

ELMAR PROFFT und RUDOLF BIELA

Zur Chemie des Pyrens, I

3-Alkoxy-pyrene und 3-Alkoxy-pyrenaldehyde

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie,
Leuna-Merseburg

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

Die homologe Reihe der 3-Alkoxy-pyrene wurde synthetisiert. Die fünf ersten Glieder dieser Reihe wurden nach VILSMEIER in 3-Alkoxy-pyrenaldehyde übergeführt, wobei Isomere entstanden. Diese wurden als 3-Alkoxy-pyren-aldehyde-(8) und 3-Alkoxy-pyren-aldehyde-(10) erkannt. Bei der Cannizzaro-Reaktion gaben beide Aldehydreihen 3-Alkoxy-pyrenylcarbinole und 3-Alkoxy-pyren-carbonsäuren.

Von den Mono-hydroxyverbindungen des Pyrens sind bislang das 1-, 3- und 4-Hydroxy-pyren von H. VOLLMANN und Mitarbb. beschrieben worden¹⁾. Das 3-Hydroxy-pyren ist von ihnen durch Darstellung des Methyläthers charakterisiert worden.

Im Rahmen unserer Arbeiten, die vom 3-Hydroxy-pyren ausgingen, synthetisierten wir die homologe Reihe der Alkyläther unter Einschluß einiger höherer Homologen. Von 3-Methoxy-pyren aufsteigend wurden die *n*- und *iso*-Verbindungen bis zum 3-Amyloxy-pyren, die weiteren *n*-Verbindungen bis zum *n*-Nonyloxy-pyren sowie das *n*-Dodecyl- und *n*-Hexadecyloxy-pyren dargestellt. Weiterhin gewannen wir 3-Allyloxy-pyren. Die Verätherung geschah mittels Alkylbromiden in Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat während längerer Reaktionszeiten (18 Stdn.). Sie verlief im allgemeinen in recht guten Ausbeuten. Lediglich vom 3-Isobutyloxy-pyren bildeten sich nach der üblichen Kochzeit nur geringe Mengen, während sehr viel Ausgangsprodukt zurückerhalten wurde.

Nach VILSMEIER ließen sich die 3-*n*-Alkoxy-pyrene, und zwar Methoxy-pyren bis 3-*n*-Amyloxy-pyren, in 3-Alkoxy-pyrenaldehyde überführen. Dabei entstanden jeweils zwei isomere Aldehyde.

Eine Trennung ließ sich in denjenigen Fällen am einfachsten durchführen, in welchen sich ein kristallines Anlagerungsprodukt des einen Aldehyds an den Dichlorphosphorsäurekomplex gebildet hatte, während das andere Isomere aus der Mutterlauge durch Wasserdampfdestillation isoliert wurde. Das kristalline Anlagerungsprodukt erwies sich nach Konstitutionsermittlung (s. u.) als das 3.10-Isomere. Waren die Bedingungen der Reaktionen derart, daß sich kein kristallines Produkt abschied, so wurden die Aldehyde als Gemisch erhalten, deren Trennung sich als recht schwierig erwies. Erst durch öftere Umkristallisation und wiederholte Chromatographie in Tetrachlorkohlenstoff an Aluminiumoxyd war sie durchführbar. Am schwierigsten

¹⁾ H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK, Liebigs Ann. Chem. **531**, 1 [1937].

verlief sie bei der Trennung der isomeren 3-Äthoxy-pyrenaldehyde, da die gebildeten isomeren Aldehyde in den Schmelzpunkten nur geringe Unterschiede (134.5–135.5 bzw. 136–136.5°) aufwiesen, wobei eine restlose Trennung wohl nicht erfolgte.

