

Zur Kenntnis des Pyrens. II¹⁾

Über die Reaktivität des 3- β -Chloräthylpyrenylketons

VON ELMAR PROFFT UND IRENE DÖHLER

Inhaltsübersicht

In einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion wurde 3- β -Chloräthylpyrenylketon dargestellt. Die Bedingungen für die Entstehung des Pyrenyl-(3)-vinylketons wurden untersucht. Zum Studium der Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe am Pyren β -ständigen Halogens wurden Umsetzungen zum Nitril, Mercaptan, zu den Äthern, Thioäthern, Estern und tert. Aminen durchgeführt. Das 3- β -Cyanoäthylpyrenylketon wurde zur β -Pyrenoyl-(3)-propionsäure verseift und damit die 3-Stellung der β -Chlorpropionyl-Gruppe am Pyren bewiesen.

Die Umsetzung von β -Chlorpropionylchlorid mit Pyren nach FRIEDEL-CRAFTS verläuft in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid als Katalysator unterschiedlich. Im Verlauf der Reaktion bildet sich unter kräftiger HCl-Entwicklung in allen Fällen ein dunkelroter Anlagerungskomplex. Nach Zersetzung mit Eis entsteht indessen einmal ein dunkelbraunes Öl, das nach Abdestillieren des Nitrobenzols mit Wasserdampf zu einem zähen Harz erstarrt, aus dem nur wenig und zudem stark verunreinigtes 3- β -Chloräthylpyrenylketon isoliert werden kann. Im anderen Fall kristallisiert das Chlorketon bereits beim Ausrühren des Anlagerungskomplexes auf Eis teilweise aus und läßt sich mühelos aus dem Nitrobenzol isolieren. Dieses Verhalten ließ sich auf den Eisen(III)-chlorid-Gehalt des verwendeten Aluminiumchlorids zurückführen. Eisenfreies Aluminiumchlorid ergibt das 3- β -Chloräthylpyrenylketon bei Verwendung von Pyren reinst (Rütgers Werke AG., Castrop-Rauxel) in über 90proz. Ausbeute. Dasselbe Chlorid, versetzt mit 1% Eisen(III)-chlorid, führt zu einem Reaktionsprodukt, das, ein gelbes Pulver, nicht mehr aus Chloroform und Alkohol auskristallisiert. Wird das eisenfreie Chlorid mit der gleichen Menge an Eisen(III)-chlorid sublimiert und das Sublimat als Katalysator verwendet, so wird ein braunes Öl als Umsetzungsprodukt erhalten, neben wenig Festsubstanz. Bei Verwendung von nur

¹⁾ Vgl. E. PROFFT u. R. BIELA, Chem. Ber. **94**, 2374 (1961).

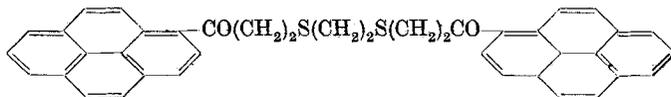
Eisen(III)-chlorid als Katalysator entsteht nur ein braunes Öl, keine feste Verbindung. Eisengehalt im Aluminiumchlorid stört also den gewünschten Reaktionsverlauf. Es ist die hauptsächlichste Ursache für die erhaltenen Verharzungsprodukte.

Der Ersatz des β -ständigen Cl-atoms durch Cyan gelingt mit Kaliumcyanid glatt. Das erhaltene Nitril läßt sich mit methanolischer Kalilauge in 3-pyrenoylpropionsaures Kalium überführen. Seine Verseifung ist wegen der schlechten Löslichkeit des Nitrils in ~ 50 proz. H_2SO_4 langwierig und führt bei Anwendung von Wärme zur Verkohlung. 80proz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe nur unter Zersetzung.

