lösung in Wasser gegossen und mehrmals ausgeäthert. Der Rückstand der mit Wasser gewaschenen und getrockneten äther. Lösung ergab nach Umlösen aus Essigester das Acetat von VIII B in Nadeln vom Schmp. 150–152°.

$C_{17}H_{20}O_2$ (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 81.41 H 7.14

Die gleiche Verbindung wurde erhalten durch $\frac{1}{2}$ stdg. Einleiten von Keten in eine Lösung des Alkohols VIII B vom Schmp. 172–174° in Benzol und anschließendes Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum.

Verseifung des Acetates: 0.2 g Acetat vom Schmp. 150–152° wurden mit 1.4 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus dem Rückstand der äther. Lösung wurde nach Umlösen aus Essigester der Alkohol VIII B vom Schmp. 172–174° erhalten.

Oxydation des Alkohols VIII B zum gelben Keton V B: 500 mg des Alkohols VIII B vom Schmp. 172–174° wurden wie beim Alkohol VIII A vom Schmp. 188 bis 189° angegeben (s. o.) oxydiert. Nach Umlösen aus Essigester erhielt man das gelbe Keton V B in Prismen vom Schmp. 140–142°.

1-Methyl-pyren (XI) aus VIII über IX

Wasserabspaltung aus den 1-Oxy-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrenen (VIII A und B). a) aus Alkohol VIII A vom Schmp. 188–189°: 200 mg Alkohol VIII A vom Schmp. 188–189° wurden mit 0.5 g Phosphoroxylchlorid und $\frac{1}{2}$ ccm Pyridin in 10 ccm Benzol 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 30 Min. wurde die Reaktionslösung in verd. Salzsäure gegossen, noch einmal erhitzt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbliches Öl, das in Benzin aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Die Benzin-Fraktion wurde eingedampft. Ihr Rückstand wurde mit Aceton versetzt und auf -10° abgekühlt, wobei gelbliche Prismen kristallisierten, die nochmals bei -10° aus Aceton umkristallisiert wurden. Die Kristalle schmolzen dann bei 94–96° (40 mg = 22% d.Th.) und waren sehr empfindlich gegen Luft, Licht und Wärme, wobei sie sich braun färbten. Die Aufnahme des Absorptionsspektrums ergab, daß diese Kristalle bereits 30% 1-Methyl-pyren enthielten.

b) aus Alkohol VIII B vom Schmp. 172–174°: 250 mg Alkohol VIII B vom Schmp. 172–174° wurden wie vorstehend beschrieben dehydratisiert. Das dabei erhaltene Produkt war nicht zum Kristallisieren zu bringen, konnte aber aus seiner Aceton-Lösung durch starke Kühlung ausgefällt werden. Nach mehrfachem Ausfällen und Chromatographieren wurde eine Verbindung vom Schmp. 103–104° erhalten, die sich schnell zersetzte und verfärbte. Dem UV-Spektrum nach enthielt dieser Stoff bereits 40% 1-Methyl-pyren.

Dehydrierung der Wasserabspaltungsprodukte: Die bei der Wasserabspaltung aus den beiden Alkoholen VIII A und B entstandenen unreinen Kohlenwasserstoffe IX (zusammen 25 mg) wurden mit 10 mg 17-proz. Platin-Kohle 15 Min. auf 300° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzin ausgezogen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 20 mg 1-Methyl-pyren (XI) vom Schmp. 147–148° (s.u.).

1.2-Dimethyl-pyren (VII) aus V über VI

1.2-Dimethyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren (VI). a) aus dem farblosen 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren (VA): Zu einer Grignard-Lösung aus 3.25 g Methyljodid und 0.5 g Magnesium in 50 ccm Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 1 g des farblosen Ketons VA in 20 ccm Äther gegeben. Die Mischung wurde 24 Stdn. sich selbst überlassen, dann wurde die Additionsverbindung mit Eis-Salzsäure zersetzt und die Mischung ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde gewaschen und getrocknet, dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Benzin gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Reaktionsprodukt wurde bereits mit Benzin eluiert. Der Rückstand der Benzin-Lösung ergab nach Umlösen aus Aceton 0.7 g VI in Prismen vom Schmp. 111–113°, die licht-, luft- und wärmeempfindlich waren (70% d.Th.); Absorptionsspektrum s. Abbild. 4.