VOLLMANN und Mitarbb. haben in ihren umfangreichen, schönen Arbeiten über das Pyren feststellen können, daß bei der Substitution des Pyrens durch Substituenten 2. Ordnung genau die gleichen Wasserstoffatome ersetzt werden, wie durch Substituenten 1. Ordnung, eine für Pyren charakteristische Tatsache. Die beiden bei der Vilsmeier-Reaktion der 3-Alkoxy-pyrene auftretenden Aldehyde mußten demnach 3.8- und 3.10-Alkoxy-pyrenaldehyde sein. 3.8-Derivate sollten nach VOLLMANN und Mitarbb.¹⁾ den höheren Schmelzpunkt besitzen.

Zum Konstitutionsbeweis wurde versucht, die beiden isomeren 3-Methoxy-pyrenaldehyde in 3-Methoxy-hydroxypyrene überzuführen. Nach E. SPÄTH und Mitarbb.²⁾ vorgenommene Versuche in Äther mit Wasserstoffperoxyd führten nur zu schwarzen Zersetzungsprodukten, aus denen sich keine 3-Alkoxy-hydroxy-Verbindung isolieren ließ. Wir ließen daher mit Perameisensäure in Benzol während 6 Stdn. bei Raumtemperatur reagieren. Nach Aufarbeitung, die sehr vorsichtig unter Stickstoff vorgenommen werden muß, resultierte ein schwarzbraunes Pulver, das wiederholt mit Chlorbenzol ausgekocht wurde. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Produkt, das das rohe 3-Methoxy-hydroxy-pyren darstellte, wurde mit Dimethylsulfat methyliert. In dem einen Falle wurden schwach bräunliche Rhomben (aus Toluol) gewonnen, die auf dem Mikroschmelztisch bei 248–250° schmolzen, in der herkömmlichen Schmelzpunktsapparatur in Schwefelsäure bei 244.5–245.5°.

Dieser Schmelzpunkt deckt sich mit demjenigen des von uns nach VOLLMANN und Mitarbb. aus 3.8-Dihydroxy-pyren dargestellten 3.8-Dimethoxy-pyrens. Der Misch-Schmelzpunkt beider Substanzen ergab keine Depression. Es handelt sich dabei um den 3-Methoxy-pyrenaldehyd vom Schmp. 164°, mithin um 3-Methoxy-pyrenaldehyd-(8). Das auf die gleiche Art aus dem isomeren Aldehyd erhaltene Dimethoxy-pyren vom Schmp. 200–201° muß also das bislang noch nicht bekannte 3.10-Dimethoxy-pyren sein. Der zugrunde liegende Aldehyd vom Schmp. 141–142° ist demzufolge der 3-Methoxy-pyrenaldehyd-(10). Damit bestätigt sich auch in dieser Reihe, daß die 3.10-Verbindung einen niedrigeren Schmelzpunkt als die 3.8-Verbindung aufweist, woraus wir Rückschlüsse für die Konstitution der höheren Homologen zogen.

Zur Charakterisierung der isomeren Aldehyde wurden Derivate in Gestalt der *p*-Nitrophenylhydrazone, Oxime, eines Dinitrophenylhydrazons und Thiosemicarbazone dargestellt.

Merkwürdigerweise war von dem 3-*n*-Amyloxy-pyrenaldehyd-(8) kein *p*-Nitrophenylhydrazon zu erhalten, während der isomere Aldehyd glatt reagierte.

Es wurde weiterhin das Verhalten der 3-Alkoxy-pyrenaldehyde-(8) und der 3-Alkoxy-pyrenaldehyde-(10) bei der Cannizzaro-Reaktion studiert. Sie gelang nur bei Anwendung drastischer Arbeitsbedingungen, führte sodann jedoch glatt in etwa 60–65-proz. Ausbeuten zu 3-Alkoxy-pyrenylcarbinolen und 3-Alkoxy-pyren-carbonsäuren.

²⁾ E. SPÄTH, M. PAILER und G. GERGELY, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 935 [1940].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Gewinnung der 3-Alkoxy-pyrene wurde von technischem Pyren, das wir der Freundlichkeit der Leuna-Werke verdanken, ausgegangen. Später verwendeten wir auch Reinst-Pyren (Rütgerswerke).

