

## Über Mono- und Di-nitropyren und über Amidopyren.

Von Dr. **Guido Goldschmidt**,

*Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.*

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung des Pyren's beschreibt Gräbe<sup>1</sup> ein Mononitroderivat dieses Kohlenwasserstoffes, welches durch Einwirkung ziemlich stark verdünnter Salpetersäure auf Pyren in der Kochhitze dargestellt worden war. Ein Dinitropyren erhielt Gräbe bei Anwendung einer Salpetersäure von 1·45 specifischem Gewicht und ein Tetranitroderivat durch anhaltendes Kochen des Letzteren mit concentrirter Salpetersäure.

Als ich vor mehreren Jahren das Pyren als Bestandtheil des Stuppes auffand, bereitete ich nach der Vorschrift Gräbe's Mononitropyren und fand den Schmelzpunkt dieses Körpers in Übereinstimmung mit diesem Forscher bei 140—142° liegend. Da es mir damals nur darauf ankam, den aus Stupp isolirten Körper nach allen Richtungen mit Pyren zu vergleichen, so führte ich auch keine Analyse meiner Nitroverbindung aus.

Hintz<sup>2</sup>, welcher diese Verbindung nach derselben Methode wie Gräbe und ich darstellte, giebt den Schmelzpunkt 149·5° bis 150·5° an. Ich habe nun versucht nach einem anderen Verfahren Nitroderivate des Pyren's darzustellen, wobei eventuell auch isomere der bereits bekannten hätten entstehen können.

### **Mono- und Dinitropyren.**

In Äther gelöstes reines Pyren wurde über eine concentrirte wässrige Lösung von salpetrigsaurem Kalium geschichtet und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure

<sup>1</sup> Liebig's Ann. 158, pag. 292.

<sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. X, pag. 2143.

einfließen gelassen. Die Ätherlösung färbte sich bei längerer Einwirkung des salpetrigen Gases tief dunkelroth; sie wurde über Nacht in einem verkorkten Kolben stehen gelassen, dann der Äther abdestillirt. Der Rückstand war ziemlich dunkelgelb, beinahe braun gefärbt, er wurde mit einer Mischung von nahezu gleichen Theilen Alkohol und Chloroform in der Wärme behandelt, wobei ein kleiner Theil ungelöst blieb, der hellgelb gefärbt war. Dieses in Alkohol sehr schwer und auch nur in grossen Mengen Äther, Chloroform oder Benzol lösliche Product wurde aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Es scheidet sich beim Erkalten nur wenig der Verbindung in kleinen gelblich grünen kugligen Aggregaten aus; der Rest wurde durch Alkohol als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgefällt, das abfiltrirt und noch wiederholt mit Alkohol ausgekocht wurde. Unter dem Mikroskop erwies es sich als homogen aus Nadelchen bestehend. Die Analyse zeigte, dass es ein Dinitropyren sei.

I. 0.2569 Grm. Substanz gaben 0.6143 Grm. Kohlensäure und 0.0702 Grm. Wasser.

II. 0.3190 Grm. Substanz gaben bei  $B = 751.3$  und  $t = 25^\circ$ ,  $V = 28$  CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

|             | Gefunden |      | Berechnet für       |
|-------------|----------|------|---------------------|
|             | I        | II   | $C_{16}H_8(NO_2)_2$ |
| C . . . . . | 65.22    | —    | 65.75               |
| H . . . . . | 3.03     | —    | 2.74                |
| N . . . . . | —        | 9.66 | 9.59.               |

Das Dinitropyren fängt, wenn es rein ist, erst gegen  $200^\circ$  an braun zu werden und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen langsam, so dass, wie schon Gräbe sagt, der Schmelzpunkt sich nicht genau bestimmen lässt, welcher aber gewiss über  $240^\circ$  liegt. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen bewirken schon, dass bei weit niedrigerer Temperatur Braunfärbung eintritt. Es ist hienach nicht daran zu zweifeln, dass es sich um denselben Körper handelt, welchen schon Gräbe in Händen hatte, obwohl dessen Angaben über den Schmelzpunkt mit meinen Beobachtungen nicht vollkommen übereinstimmen.

Aus der Lösung, von welcher das Dinitropyren abfiltrirt worden war, krystallisirte eine reichliche Menge orangegelber

Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei  $140^\circ$  lag. Beim Umkrystallisiren derselben aus viel Alkohol blieb noch etwas Dinitropyren ungelöst. Die alkoholische Lösung war tief dunkelroth gefärbt.