Umsetzungen des Ketons mit Natriumalkoholaten und -phenolaten führen auch beim Arbeiten unter milderer Bedingungen und selbst in der Kälte lediglich zur Bildung von Pyrenyl-(3)-vinylketon. Diese Substanz polymerisiert sich in alkalischem Medium leicht, so daß die erhaltenen feinen oder grobkörnigen gelben Pulver bereits Polymere darstellen. Auch Arbeiten mit der dem Chlorketon äquivalenten Menge Natronlauge und einem Überschuß an Phenol in Dioxan, also in homogener Lösung, führte nicht zum Erfolg. Selbst bei längerem Erhitzen trat keine Reaktion ein. Auch mit dem stärker sauren p-Chlorphenol wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten. Ein Versuch, das Chlorketon mit p-Chlorphenol in alkoholischer Lösung reagieren zu lassen, ergab die Vinylverbindung.

Pyrenyl-(3)-vinylketon entsteht selbst dann, wenn die stärker sauer reagierenden Mercaptane als Mercaptide in Alkohol mit dem Chlorketon umgesetzt werden. Dagegen gelingt die Umsetzung in Dioxan-Wasser mit einem Überschuß an Mercaptoverbindung.

Umsetzungen zu Pyrenyl-(3)-äthylmercaptoverbindungen der aromatischen Reihe wurden mit Thiophenol, o- und p-Thiokresol, p-Chlor- und Pentachlor-thiophenol durchgeführt. Sie verlaufen unter Erzielung fast quantitativer Ausbeuten. Die Thioäther des Benzylmercaptans und der Thioglykolsäure kristallisieren ebenso gut wie die aromatischen Thioäther, es werden indessen geringere Ausbeuten erreicht. — Bemerkenswert rasch reagiert das Chlorketon mit Dithioäthylenglykol, wobei sich in sehr guter Ausbeute 1,2-Di-[ω -mercaptopropio-pyrenon-(3)]-äthan bildet:

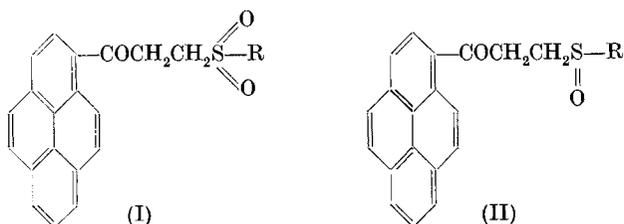


Bei den aliphatischen Thioäthern, die in der homologen Reihe von der Butylverbindung aufsteigend bis zur Octylverbindung einschließlich

der Isoverbindungen synthetisiert wurden, sind die Ausbeuten geringer als bei den aromatischen Thioäthern. Besonders ungünstig ist das durch hartnäckiges Anhaften von Dioxan verursachte Kristallisationsvermögen für die Reindarstellung solcher Substanzen. Das Dioxan läßt sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nur unvollständig entfernen, da die Thioäther sich beim Abdestillieren des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur zersetzen und ein dunkelbraunes Öl zurücklassen.

Die gleiche Erscheinung zeigen auch die Ester und Amine. Deshalb ist es von Vorteil, letzte Reste des Reaktionsmediums oder der überschüssigen Reaktionskomponente durch längeres Stehenlassen im Vakuumexsikkator zu beseitigen, wobei allmählich ein Kristallbrei entsteht; lediglich der Octylthioäther wurde auf diese Weise vollständig fest.

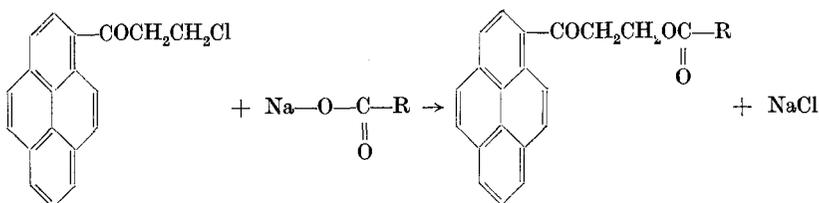
Die rohen aliphatischen Thioäther wurden in Eisessig und Aceton mit Perhydrol zu Sulfonen (I), in einem Falle zu dem Sulfoxyd (II) oxydiert:



Bei der Oxydation des Pyrenoyl-(3)-äthyl-octylthioäthers fiel schon nach kurzer Reaktionszeit ein gelbes kristallines Produkt, das Sulfoxyd, aus, das nach längerem Stehen mit überschüssigem Perhydrol in das Sulfon überging. Verharzung läßt sich vermeiden, wenn die Oxydation stufenweise in der Kälte über das Sulfoxyd zum Sulfon geführt wird. Die Reaktionszeit muß dabei auf das Mehrfache erhöht werden. Die Sulfone sind schwach gelbliche aus Butanol in Form von Nadeln kristallisierende Substanzen.