Es wurde beobachtet, daß beim Ausgehen von Roh-Pyren keine besonderen Schwierigkeiten gegenüber Reinst-Pyren als Ausgangsmaterial entstehen. Die Ausbeuten lagen im großen und ganzen in der gleichen Größenordnung.

3-Alkoxy-pyrene: 0.05 Mol (10.9 g) *3-Hydroxy-pyren* wurden in der 10- bis 15fachen Menge Aceton gelöst und mit je 0.055 Mol *Alkylbromid* und Kaliumcarbonat 18 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Danach wurde filtriert, zur Trockne eingengt und überschüss. Hydroxypyren durch Behandlung mit Alkali entfernt. Der Rückstand wurde aus Äthanol oder Petroläther umkristallisiert. Dieselben Ergebnisse wurden auch bei Anwendung größerer Mengen (etwa 0.33 Mol) an 3-Hydroxy-pyren in den Fällen 3, 5 und 7 erhalten (vgl. Tab. 1).

Die Methoxy- und die Äthoxy-Verbindungen wurden auch durch Methylieren bzw. Äthylieren mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat auf übliche Weise gewonnen.

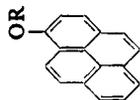
3-Methoxy-pyren ist bereits von VOLLMANN und Mitarbb.¹⁾ dargestellt worden. Sie fanden Schmp. 93°, während wir 88° beobachteten. Andererseits ist die Reinheit unserer Substanz durch gute Analysenwerte belegt.

3-Alkoxy-pyrenaldehyde: 54 g *N-Methylformanilid* wurden in 40 ccm *o*-Dichlorbenzol gelöst und mit 54 g frisch destilliertem *Phosphoroxchlorid* unter Rühren innerhalb von 30 Min. bei einer Temp. bis höchstens 25° versetzt. Danach wurde noch 1 Stde. nachgerührt und über Nacht stengelassen. In das weinrote Gemisch wurde sodann innerhalb von 15 Min. portionsweise $\frac{1}{5}$ Mol des jeweiligen *Alkoxy-pyrens* eingetragen, wobei Temperaturanstieg beobachtet wurde. Innerhalb von 2 Stdn. wurde die Temperatur langsam bis auf 80° gesteigert, 5–6 Stdn. dabei gehalten und innerhalb weiterer 6 Stdn. allmählich auf 95° erhöht. Dann wurden 50 ccm Benzol zugesetzt, bis zum Abkühlen auf 40° gerührt und über Nacht stengelassen. Die kristalline rote Komplexverbindung wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und anschließend mit kaltem Wasser zersetzt. Dabei schied sich ein gelbes Pulver ab, das reinen *3-Alkoxy-pyren-aldehyd-(10)* darstellt. Die benzol-dichlorbenzolhaltige Mutterlauge wurde mit dem Waschbenzol vereinigt und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein öliger bis kristalliner Rückstand verblieb. Er wurde mit Benzol extrahiert, die Lösung mit Kohle geschüttelt, filtriert und eingengt. Der Rückstand, aus Methanol (Äthanol) umkristallisiert, ergab den isomeren *3-Alkoxy-pyren-aldehyd-(8)*. Er war noch durch Ausgangsmaterial und kleine Mengen an 3.10-Aldehyd verunreinigt, so daß er daher wiederholt umkristallisiert werden mußte, zweckmäßig unter Einschaltung eines säulenchromatographischen Verfahrens. Reinausbeuten 45% d. Th. Die beiden isomeren Aldehyde lagen im Verhältnis ~1:1 vor.

Der 3-n-Amyloxy-pyren-aldehyd-(8) war sehr schwer rein zu erhalten. Es fiel bei Chromatographie eine krist. Substanz, Schmp. 96–97°, an. Wegen des zu niedrigen Schmelzpunktes gegenüber dem isomeren 3.10-Aldehyd konnte jedoch die Verbindung noch nicht einheitlich sein. Es stellte sich tatsächlich heraus, daß reiner 3-n-Amyloxy-pyren-aldehyd-(8) bei 144–145° schmilzt und die niedriger schmelzende Substanz trotz der engen Schmelzpunktsgrenzen ein Gemisch ist.