Es wurde etwa 8—10 Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedesmal die Lösung heller gefärbt war, schliesslich eine rein gelbe Farbe hatte. Der Schmelzpunkt bleibt jetzt constant bei  $148\text{--}149^\circ$ . Schmitz giebt für Nitropyren einen um  $1\frac{1}{2}^\circ$  höher liegenden an, welchen ich nicht erreichen konnte. Aus der chloroform-alkoholischen Mutterlauge, sowie aus den alkoholischen Lösungen, welche zur Reinigung gedient hatten, wurden weitere Krystallisationen erhalten, welche, je nach Concentration der Flüssigkeiten hellgelb bis rothbraun waren und bald aus mikroskopischen bald grösseren, centimeterlangen Nadeln bestanden. Auch der Schmelzpunkt variirte zwischen  $115^\circ$  und  $140^\circ$ , konnte aber durch häufiges Umkrystallisiren auf den oben angegebenen ( $149^\circ$ ) gebracht werden. Eine andere Nitroverbindung liess sich nicht nachweisen. Die Rothfärbung der Lösungen ist durch einen Körper bedingt, der relativ leicht löslich, in den letzten alkoholischen Flüssigkeiten sich findet; derselbe bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als halbweiche, schmierige, nicht krystallinische beinahe schwarze Masse zurück, von welcher sich geringe Mengen in wässrigem kohlensauren Natrium auflösen, die daraus durch Salzsäure in Gestalt rother Flocken gefällt werden.

0.4180 Grm. der als Mononitropyren angesprochenen Verbindung gaben bei  $B = 744.6$  Mm. und  $t = 22.5^\circ$ ,  $V = 22.5$  CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

|                        |                                     |
|------------------------|-------------------------------------|
| Gefunden               | Berechnet für                       |
| <u>N. . . . . 5.94</u> | <u><math>C_{16}H_9(NO_2)</math></u> |
|                        | 5.67.                               |

### Amidopyren.

Mononitropyren wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen und Zinnspähne hinzugefügt. Beim Kochen wird die gelbe Nitroverbindung allmählich heller, schliesslich beinahe weiss. Das Reactionsproduct löst sich kaum spurenweise in der Salzsäure, es wurde bis zur vollständigen Lösung des überschüssigen

Zinns gekocht, dann über ein Platinfilterchen filtrirt, mit Salzsäure oberflächlich gewaschen. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz homogen aus Nadelchen bestehend. In der Meinung es liege hier ein Zinndoppelsalz des Amidopyren-Chlorhydrates vor, suspendirte ich die fein zerriebene Masse in Wasser, in welcher sie kaum löslich ist und liess Schwefelwasserstoffgas auf dieselbe einwirken. Es entstand eine beträchtliche Menge eines braunschwarzen Niederschlages, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen wurde. Das Filtrat hinterliess nur Spuren eines Rückstandes, es musste also das Reactionsproduct dem Schwefelmetalle beigemischt sein. Dieses wurde daher mit Alkohol extrahirt; schon beim Übergiessen machte sich eine prachtvolle blaue Fluorescenz bemerkbar. Die concentrirte heisse Lösung war nach dem Abfiltriren bernsteingelb, nur schwach fluorescirend, beim Verdünnen wird die Fluorescenz stärker und ist namentlich in dünnen Schichten von seltener Schönheit und Intensität. Hat man nur soviel Lösung in einem Kolben, dass die Wände desselben gerade benetzt werden, so macht es den Eindruck, als wäre derselbe aus blauem Glase. Der Schwefelzinnniederschlag wurde bis zur Erschöpfung mit Alkohol extrahirt; seine Menge war dann auffallend gering. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich ziemlich grosse, schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus. Aus den Mutterlaugen wird nach dem Einengen hievon noch mehr gewonnen, doch wie es scheint unter theilweiser Zersetzung der Substanz, da die Lösung immer dunkler wird und die Fluorescenzfarbe sich etwas verändert. Auch beim Umkrystallisiren der reinen Substanz zeigt sich die Empfindlichkeit derselben, indem man in den letzten Mutterlaugen einen beinahe schwarzen Rückstand erhält. Fichtenholzspäne werden von der alkoholischen Lösung der Substanz intensiv roth gefärbt. Die Analyse führte zu Zahlen, welche mit jenen für das Amidopyrenchlorhydrat berechneten nahe übereinstimmen.

- I. 0.2421 Grm. Substanz gaben 0.6720 Grm. Kohlensäure und 0.1057 Grm. Wasser.
- II. 0.4520 Grm. Substanz gaben bei  $B = 748$  Mm. und  $T = 19^\circ$ ,  $V = 22.5$  CC. Stickstoff.
- III. 0.3938 Grm. Substanz gaben 0.2244 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

|            | Gefunden |      |       | Berechnet für<br>$C_{16}H_9(NH_2)HCl$ |
|------------|----------|------|-------|---------------------------------------|
|            | I        | II   | III   |                                       |
| C . . . .  | 75·72    | —    | —     | 75·77                                 |
| H . . . .  | 4·85     | —    | —     | 4·73                                  |
| N . . . .  | —        | 5·62 | —     | 5·52                                  |
| Cl . . . . | —        | —    | 14·10 | 14·00.                                |

