

Zur Chemie des Pyrens. III

**Über Dialkoxypyrene und Kondensationsprodukte
aus 3,8- und 3,10-Alkoxypyrenaldehyden
mit methylenaktiven Verbindungen**

VON ELMAR PROFFT UND RUDOLF BIELA

Inhaltsübersicht

Die Konstitution der von uns aus 3-Alkoxypyrenen erhaltenen isomeren 3-Alkoxypyrenaldehyde wird weiterhin gesichert, so daß auch die 3,10-Alkoxyaldehyde klar definiert sind. Verschiedene Dialkoxypyrene werden beschrieben.

Das Reaktionsvermögen der 3,8- und 3,10-Alkoxypyrenaldehyde wird durch Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen studiert. In fast allen Fällen reagiert 1 Mol des Aldehyds mit 1 Mol der letzteren, bis auf die Umsetzung des 3,8-Propoxypyrenaldehyds mit Acetessigester, bei welcher sich die Bis-acetessigester Verbindung bildete.

In der Veröffentlichung: Zur Chemie des Pyrens I¹⁾ bezeichneten wir die bei der Einwirkung von N-Methylformanilid und Phosphoroxychlorid auf 3-Alkoxypyrene von uns synthetisierten isomeren 3-Alkoxypyrenaldehyde als 3,8- und 3,10-Alkoxypyrenaldehyde. Das eine Isomere des 3-Methoxypyrenaldehyds konnten wir durch Oxydation mit Perameisensäure und anschließende Verätherung in das bekannte 3,8-Dimethoxypyren überführen, so daß seine Konstitution gesichert ist.

Bei weiteren Arbeiten und Trennungsversuchen der Isomerengemische erhielten wir des öfteren Verbindungen in gut kristalliner Form mit niedrigeren einheitlichen Schmelzpunkten. Diese erwiesen sich als Eutektika, wie sich in der Schmelzflußchromatographie erkennen ließ. Es handelt sich mithin nicht um ein drittes Isomeres.

Um auch für die Konstitution des zweiten Isomeren einen Beweis zu führen, dessen 3,10-Stellung nur indirekt in der genannten Veröffentlichung angenommen wurde, war es notwendig, ausgehend von Pyren, über die 3,10-Dihydroxyverbindung zu 3,10-Dimethoxypyren zu gelangen. Nach VOLLMANN u. Mitarb.²⁾ kamen wir, in leicht abgeänderter Verfahrensweise,

¹⁾ E. PROFFT u. R. BIELA, Chem. Ber. **54**, 2374 (1961).

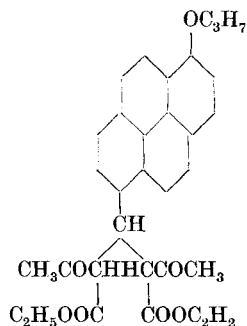
²⁾ H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL u. H. STRECK, Liebigs Ann. Chem. **531**, 1 (1937).

über die Chinone, zu den 3,8- und 3,10-Dihydroxypyrenen, die wir als Acetate in sehr reiner Form in schlechten Ausbeuten, besonders bei dem 3,10-Derivat, trennen konnten. Die Verätherung des 3,8-Diacetates zu Dialkoxypyrenen, ansteigend in der homologen Reihe mit Ausschluß der Isoverbindungen bis zum 3,8-Di-butoxypyren, verlief unter kräftigen Bedingungen fast quantitativ. Das 3,10-Diacetat verhielt sich umsetzungsmäßig ungünstiger. Zum Zwecke der Gegenüberstellung der physikalischen Daten vollzogen wir weiterhin die Oxydation der entsprechenden 3,8-Alkoxypyrenaldehyde mit Perameisensäure, wobei wir die Methodik vereinfachen konnten. Die nach den beiden Verfahren erhaltenen 3,8-Dialkoxypyrene erwiesen sich in allen Fällen als identisch.

Auf die gleiche Weise wurde 3,10-Dimethoxypyren synthetisiert. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen sind tatsächlich identisch, womit der Konstitutionsbeweis auch für die homologen Aldehyde angetreten ist.

Um das Reaktionsvermögen der 3-Alkoxypyrenaldehyde zu studieren, kondensierten wir die neuen Substanzen mit einer Reihe von methylenaktiven Verbindungen. Es wurde überwiegend mit 3,8-n-Propoxypyrenaldehyd und 3,10-n-Propoxypyrenaldehyd, im Falle der Kondensation mit Cyanessigester auch mit den entsprechenden anderen Alkoxyaldehyden gearbeitet.