Die dargestellten Alkoxy-pyrenaldehyde (Tab. 2) fluoreszieren in organischen Lösungsmitteln hellgrün. Sie lösen sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Essigester und Äthanol.

Tab. I. 3-Alkoxy-pyrene

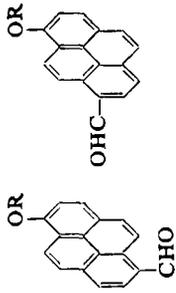


Nr.	Alkylrest (R)	Schmp. °C (unkorr.)	Physikal. Eigenschaften *)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
1	Äthyl-	72—73	bläßgelbe Nadeln (A)	C ₁₈ H ₁₄ O (246.3)	C 87.77 H 5.73	87.22 5.72
2	n-Propyl-	78—79	gelbgrüne Blättchen (Pä)	C ₁₉ H ₁₆ O (260.3)	C 87.66 H 6.19	87.55 6.05
3	i-Propyl-	63	hellgelbe Kristalle (A)	C ₁₉ H ₁₆ O (260.3)	C 87.66 H 6.19	87.11 6.20
4	n-Butyl-	87	gelbgrüne Blättchen (A)	C ₂₀ H ₁₈ O (274.3)	C 87.56 H 6.61	87.23 6.59
5	i-Butyl-	58—60	gelbe Kristalle (Pä)	C ₂₀ H ₁₈ O (274.3)	C 87.56 H 6.61	87.25 6.61
6	n-Amyl-	115.5	hellgelbe Nadeln (A)	C ₂₁ H ₂₀ O (288.4)	C 87.46 H 6.99	87.41 6.95
7	i-Amyl-	52	gelbe Kristalle (A)	C ₂₁ H ₂₀ O (288.4)	C 87.46 H 6.99	87.00 6.85
8	n-Hexyl-	108	gelbe Kristalle (A)	C ₂₂ H ₂₂ O (302.4)	C 87.37 H 7.33	87.32 7.13
9	n-Heptyl-	102	hellgelbe Blättchen (A)	C ₂₃ H ₂₄ O (316.4)	C 87.30 H 7.65	87.26 7.48
10	n-Octyl-	76	hellgelbe Nadeln (A)	C ₂₄ H ₂₆ O (330.5)	C 87.23 H 7.93	87.22 7.86
11	n-Nonyl-	72	bläßgrüne Kristalle (A)	C ₂₅ H ₂₈ O (344.5)	C 87.16 H 8.19	87.32 8.12
12	n-Dodecyl-	80	bläßgrüne Nadeln (A)	C ₂₈ H ₃₄ O (386.6)	C 86.99 H 8.87	86.94 8.85
13	n-Hexadecyl-	63	bläßgrüne Blättchen (A)	C ₃₂ H ₄₂ O (442.7)	C 86.82 H 9.56	86.56 9.36
14	Allyl-	43—44	gelbe Kristalle (A)	C ₁₉ H ₁₄ O (258.3)	C 88.34 H 5.46	87.40 5.51

Die Ausbeuten liegen im allgemeinen zwischen 70 und 90%, berücksichtigen aber nicht das aus den Ansätzen wieder zurückgewinnbare 3-Hydroxy-pyren. Bei den Iso-Verbindungen sind die Ausbeuten zum Teil erheblich geringer.

*) In den Tab. 1—4 werden für Kristallisationsmittel folgende Abkürzungen benutzt: A = Äthanol, B = Benzol, M = Methanol, Pä = Petroläther.