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.72 H 7.65

b) aus dem gelben 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren (VB): 1 g gelbes Keton VB wurde wie vorstehend beschrieben mit Methylmagnesiumjodid in Äther umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde ebenfalls 1.2-Dimethyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren (VI) vom Schmp. 111–113° erhalten.

1.2-Dimethyl-pyren (VII): 200 mg 1.2-Dimethyl-2a.3.4.5-tetrahydro-pyren (VI) wurden mit 100 mg 17-proz. Platin-Kohle unter Kohlendioxyd 30 Min. im Salpeterbad auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol ausgezogen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Es ergaben sich 145 mg 1.2-Dimethyl-pyren (VII) in blaßgelben Prismen vom Schmp. 210.5–211.5° (73.5% d.Th.). 50 mg dieses Kristallisates wurden an Aluminiumoxyd chromatographiert, doch ergab sich keine Änderung des Schmelzpunktes; Absorptionsspektrum s. Tafel 2 und Abbild. 5.

$C_{18}H_{14}$ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.12 Gef. C 93.95 H 6.12

Pikrat: 50 mg 1.2-Dimethyl-pyren wurden in Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 65 mg Pikrinsäure in Äthanol versetzt. Nach kurzem Erhitzen kristallisierte beim Abkühlen langsam das Pikrat des 1.2-Dimethyl-pyrens in dunkelroten Nadeln aus; es hatte nach Umlösen aus Äthanol den Schmp. 238–240°.

$C_{18}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$ (459.4) Ber. N 9.12 Gef. N 8.75

Trinitrobenzolat: 50 mg 1.2-Dimethyl-pyren wurden unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen mit Trinitrobenzol behandelt. Das in feinen, filzigen Nadeln kristallisierende Trinitrobenzolat des 1.2-Dimethyl-pyrens hatte keinen scharfen Schmelzpunkt; in der Nähe von 250° wurden unter dem Kofler-Mikroskop die Kristalle heller und sie verschwammen ineinander, wobei aber noch immer eine Struktur zu erkennen war. Bei weiterem Erhitzen auf 260° wurde die Schmelze klar.

$C_{18}H_{14} \cdot C_6H_3O_6N_3$ (443.4) Ber. N 9.50 Gef. N 9.14

1-Methyl-pyren (XI) aus V über X

2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrene (XA und B). 1.) Reduktion von VA und VB durch Hydrogenolyse der Mercaptole¹¹): a) des farblosen 1-Oxo-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrens (VA): 1 g farbloses Keton VA wurde in 10 ccm wasserfreiem Benzol gelöst, die Lösung mit 3.5 g wasserfreiem Natriumsulfat, 2 g wasserfreiem Zinkchlorid und 15 ccm Äthylmercaptan versetzt, die Mischung gut durchgeschüttelt, 20 Stdn. bei 5° und anschließend 4 Stdn. bei 20° gehalten. Dann wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, die wasserunlöslichen Anteile wurden abgetrennt und die wäßr. Lösung wurde mit 10-proz. Natronlauge gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in Benzin aufgenommen. Die Benzin-Lösung wurde durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert; es wurde mit Benzin-Benzol-Gemisch (1:1) nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl zurück, das nicht zur Kristalli-

sation gebracht werden konnte. Es wurde ohne weitere Reinigung in 50 ccm Dioxan gelöst, eine Suspension von Raney-Nickel-Katalysator (etwa 15 g trockenem Katalysator entsprechend) in 20 ccm Dioxan hinzugegeben und die Mischung 4 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß gekocht. Zur Prüfung, ob die Reaktion beendet war, wurde von Zeit zu Zeit eine kleine Probe entnommen und mit Salzsäure erhitzt. Da sich nach 4 Stdn. bei dieser Probe kein Mercaptan mehr entwickelte, wurde die Reaktion abgebrochen. Nach dem Erkalten wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und diese Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das blau fluoreszierende Eluat wurde eingedampft und der Rückstand mit Aceton verrieben. Es kristallisierten 0.6 g X A vom Schmp. 103–104° in farblosen Prismen, die aus Aceton umkristallisiert wurden (63% d.Th.).