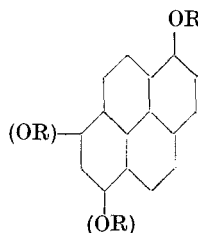
In fast allen Fällen reagierte 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol der entsprechenden methylenaktiven Verbindung. Merkwürdigerweise resultierte im Falle des 3,8-Propoxypyrenaldehyds bei der Kondensation mit Acetessigester die Diverbindung, d. h. es bildete sich 3,8-Propoxypyrenal-bis-acetessigester:



Experimenteller Teil

1 g des Diacetates aus 3,8-Dihydroxy-pyren wurde in einer Mischung von 100 ml Äthanol, 50 ml Wasser und 5 ml 30proz. Natronlauge mit 4 ml des betreffenden Alkylbromides versetzt, 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, heiß abgesaugt und der hellgraue, bereits in kleinen Nadeln vorliegende Rückstand aus Toluol unter Zusatz von wenig Kohle umkristallisiert.

Einen Überblick über die einzelnen Substanzen vermittelt

Tabelle 1
Dialkoxyppyrene

	Schmp. °C (unkorr.)	Physik. Eigenschaften	Summen- formel Mol.-Gew.	Analyse	
				Ber.	Gef.
1. Diäthoxy- pyren-(3,8)	218–220	blaßgelbe lange Nad. (Toluol)	$C_{20}H_{18}O_2$ 290,34	C 82,73 H 6,25	82,06 6,36
2. Di-n-propoxy- pyren-(3,8)	173–173,5	hellgelbglänz. Blätt. (Toluol)	$C_{22}H_{22}O_2$ 318,4	C 82,98 H 6,96	82,83 7,01
3. Di-n-butoxy- pyren-(3,8)	162–163	fast farblose Nad. (Toluol)	$C_{24}H_{26}O_2$ 346,45	C 83,30 H 7,56	83,27 7,51
4. Dimethoxy- pyren-(3,8)	244–246	(Vollmann u. Mitarb.,	l. c., 245°)		
5. Dimethoxy- pyren-(3,10)	201–202	farbl. rhomb. Blätt. (Dioxan)	$C_{18}H_{14}O_2$ 262,29	C 82,42 H 5,38	82,02 5,24

Die vorstehenden Verbindungen können auch durch Oxydation der Alkoxyppyrenaldehyde mit Perameisensäure folgendermaßen gewonnen werden:

1 g Alkoxyppyrenaldehyd wurde in 50 ml Benzol heiß gelöst und die Lösung in eine Mischung aus 50 ml Ameisensäure (85proz.) und 4 ml Wasserstoffperoxid (26,5proz.) gegeben. Es wurde ~15 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Absaugen in Stickstoffatmosphäre wurde, ebenfalls unter Stickstoff, im Vakuum zur Trockne bei 40° Wasserbadtemperatur eingedampft. Darauf wurde mit 100 ml Wasser versetzt und 20 Minuten im Sieden gehalten. Es wurde mit 5 ml 30proz. Natronlauge alkalisiert, mit wenig Bisulfit versetzt und abgesaugt. Das klare Filtrat wurde unter Stickstoff mit 2 ml des jeweiligen Alkylbromids und etwa 50 ml Äthanol 2–5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschah wie oben.

Nach beiden Methoden sind die jeweils erhaltenen Ausbeuten fast theoretisch.

Das 3,10-Dimethoxyppyren (5) wurde auf gleiche Weise erhalten. In diesem Fall liegt die Ausbeute nur zwischen 10 und 15%, da während der Verarbeitung starke Verharzung eintrat.

Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen

3,8-Propoxyppyrenal-bis-acetessigester: 0,6 g 3,8-Propoxyppyrenaldehyd wurden in 1,3 ml Acetessigester gelöst, worauf mit 4 Tropfen Piperidin versetzt wurde. Nach einigen

Tagen bildeten sich gelbliche Kristalle. Es wurde mit Propyläther versetzt, abgesaugt und der gelbliche Rückstand aus Essigester + Methanol umkristallisiert:

Weiß, feine Kristalle, F. 189–190° (Z).

Die Substanz löst sich mit brauner Farbe in Schwefelsäure; beim Stehen wird die Lösung olivgrün.

3,8-Propoxyppyrenal-malonester: 3,8 g des Aldehyds wurden in 1,5 ml Malonester gelöst und mit 4 Tropfen Piperidin versetzt. Es trat unter Dunkelrotfärbung sofortige Reaktion ein. Nach wenigen Minuten erstarrte alles zu hellroten Kristallen, die abgesaugt (0,52 g) und mit Propyläther gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,15 g weniger reines Produkt erhalten. Nach Umkristallisieren aus Chloroform + Methanol wurden feuerrote Kristalle, F. 121–122°, erhalten.

3,8-Propoxyppyrenal-cyanessigester: 0,58 g 3,8-Propoxyppyrenaldehyd wurden in 1,7 ml Cyanessigester gelöst und in der Wärme mit 4 Tropfen Piperidin versetzt. Es bildeten sich sofort rote Kristalle. Es wurde bis zum Verschwinden der Kristalle wiederum erwärmt. Nach einigem Stehen und Absaugen wurden 0,72 g, F. 146–147°, erhalten und aus Chloroform umkristallisiert:

Feuerrote Kristalle, F. 150–151°. Die Substanz löst sich mit dunkelpurpurner Farbe in Schwefelsäure.