Die Darstellung des freien β -Mercaptoäthylpyrenyl-(3)-ketons über das Isothiuroniumsalz und Dithiourethan sowie durch Umsetzen mit alkoholischer Kaliumhydrogensulfidlösung gelang nicht. Mit Thioharnstoff und Dithiocarbamat bildet das Chlorketon ein in Alkohol unlösliches Produkt, das in beiden Fällen nicht einheitlich ist. Beim Zersetzen mit wäßriger Lauge schieden sich gelbe Öle ab, die sich nicht zur Kristallisation bringen ließen. Sie enthalten noch Halogen und keinen Schwefel. Beim Stehen an der Luft und beim Behandeln mit Lösungsmitteln verharzen sie.

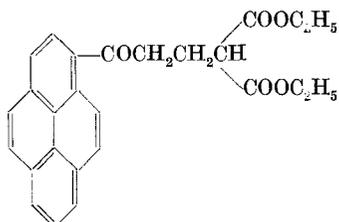
Umsetzungen des 3- β -Chloräthylpyrenylketons zu β -Pyrenoyl-(3)-äthylkarbonsäureestern:



Die Ergebnisse der Darstellung der Ester belegen das oben Gesagte über die Reaktivität des Halogens am 3- β -Chloräthylpyrenylketon mit Hydroxylgruppen verschieden sauren Charakters. Das Chlorketon reagiert mit dem Kaliumsalz der Thioessigsäure in Alkohol glatt zu dem Thioessigsäureester des Pyrenoyl-(3)-äthanol. Die Ausbeute bei dem auf gleiche Weise dargestellten Essigester sank beträchtlich gegenüber der fast quantitativen Ausbeute bei dem Thioester ab und ergab vom Propionsäureester zum Buttersäureester des Pyrenoyl-(3)-äthanol weiter stark sinkende Werte.

Mehrfacher Überschuß an Säure verbesserte die Ausbeuten nicht. Wurde dagegen statt Alkohol Dioxan, besser die jeweils für die Veresterung angewendete Säure selbst als Lösungsmittel eingesetzt, so reagierte das Chlorketon fast quantitativ unter Bildung des Esters. Behandlung mit wäßrigem Alkali und Einwirkung von Natrium auf die Ester in Alkohol nach BOUVEAULT-BLANC führten erwartungsgemäß zur Vinylverbindung.

Steht eine Lösung des Chlorketons in Malonsäurediäthylester, der etwa dem Keton äquivalente Mengen Natrium enthält, mehrere Stunden oder wird auf dem Wasserbad erwärmt, so entsteht der β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-malonsäurediäthylester:



Er ähnelt in Kristallform und Farbe den oben beschriebenen Estern.

In der gleichen Weise wie mit Natriummalonester reagiert das Chlorketon mit Natracetessigester. Der β -Pyrenoyl-(3)-äthylacetessigsäure-äthylester ist bei Zimmertemperatur zähflüssig.

Das monomere Pyrenyl-(3)-vinylketon kann nach der Methode von PROFFT und Mitarb.²⁾ aus 3- β -Chloräthylpyrenylketon durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat dargestellt werden. Es stellt ein gelbes, zähes Öl dar, das sich destillativ nicht reinigen läßt. Es polymerisiert auch bei längerem Erhitzen in einem Lösungsmittel zu harten Pulvern. Die Acetatlösung ist in diesem Falle aber nicht genügend basisch, um das Chlorketon vollständig in die Vinylverbindung überzuführen.