Tab. 2. 3-Alkoxy-pyrenaldehyde

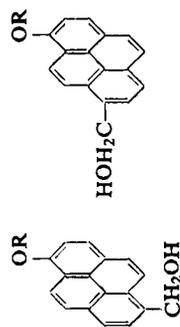


Nr.	Aldehyde	Schmp. °C	Physikal. Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Analyse Gef.
1	3-Methoxy-pyren-aldehyd-(10)	141 — 142	feine gelbe Nadeln (M/B)	C ₁₈ H ₁₂ O ₂ (260.3)	C 83.06 H 4.65	83.14 4.77
2	3-Methoxy-pyren-aldehyd-(8)	164	gelbes Pulver (M/B)	C ₁₈ H ₁₂ O ₂ (260.3)	C 83.06 H 4.65	83.12 4.60
3	3-Äthoxy-pyren-aldehyd-(10)	135.5 — 136.5	goldgelbe Nadeln (A)	C ₁₉ H ₁₄ O ₂ (274.3)	C 83.20 H 5.15	83.27 5.31
4	3-Äthoxy-pyren-aldehyd-(8)	134.5 — 135.5	gelbräunliche Nadeln (A)	C ₁₉ H ₁₄ O ₂ (274.3)	C 83.20 H 5.15	82.80 5.20
5	3-n-Propyloxy-pyren-aldehyd-(10)	95 — 96	gelbe Nadeln (A)	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ (288.3)	C 83.31 H 5.59	83.00 5.65
6	3-n-Propyloxy-pyren-aldehyd-(8)	136.5	dunkelgelbe Nadeln (A)	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ (288.3)	C 83.31 H 5.59	83.30 5.79
7	3-n-Butyloxy-pyren-aldehyd-(10)	91	dunkelgelbe Krist. (Essigester/A)	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ (302.4)	C 83.42 H 6.00	83.52 6.06
8	3-n-Butyloxy-pyren-aldehyd-(8)	121 — 122	hellgelbe Nadeln (A/Aceton)	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ (302.4)	C 83.42 H 6.00	83.34 6.05
9	3-n-Amyloxy-pyren-aldehyd-(10)	107 — 108	dunkelgelbe Kristalle (A)	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ (316.4)	C 83.51 H 6.37	83.48 6.65
10	3-n-Amyloxy-pyren-aldehyd-(8)	144 — 145	dunkelgelbe Kristalle (B)	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ (316.4)	C 83.51 H 6.37	83.12 6.41

Tab. 3. Derivate der 3-Alkoxy-pyrenaldehyde

Nr.	Derivat	Schmp. °C	Physikal. Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Analyse Gef.
<i>p</i> -Nitrophenylhydrazon:						
1	3-Methoxy-pyren-aldehyd-(8)	268—270	dunkelrotes Pulver	$C_{24}H_{17}N_3O_3$ (395.4)	N 10.63	10.53
2	3-Methoxy-pyren-aldehyd-(10)	224—226	dunkelrote feine Nadeln	$C_{24}H_{17}N_3O_3$ (395.4)	N 10.63	10.56
3	3-Äthoxy-pyren-aldehyd-(8)	248—250	tiefrote feine Nadeln (Toluol)	$C_{25}H_{19}N_3O_3$ (409.4)	N 10.26	10.05
4	3-Äthoxy-pyren-aldehyd-(10)	230—231	tiefrotes Pulver (A/B)	$C_{25}H_{19}N_3O_3$ (409.4)	N 10.26	10.21
5	3-n-Butyloxy-pyren-aldehyd-(8)	227—228	schwarzbr. feine Nadeln (A)	$C_{27}H_{23}N_3O_3$ (437.5)	N 9.61	9.48
6	3-n-Butyloxy-pyren-aldehyd-(10)	240—241	tiefrote sehr feine Nadeln (A)	$C_{27}H_{23}N_3O_3$ (437.5)	N 9.61	9.32
7	3-n-Amyloxy-pyren-aldehyd-(10)	234	hellrotbraune Nadeln	$C_{29}H_{25}N_3O_3$ (451.5)	N 9.31	9.62
<i>Oxime</i> :						
8	3-n-Propyloxy-pyren-aldehyd-(8)	170	gelbgrüne Kristalle (A/B)	$C_{20}H_{17}NO_2$ (303.3)	N 4.62	4.62
9	3-n-Propyloxy-pyren-aldehyd-(10)	162	gelbgrünliche Blättchen (A)	$C_{20}H_{17}NO_2$ (303.3)	N 4.62	4.55
<i>2.4-Dinitrophenylhydrazon</i> :						
10	des 3-n-Propyloxy-pyren-aldehyds-(10)	290—292	roströtes Pulver	$C_{26}H_{20}N_4O_5$ (468.5)	N 11.96	12.10
<i>Thiosemicarbazone</i> :						
11	3-n-Propyloxy-pyren-aldehyd-(8)	246—247	gelbe feine Nadeln (B)	$C_{21}H_{19}N_3OS$ (361.4)	S 8.87	9.58
12	3-n-Propyloxy-pyren-aldehyd-(10)	228	dunkelgelbes Pulver (B)	$C_{21}H_{19}N_3OS$ (361.4)	S 8.87	9.00