3,8-Propoxyppyrenal-benzoylessigester: 0,58 g 3,8-Propoxyppyrenaldehyd wurden warm in 1,9 ml Benzoylessigester gelöst, worauf 4 Tropfen Piperidin hinzugefügt wurden. Die Lösung wird unter Dunkelbraunrotfärbung dickflüssig. Nach einigem Stehen bildeten sich Kristallnadeln, die nach mehreren Tagen abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wurden: 0,76 g orangegelbe Kristalle, die bei 156–160° schmelzen. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,035 g erhalten. Nach Umkristallisieren der vereinigten Fraktionen aus Chloroform + Methanol wurden gelbe Nadeln, F. 157–159°, erhalten.

Die Substanz löst sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure, die schnell in Violett übergeht. Über Ausbeuten und Analysen unterrichtet Tab. 2.

Tabelle 2

Nr.	Substanz	Ausbeute %	Formel	Mol-Gewicht	Analyse %
1	3,8n-Propoxyppyrenal-bis-acetessigester	81	$C_{32}H_{34}O_7$	530,6	ber. C 72,43 gef. C 72,37 H 6,46 H 6,41
2	3,8n-Propoxyppyrenal-malonester	78	$C_{27}H_{26}O_5$	430,5	ber. C 75,33 gef. C 75,80 H 6,09 H 6,15
3	3,8n-Propoxyppyrenal-cyanessigester	93,5	$C_{25}H_{21}O_3N$	383,5	ber. C 78,32 gef. C 78,62 H 5,52 H 5,69
4	3,8n-Propoxyppyrenal-benzoylessigester	87	$C_{31}H_{26}O_4$	462,6	ber. C 80,48 gef. C 80,10 H 5,67 H 5,79

Auf ähnliche Weise gelang die Kondensation des 3,10-Propoxyppyrenaldehyds mit Malonester, Cyanessigester und Benzoylessigester. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 niedergelegt.

Auch bei Verwendung solcher Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran oder Essigester, werden die gleichen Substanzen erhalten.

Tabelle 3

Nr.	Substanz	Aus- beute %	Formel	Mol- Gewicht	Analyse %
1	3,10n-Propoxyppyrenal-malonester	75,5	$C_{27}H_{26}O_5$;	430,5	ber.: C 75,33 gef. C 75,78 H 6,09 H 6,18
2	3,10n-Propoxyppyrenal-cyanessigester	fast quan- tit.	$C_{25}H_{21}O_3N$;	383,5	ber. C 78,32 gef. C 78,88 H 5,52 H 5,53
3	3,10n-Propoxyppyrenal-benzoylessigester	80	$C_{31}H_{26}O_4$;	462,6	ber. C 80,48 gef. C 80,50 H 5,67 H 5,76
4	3,10n-Propoxyppyrenal-acetylaceton	fast quan- tit.	$C_{25}H_{22}O_3$;	370,4	ber. C 81,05 gef. C 81,87 H 5,99 H 6,03

3,8-Äthoxyppyrenal-cyanessigester: Orangerote, lange, feine Nadeln, F. 182–183°. Ausbeute fast theoretisch.

$C_{24}H_{19}NO_3$ (369,4); N ber.: 3,79; gef.: 3,76.

3,10-Äthoxyppyrenal-cyanessigester: Hellrotes Pulver, F. 181–182°. Ausbeute: 85%.

$C_{24}H_{19}NO_3$ (369,4); N ber.: 3,79; gef.: 3,74.

Bei dem 3,10-Äthoxyppyrenal-cyanessigester entsteht in geringer Menge (0,1 g) nebenher eine rotgefärbte Substanz vom F. >250°, die nicht näher untersucht wurde.

3,8-Butoxyppyrenal-cyanessigester: Orangefarbene Nadelchen, F. 139–140°. Ausbeute fast theoretisch.

$C_{26}H_{23}NO_3$ (397,5); N ber.: 3,53; gef.: 3,71.

3,10-Butoxyppyrenal-cyanessigester: Leuchtend zinnberrote Nadelchen, F. 163°, Ausbeute fast theoretisch.

$C_{26}H_{23}NO_3$ (397,5); N ber.: 3,53; gef.: 3,57.

3,10-Amyloxyppyrenal-cyanessigester: Rotes Pulver, F. 165–166°. Ausbeute ~90%.

$C_{27}H_{25}NO_3$ (411,5); N ber.: 3,40; gef.: 3,54.

Unter den oben gewählten Bedingungen wurde kein Umsetzungsprodukt aus 3,8-n-Amyloxyppyrenaldehyd erhalten. Nach vierwöchentlichem Stehen wurde vielmehr die Bildung eines zähen, schwarzbraunen Harzes beobachtet.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1962.