Deshalb wurde die Methode wie folgt geändert: Eisessig wurde mit Kaliumhydroxyd nach und nach versetzt, bis der entstehende Brei einen geringen Überschuß an Alkali enthielt. Es wurde mit Methanol aufgenommen, zu der alkoholischen Lösung des Chlorketons gesetzt und die Mischung kurz erwärmt. Sie verhielt sich dann wie eine alkoholische Lösung der Vinylverbindung und lieferte beim Abdampfen des Lösungsmittels ein zähes Öl, das bei höherem Erhitzen unter Polymerisation hart und unlöslich wurde.

Die alkoholische Lösung der Vinylverbindung wurde zur Darstellung von tertiären Aminen mit Piperidin, mit verschiedenen seiner Abkömmlinge und mit sekundären Aminen der homologen Reihe, von Dimethylamin aufsteigend bis Dibutylamin einschließlich der Isoverbindung, umgesetzt.

Die Reaktionen vollzogen sich heftig. Bei den einzelnen Aminen sind fast keine Unterschiede zu bemerken. Die Amine wurden als Hydrochloride isoliert, da die freien Basen, mit Ausnahme der Umsetzungsprodukte mit γ -Pipicolin, Dimethylamin und Diisobutylamin, Öle sind.

Die Hydrochloride kristallisieren gut, sind wasserlöslich, nicht hygroskopisch und gelb gefärbt.

Das β -(2,6-Dimethylpiperidino)-äthylpyrenyl-(3)-keton-hydrochlorid ist nur schwer zur Kristallisation zu bringen und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Der Grund dafür liegt offensichtlich in der Möglichkeit der Bildung optischer Isomerer.

Die β -Aminoäthyl-pyrenyl-(3)-keton-hydrochloride des Piperidins, γ -Pipicolins, 4-Äthylpiperidins, 4-n-Propylpiperidins und des 2,6-Dimethylpiperidins sind von bitterem Geschmack. Sie zeigen im Zungen-test keine oberflächenanästhetische Wirkung.

Beschreibung der Versuche

3- β -Chloräthyl-pyrenylketon

Zu der Lösung von 40 g Pyren (reinst) und 42 g β -Chlorpropionylchlorid (Überschuß) in 200 ml Nitrobenzol wurden bei 18–23° 40 g eisenfreies Aluminiumchlorid portionsweise gesetzt, wonach noch 45 Minuten gerührt wurde. Sodann wurde unter Rühren auf

²⁾ E. PROFFT, F. RUNGE u. A. JUMAR, J. prakt. Chem. [4] 2, 57 (1955).

Eis gegeben, wobei 3- β -Chloräthyl-pyrenylketon teilweise auskristallisierte. Nach Absaugen konnte durch Einfrieren des Filtrates mit Eis-Kochsalz-Mischung und anschließendes rasches scharfes Absaugen ein Teil des noch gelösten Chlorketons gewonnen werden. Aus dem auf diese Weise zweimal behandelten Filtrat wurde schließlich das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Der beim Abkühlen festgewordene Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und zur Entfernung der Harzanteile in der Wärme mit Aluminiumoxyd behandelt.

Ausbeute: 52,5 g (91%). Gelbe Nadeln, Fp. 116° (Chloroform).

$C_{19}H_{13}ClO$ (292,5) C ber.: 77,95; gef.: 77,66;

H ber.: 4,48; gef.: 4,49.

Das 3- β -Chloräthyl-pyrenylketon ist in der Wärme in Butanol und Dioxan löslich, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther und Petroläther.

Wird das rohe Chlorketon oder die nur einmal umkristallisierte Substanz im Vakuum aufbewahrt, so tritt schon nach wenigen Stunden unter Halogenabgabe Zerfall der Substanz ein, wobei ein grünlichgraues Produkt entsteht. Der Zerfall schreitet rasch fort und ist in wenigen Tagen vollständig. Das Zersetzungsprodukt läßt sich durch Umkristallisieren nicht von dem Chlorketon trennen und verhindert in größeren Mengen die Kristallisation des Chlorketons. Bei der Aufarbeitung der Chloroform-Mutterlauge tritt die gleiche Erscheinung auf.