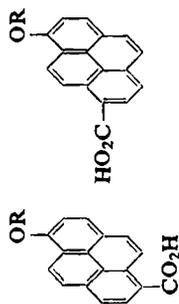
Tab. 4. 3-Alkoxy-pyrenylcarbinole



Nr.	3-Alkoxy-pyrenylcarbinole	Schmp. °C	Physikal. Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
1	3-Methoxy-pyren-carbinol-(10)	138	dunkelgelbe Nadeln (A)	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ (262.3)	C 82.42 82.12 H 5.38 5.45
2	3-Methoxy-pyren-carbinol-(8)	140 — 142	dunkelgelbe, kleine Kristalle (Aceton)	C ₁₈ H ₁₄ O ₂ (262.3)	C 82.42 82.53 H 5.38 5.22
3	3-Äthoxy-pyren-carbinol-(10)	119 — 120	gelbes Pulver (M)	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (276.3)	C 82.58 82.00 H 5.84 6.05
4	3-Äthoxy-pyren-carbinol-(8)	143	gelbbraunliches Pulver (M)	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (276.3)	C 82.58 82.47 H 5.84 5.84
5	3-n-Propyloxy-pyren-carbinol-(10)	112 — 112.5	gelbe verfilz. Nadeln (Äther)	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ (290.3)	C 82.73 83.14 H 6.25 6.63
6	3-n-Propyloxy-pyren-carbinol-(8)	117 — 118	hellgelbgrünl. Plättchen (A)	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ (290.3)	C 82.73 82.64 H 6.25 6.15
7	3-n-Butyloxy-pyren-carbinol-(10)	145 — 145.5	hellgelbe feine Nadeln (A)	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ (304.4)	C 82.86 82.04 H 6.62 6.58
8	3-n-Butyloxy-pyren-carbinol-(8)	117 — 118	hellgelbes Pulver (A)	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ (304.4)	C 82.86 82.34 H 6.62 6.36
9	3-n-Amyloxy-pyren-carbinol-(10)	144	gelbes Pulver (A)	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ (318.4)	C 82.98 83.08 H 6.96 7.16

Die Carbinole werden als gelblich bis gelbbraunlich gefärbte Nadeln erhalten, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen.

Tab. 5. 3-Alkoxy-pyren-carbonsäuren



Nr.	3-Alkoxy-pyren-carbonsäure	Schmp. °C	Physikal. Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
1	3-Methoxy-pyren-carbonsäure-(10)	272—275	gelbgrünl. Pulver	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ (276.3)	C 78.25 78.06 H 4.38 4.40
2	3-Methoxy-pyren-carbonsäure-(8)	298—300	gelbes Pulver	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ (276.3)	C 78.25 78.34 H 4.38 4.38
3	3-Äthoxy-pyren-carbonsäure-(10)	264—266	gelbes Pulver	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ (290.3)	C 78.60 79.11 H 4.85 5.01
4	3-Äthoxy-pyren-carbonsäure-(8)	246—248	hellgelbes Pulver	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ (290.3)	C 78.60 78.58 H 4.85 5.08
5	3-n-Propyloxy-pyren-carbonsäure-(10)	230	gelbb. Pulver	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304.3)	C 78.93 78.57 H 5.30 5.24
6	3-n-Propyloxy-pyren-carbonsäure-(8)	> 265	gelbes Pulver	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304.3)	C 78.93 79.09 H 5.30 6.15
7	3-n-Butyloxy-pyren-carbonsäure-(10)	230—232	gelbgrünl. Pulver	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ (318.4)	C 79.22 79.01 H 5.70 5.72
8	3-n-Butyloxy-pyren-carbonsäure-(8)	250	hellgelbgrünl. Pulver	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ (318.4)	C 79.22 78.99 H 5.70 5.76
9	3-n-Amyloxy-pyren-carbonsäure-(10)	226	gelbb. Pulver	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.4)	C 79.49 79.53 H 6.06 6.15