$C_{17}H_{18}$ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 91.80 H 8.14

b) des gelben 1-Oro-2-methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyrens (V B): 1 g des gelben Ketons V B wurde, wie vorstehend für das farblose Keton V A beschrieben, reduziert. Es wurden 0.55 g 2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren vom Schmp. 111–112.5° (X B) erhalten (58% d.Th.). Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit dem Kohlenwasserstoff der gleichen Zusammensetzung und vom gleichen Schmp., der bei der Clemmensen-Reduktion des Keton-Gemisches V erhalten wurde (s. nachstehenden Versuch). Misch-Schmp. von X A und X B 88–96°.

2.) Clemmensen-Reduktion des Keton-Gemisches V: 1.5 g des Gemisches der Ketone V, wie es bei der Cyclisierungs-Reaktion anfällt, wurden mit 7 g amalgamierten Zink-Spänen, 40 ccm konz. Salzsäure, 5 ccm Toluol und 5 ccm Methanol 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 12 Stdn. und nach weiteren 6 Stdn. wurden je 20 ccm konz. Salzsäure und 5 g amalgamiertes Zink zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung vom Zink abgesehen und mehrfach mit Benzol ausgeschüttelt; das Zink wurde mit Äther gewaschen. Die vereinigten Benzol- und Äther-Lösungen wurden mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Benzin aufgenommen und diese Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Benzin-Eluat enthielt nur den Kohlenwasserstoff X B vom Schmp. 111–112.5° (aus Aceton); Ausb. 1 g (70% d.Th.), Absorptionsspektrum s. Abbild. 1. Der Kohlenwasserstoff ist sehr lichtempfindlich, färbt sich schnell braun und wird dann unlöslich in Benzin. Auch die Aluminiumoxydsäule färbt sich am Tageslicht oberflächlich braun.

$C_{17}H_{18}$ (222.3) Ber. C 91.84 H 8.16 Gef. C 91.60 H 8.39

Das Benzol-Eluat enthielt noch in kleiner Menge eine Verbindung, die nach dem Umlösen aus Aceton bei 231–232° schmolz und in feinen, farblosen Nadeln kristallisierte (9 mg = 0.65%). Auch diese Verbindung ist empfindlich gegen Luft und Licht. Ihr Spektrum zeigt Pyren-Struktur, ihre Konstitution ist noch unbestimmt.

1-Methyl-pyren (XI): a) aus 2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren vom Schmp. 111–112.5° (X B): 100 mg Kohlenwasserstoff X B wurden mit 50 mg 22-proz. Platin-Kohle unter Kohlendioxyd 30 Min. im Salpeterbad auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol ausgezogen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrfach aus Äthanol umgelöst. Es wurden 80 mg 1-Methyl-pyren (XI) in schwach gelblichen Kristallen vom Schmp. 147–148.5° (82% d.Th.) erhalten. Absorptionsspektrum s. Tafel 2 und Abbild. 5.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59 Gef. C 94.22 H 5.59

Pikrat: 30 mg 1-Methyl-pyren wurden in Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 40 mg Pikrinsäure in Äthanol versetzt. Nach kurzem Stehen kristallisierte das Pikrat des 1-Methyl-pyrens in roten Nadeln, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 226–227° schmolzen.

$C_{17}H_{12} \cdot C_6H_3O_7N_3$ (445.4) Ber. N 9.41 Gef. N 9.41

b) aus 2-Methyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-pyren vom Schmp. 103–104° (X A): 20 mg Kohlenwasserstoff X A wurden, wie vorstehend für X B beschrieben, dehydriert. Es entstand 1-Methyl-pyren vom Schmp. 147–148°.