3- β -Cyanoäthyl-pyrenylketon

Die Lösung von 1,46 g 3- β -Chloräthyl-pyrenylketon in 25 ml Butanol + 30 ml Alkohol wurde mit einer Lösung von 0,35 g Kaliumcyanid, das in wenig heißem Wasser aufgenommen worden war, in 10 ml Alkohol versetzt. Dabei fiel bereits Kaliumchlorid aus. Nach 20 Minuten Erwärmen am Rückflußkühler und nachfolgender Abkühlung wurde mit Wasser ausgefällt und abgesaugt. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung konnte durch Ausschütteln mit Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren der Lösungsmittel eine weitere kleine Menge Nitril gewonnen werden.

Ausbeute: nahezu quantitativ.

$C_{20}H_{13}NO$ (282,3) Gelbe Nadeln, Fp. 135–136° (Chloroform),

N ber.: 4,94; gef.: 4,83.

Zur Überführung in die β -Pyrenoyl-(3)-propionsäure wurde 1,0 g Nitril in 30 ml 9proz. methanolischer Kalilauge suspendiert und unter Rühren eineinhalb Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktionsmischung färbte sich rot und wurde gegen Ende der Reaktion schwarz. Das Methanol wurde abdestilliert und der feste Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und aus dem Filtrat mit Essigsäure die Pyrenoyl-(3)-propionsäure ausgefällt. Sie wurde über das Salz gereinigt. Ausbeute: 42%. Fp. 181 bis 182°. (Mischschmelzpunkt mit der nach WINTERSTEIN und Mitarbeitern³⁾ dargestellten β -Pyrenoyl-(3)-propionsäure: 181°.)

Pyrenyl-(3)-vinylketon

2,93 g (0,01 Mol) Chlorketon wurden in 50 ml warmem Butanol gelöst, worauf die erkaltete Lösung mit einer Lösung von 0,56 g Kaliumhydroxyd in wenig Äthanol versetzt wurde. Es fiel das bereits polymerisierte Vinylketon aus, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute: \sim quantitativ. Gelbes Kristallpulver, Erweichungspunkt 166–170° (Dioxan/Petroläther).

³⁾ A. WINTERSTEIN, H. VETTER u. K. SCHÖN, Chem. Ber. 68, 1079 (1935).

(C₁₉H₁₂O)_n (256,3)_n C ber.: 89,04; gef.: 88,71;
H ber. 4,72; gef. 4,91.

Das Monomere ist ein gelbes, zähes Öl, das sich nicht destillativ reinigen läßt. Darstellung siehe später.

β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-thioäther

a) Aromatische Thioäther, Thioäther des Benzylmercaptans, der Thioglykolsäure und des Dithioäthylenglykols

Beispiel: β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-p-kresylthioäther.

Die Lösung von 1,46 g 3- β -Chloräthylpyrenylketon in 30 ml Dioxan wurde mit 0,28 g KOH und 0,68 g p-Thiokresol — in wenig Wasser + Dioxan gelöst — versetzt und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dabei trennte sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten. Beim Abkühlen kristallisierte aus der wäßrigen Schicht KCl aus. Der β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-kresylthioäther wurde mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und daraus mit 2 n-Kalilauge der Überschuß an p-Thiokresol in der Wärme gelöst. Anschließend wurde mit Wasser und Methanol nachgewaschen. Ausbeute: 1,7 g (89,5%). Gelbe Blättchen, Fp. 108–109° (A.).

C₂₆H₂₀OS (380,5) S ber.: 8,43; gef.: 8,68.

In gleicher Weise wurden die in Tab. 1 aufgeführten Thioäther dargestellt.

Der β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-phenylthioäther schied sich beim Ausfällen aus der Reaktionslösung als gelbes Öl ab. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel abdestilliert, das Dioxan und der Überschuß an Thiophenol im Vakuum. Der Rückstand wurde aus Butanol umkristallisiert.

b) Aliphatische Thioäther

Beispiel: β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-hexylthioäther.