Ein Theil des Niederschlages, wie er bei der Reduction des Nitropyrens erhalten wurde, wurde als vermeintliches Zinndoppelsalz zur Analyse zurückbehalten, zunächst mit Salzsäure gekocht, um etwa noch vorhandene geringe Quantitäten metallischen Zinns zu entfernen und schliesslich nach dem gründlichen Waschen mit Salzsäure und Wasser getrocknet. Eine gewogene Menge dieser Substanz in Wasser suspendirt gab mit Schwefelwasserstoffgas kein Schwefelzinn und hinterliess beim Einäschern keine Asche, woraus hervorgeht, dass das Amidopyrenchlorhydrat kein Doppelsalz mit Zinnchlorür bildet, oder dass dieses durch überschüssige concentrirte Salzsäure leicht zerlegt werde.

Dass bei Behandlung der Hauptmenge des Reductionsproductes mit Schwefelwasserstoff Schwefelzinn gefällt wurde, hat also unter allen Umständen seinen Grund in dem Umstande, dass der Niederschlag nur ungenügend gewaschen worden ist.

Auch durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit Zinnchlorür gelingt es nicht ein Doppelsalz darzustellen, hingegen verschwindet hiebei sofort die Fluorescenz der Lösung, ein Umstand, der es nicht unwahrscheinlich erscheinen lässt, dass diese durch die oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffes hervorgebracht werde. Auch die ganz gleich fluorescirenden Lösungen der im Nachstehenden zu beschreibenden freien Base verlieren ihre Fluorescenz auf Zusatz von Zinnchlorür.

Das Amidopyren wurde durch Zerlegung des Chlorhydrates mit wässrigem Ammoniak erhalten, die im Wasser kaum lösliche Base abfiltrirt, in Alkohol gelöst, die stark gefärbte und blau fluorescirende Lösung mit Thierkohle gekocht und dann durch Verdünnen mit Wasser zur Ausscheidung gebracht. Sie wird auf diese Weise meistens in Gestalt stark glänzender quadratischer Blättchen

erhalten, die sich auf dem Filter zu broncefarbigen metallisch glänzenden Häuten zusammenlegen. Zuweilen erhält man die Base auch in Form flacher Nadeln. Das Amidopyren schmilzt bei  $116^{\circ}$ ; es ist ihm die auch seinem Chlorhydrat zukommende Fluorescenz in noch höherem Masse eigentümlich, und zwar ist die Erscheinung um so schöner, je verdünnter die Lösungen sind. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, nur spurenweise in Wasser.

I. 0.2600 Grm. Substanz gaben 0.8445 Grm. Kohlensäure und 0.1222 Grm. Wasser.

II. 0.3367 Grm. Substanz gaben bei  $B=746.6$  und  $t=19^{\circ}$ ,  $V=20$  CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

| Gefunden   |         | Berechnet für     |
|------------|---------|-------------------|
| I          | II      | $C_{16}H_9(NH_2)$ |
| C. . . . . | 88.58 — | 88.48             |
| H . . . .  | 5.22 —  | 5.07              |
| N . . . .  | — 6.68  | 6.45.             |

Bei der Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren wurde die dem Amidopyren entsprechende Dichte gefunden, trotzdem ziemlich starke Schwärzung des Apparates in Folge von Zersetzung der Substanz stattgefunden hatte.

0.1217 Grm. Substanz gaben bei  $B=751.3$  Mm. und  $t=26^{\circ}$   $V=14$  CC.

| Gefunden   | Berechnet für     |
|------------|-------------------|
| D. . . . . | $C_{16}H_9(NH_2)$ |
| 7.70       | 7.49.             |

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein glitzernder Niederschlag heraus, der abfiltrirt ein sehr hell pistaziengrünes Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop erkennt man ganz regelmässig ausgebildete quadratische Blättchen, der Analyse zufolge ist es das neutrale schwefelsaure Amidopyren.

0.2234 Grm. bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0.1058 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

| Gefunden                                | Berechnet für<br>$\text{SO}_4\text{H}_2(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NH}_2)_2$ |
|---|--|
| $\text{SO}_4\text{H}_2$ . . . . . 18·29 | 18·42.   |

Die bisher mit kleinen Quantitäten ausgeführten Versuche, um vom Amidopyren oder seinen Salzen ausgehend, durch Einwirkung von salpetriger Säure, ein Phenol des Pyrens darzustellen, waren nicht befriedigend, und scheinen diese Umsetzungen nicht glatt zu verlaufen. Es ist vielleicht überhaupt ein solches Phenol nicht zu erhalten, wenigstens sind zahlreiche Versuche, die ich in dieser Richtung in Gemeinschaft mit Herrn R. Wegscheider angestellt habe, wobei wir von der Sulfosäure ausgingen, misslungen. Das Resultat dieser Versuche soll nebst anderen Untersuchungen über Pyrenoderivate demnächst mitgetheilt werden.

---