Die Carbonsäuren sind gelbliche bis bräunliche, pulverige Substanzen, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Titration der Carboxylgruppe bei Anwendung der üblichen Indikatoren ist schlecht durchführbar, da sich der Umschlagspunkt wegen starker blauer Fluoreszenz schwer erkennen läßt.

In Tab. 3 sind Derivate zur Charakterisierung dieser Aldehyde aufgeführt.

Cannizzaro-Reaktion der Alkoxy-pyrenaldehyde: Der jeweilige Aldehyd wurde mit einem großen Überschuß 60-proz. Kalilauge bis zu mehreren Stunden über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung fielen Carbinol und Carbonsäure an. Aus 3 g Ausgangssubstanz wurden etwa je 1 g dieser Verbindungen isoliert. Die Tab. 4 und 5 geben einen Überblick über die synthetisierten 3-Alkoxy-pyrenylcarbinole und 3-Alkoxy-pyren-carbonsäuren.

DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und LEO KLASINC

Über die Photochemie des Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigos, II¹⁾

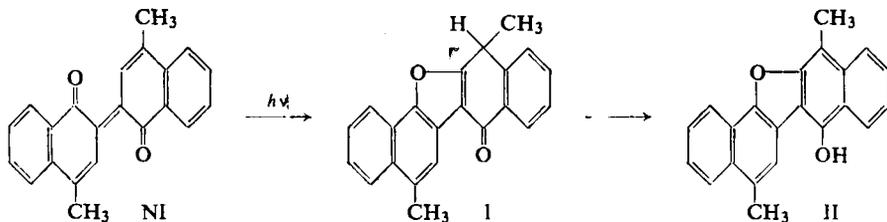
Die Quantenausbeuten der Lichtumlagerung

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

(Eingegangen am 23. Februar 1961)

Die Quantenausbeuten der photochemischen Umlagerung von Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (NI) in die Ketoform (I) des 7-Hydroxy-5.12-dimethyldinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furans (II) sind in hydroxyfreien Lösungsmitteln von der Lichtintensität, der Konzentration des NI und vom Lösungsmittel unabhängig. Dies stützt die Annahme einer intramolekularen Lichtumlagerung. — In hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wird durch eine Dunkelreaktion von II mit NI eine Erhöhung der Quantenausbeute im Laufe der Bestrahlung vorgetäuscht; das Produkt ist noch ungeklärt.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ konnte gezeigt werden, daß Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigo (NI) unter Lichteinwirkung in I übergeht, welches sich in einer anschließenden Dunkelreaktion zum 7-Hydroxy-5.12-dimethyldinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan (II) enolisiert:



Eine nähere Untersuchung der Lichtreaktion interessierte aus zwei Gründen. Erstens sollte experimentelles Material über das chemische Verhalten elektronisch angeregter Zustände gesammelt werden, zweitens erschien diese Lichtreaktion bemerkenswert, weil der Übergang von NI zum Keton I aus zwei Schritten besteht, dem Ringschluß des Keto-Sauerstoffs zum Furan und der Wanderung des Wasserstoffs aus der 3-Stellung an das benachbarte C-Atom.

¹⁾ I. Mitteil.: D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Chem. Ber. 93, 2880 [1960].