In die Lösung von 2,93 g Chlorketon wurden 1,25 g Hexylmercaptan und 0,56 g KOH — in wenig Wasser und Dioxan gelöst — eingetragen, und das Reaktionsgemisch wurde 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt und wie zuvor aufgearbeitet. Die letzten Reste Dioxan wurden durch Stehen im Vakuumexsikkator entfernt. Es bildete sich in 68proz. Ausbeute ein Kristallbrei, der ohne weitere Reinigung zur Oxydation zum Sulfon eingesetzt wurde.

2,55 g β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-hexylthioäther wurden in 20 ml Aceton und 20 ml Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit der doppelten Menge Perhydrol versetzt. Dabei färbte sich das Gemisch dunkelbraun. Nach 20 Minuten wurde abkühlen gelassen, wobei eine braune Substanz zusammen mit dunklem Harz ausfiel. Der kristalline Anteil wurde scharf abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Ausbeute: 1,2 g (29,6% d. Th., bezogen auf das Chlorketon).

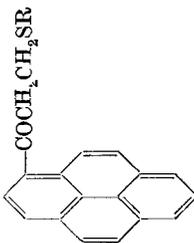
Gelbliche Nadeln, Fp. 120° (A.)

C₂₅H₂₆O₃S (406,5) C ber.: 73,86; gef.: 73,87;
H ber.: 6,45; gef.: 6,38.

Weitere nach der gleichen Methode dargestellten Sulfone vgl. Tab. 2. Es sind schwach gelbliche, aus Butanol gut kristallisierende Substanzen.

Bei der Oxydation des β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-octylthioäthers (Fp. 50°) kristallisierte bereits nach 10 Minuten eine gelbe Substanz aus. Die Reaktion wurde abgebrochen. Ausbeute: 3,1 g (74,0% d. Th.).

Tabelle 1
 β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-thioäther



—SR=	Erh. Zeit Min.	Aus- beute %	Fp. °C	Kristall- form	Formel Mol-Gew.	S	
						ber.	gef.
	90	91,5	135/36	gelbe Nadeln	$C_{25}H_{18}OS$ 366,5	8,75	8,97
	60	90,0	125/26	gelbe glänzende Blättchen	$C_{26}H_{20}OS$ 380,5	8,43	8,50
	60	93,6	138/39	gelbe Nadeln	$C_{25}H_{17}ClOS$ 400,9	8,00	8,23
	30	95,0	180/81	gelbe glänzende Blättchen	$C_{25}H_{13}Cl_3OS$ 538,7	5,95	6,33

Tabelle 1 (Fortsetzung)

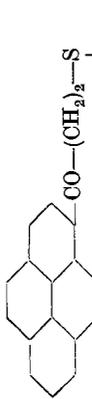
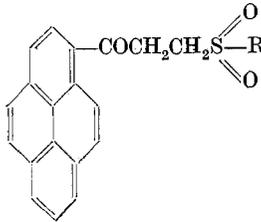
-SR=	Erh. Zeit Min.	Ausbeute %	Fp. °C	Kristall-Form	Formel Mol.-Gew.	S	
						ber.	gef.
	90	76,5	116/17	gelbe Nadeln	C ₂₆ H ₂₀ OS 380,5	8,43	8,60
	90	74,5	123/24	gelbe glänzende Blättchen	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ S 348,4	9,20	9,49
	15	98,0	169/71	gelbes Kristallpulver	C ₄₀ H ₃₀ O ₂ S ₂ 606,8	10,57	10,53

Tabelle 2
 β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-sulfone



R =	Reaktionszeit Minuten	Ausbeute %	Fp. °C	Formel Mol.-Gew.	Analyse	
					ber.	gef.
n-C ₄ H ₉	20	33,0	144	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ S 378,5	S 8,47	8,38
i-C ₄ H ₉	20	35,4	140	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ S 378,5	C 72,99 H 5,86	72,81 5,83
n-C ₅ H ₁₁	45	30,5	140	C ₂₄ H ₂₄ O ₃ S 392,5	S 8,17 C 73,44	8,50 73,17
i-C ₅ H ₁₁	25	27,5	134	C ₂₄ H ₂₄ O ₃ S 392,5	H 6,16 S 8,17	6,32 8,12
n-C ₈ H ₁₇	vgl. unten	82,0	120	C ₂₇ H ₃₀ O ₃ S 434,6	C 74,59 H 6,96	74,91 7,07

Gelbe, verfilzte Nadeln, Fp. 104/05° (Butanol).
 Es hatte sich das Sulfoxyd gebildet.

C₂₇H₃₀O₂S (418,6) S ber.: 7,66; gef.: 7,66;
 C ber.: 77,47; gef.: 76,95;
 H ber.: 7,22; gef.: 7,24.

Bei Aufnahme dieses in Aceton und Eisessig und Versetzen mit überschüssigem Perhydroly geht es nach 14tägigem Stehen bei Raumtemperatur quantitativ in das Sulfon über.

1,46 g Chlorketon wurden in 30 ml warmem Butanol gelöst, und nach Abkühlen wurde die äquivalente Menge Kaliumhydrogensulfid in Äthanol zugegeben. Nach einigem Stehen kristallisierten große, gelbe Blättchen aus. Sie wurden abgesaugt und aus Äther umkristallisiert. Ausbeute: 0,6 g, Fp. 42°.

Analyse: C gef.: 83,92;
 H gef.: 6,86.

Die Substanz ist halogen- und schwefelfrei, stellt also nicht das erwartete β -Mercaptoäthyl-pyrenyl-(3)-keton dar.

β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-thioessigsäureester.

β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-karbonsäureester.

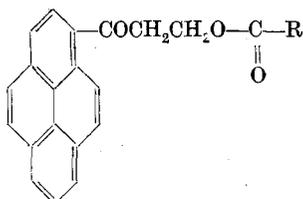
2,93 g 3- β -Chloräthyl-pyrenylketon wurden in 40 ml Butanol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g Thioessigsäure und 0,56 g Kaliumhydroxyd in wenig Äthylalkohol versetzt. Nach 2,5stündigem Erwärmen unter Rückfluß kristallisierte nach Abkühlen

Kaliumchlorid aus. Das Gemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt und der Ester mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde in Butanol aufgenommen und daraus umkristallisiert. Ausbeute: fast quantitativ. Gelbes Kristallpulver, Fp. 135°.

$C_{21}H_{16}O_2S$ (332,4) C ber.: 75,88; gef.: 75,89;
H ber.: 4,85; gef.: 4,98.

Weitere Ester vgl. Tab. 3.

Tabelle 3
 β -Pyrenoyl-(3)-äthylkarbonsäureester



R =	Reakt.- Zeit Min.	Aus- beute %	Fp. °C	Kristall- form	Formel Mol.-Gew.	Analyse	
						ber.	gef.
CH ₃ -	150	96,0	124	gelbe, glänzende, Blättchen	C ₂₁ H ₁₆ O ₃ 316,4	C 79,72 H 5,10	79,75 5,18
C ₂ H ₅ -	180	92,0	79/80	gelbe Nadeln	C ₂₂ H ₁₈ O ₃ 330,4	C 79,98 H 5,49	79,95 5,39
n-C ₃ H ₇ -	180	92,5	73/74	gelbe glänzende Blättchen	C ₂₃ H ₂₀ O ₃ 344,4	C 80,40 H 5,85	80,30 6,21

β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-malonsäurediäthylester: 0,15 g Natrium wurden unter Kühlen mit 5 ml Malonester umgesetzt und der warmen Lösung von 1,46 g Chlorketon in 20 ml Malonester zugesetzt. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur kristallisierte Kaliumchlorid aus. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein braunes Öl erhalten, das bei Abkühlung zu einem Kristallbrei erstarrte: 1,85 g (88,5% d. Th.).

Gelbe, glänzende Blättchen, Fp. 88–89° (A.).

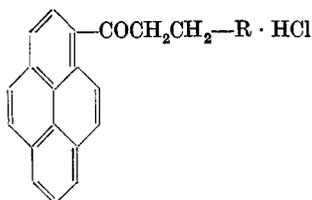
$C_{26}H_{24}O_5$ (416,5) C ber.: 74,98; gef.: 74,70;
H ber.: 5,89; gef.: 5,91.

Der auf die gleiche Weise dargestellte β -Pyrenoyl-(3)-äthyl-acetessigester ist bei Raumtemperatur zähflüssig.

Darstellung der monomeren Vinylverbindung.

16,1 g (0,055 Mol) 3- β -Chloräthyl-pyrenylketon wurden in 200 ml Butanol gelöst und mit 100 ml Methanol verdünnt. 19 g Eisessig wurden nach und nach mit 19,5 g Kaliumhydroxyd versetzt. Der entstandene Brei wurde mit 50 ml Methanol angerührt. Diese

Tabelle 4
Tertiäre Aminhydrochloride



-R =	Reakt.- Zeit Minuten	Aus- beute %	Fp. °C	Kristall- form	Formel Mol.-Gew.	Analyse N	
						ber.	gef.
	20	86,0	207/8	verfilzte Nadeln	C ₂₅ H ₂₈ ClNO 391,9	3,57	3,60+
	20	90,5	203/4	Nadeln	C ₂₆ H ₂₈ ClNO 406,0	3,45	3,50+
	10	88,6	184/5	Nadeln	C ₂₇ H ₃₀ ClNO 420,0	3,34	3,41+
	30	65,0	172/3	Kristall- pulver	C ₂₆ H ₂₈ ClNO 406,0	3,45	3,48+
	30	82,5	194/5	Nadeln	C ₂₁ H ₂₀ ClNO 337,9	4,15	4,23+
	20	76,0	160/2	glänzende Blättchen	C ₂₃ H ₂₄ ClNO 365,9	3,83	3,90+
	20	68,4	137/40	Kristall- pulver	C ₂₅ H ₂₈ ClNO 394,0	3,56	3,60+
	20	63,6	130/2	Kristall- pulver	C ₂₇ H ₃₂ ClNO 422,0	3,32	3,46+
	20	65,0	128/30	Nadeln	C ₂₇ H ₃₂ ClNO 422,0	3,32	3,41+

Mischung wurde der alkoholischen Lösung des Chlorketons zugesetzt und das Gemisch 15 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abkühlen wurde filtriert und im Kühlschrank aufbewahrt. Die Umsetzung ist quantitativ.

Tertiäre Amine

Beispiel: β -Piperidinoäthylpyrenyl-(3)-keton-hydrochlorid. 34 ml alkoholische Vinylketonlösung (= 1,28 g Vinylketon) wurden mit 0,75 g Piperidin versetzt und 20 Minuten

unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wurden die Lösungsmittel abdestilliert, das Butanol im Vakuum. Der Rückstand wurde mit Wasser und danach mit Äther zweimal ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde überschüssiges Kaliumacetat, Kaliumchlorid und Piperidin entfernt. Es wurde mit einem Gemisch von Dioxan und Äther aufgenommen und mit ätherischer Salzsäure gefällt. Ausbeute: 1,70 g (90% d. Th.). Hydrochlorid. Gelbe Nadeln, Fp. 204/5°.

$C_{24}H_{24}ClNO$ (377,9) N ber.: 3,71; gef.: 3,79⁴;
C ber.: 76,28; gef.: 76,70;
H ber.: 6,40; gef.: 6,34.

Tab. 4 gibt eine Übersicht über die auf gleiche Weise dargestellten tertiären Amine. Als Lösungsmittel für die freie Base wurde im Falle des γ -Pipicolins und des 4-Äthylpiperidins Benzol verwendet.

⁴) Titration mit Perchlorsäure in Eisessig. Vgl. HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 1953, Bd. 2, 660.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1961.