

## Über Pyrenolin.

Von stud. chem. **Rudolf Jahoda.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Die Condensation der aromatischen Amine mit Glycerin und Schwefelsäure, nach der Angabe von Skraup, bildet ein bequemes Mittel zur Darstellung des Chinolins, seiner Substitutionsproducte und Homologen. Das Anilin liefert auf diese Art Chinolin, die substituirten Aniline, substituirte Chinoline; desgleichen Naphtylamine, die Naphtochinoline und Anthramin das Anthrachinolin.

Ich habe nun versucht, ob diese Condensation auch bei einem höheren Kohlenwasserstoff durchführbar ist. Ich ging zu diesem Zwecke von dem Pyren  $C_{16}H_{10}$  aus.

Das Material stellte mir Herr Dr. Guido Goldschmiedt gütigst zur Verfügung, der es seinerzeit gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung über das Stuppfett aus Idria<sup>1</sup> in grösseren Quantitäten darstellte. Dasselbe war ein Mittelproduct der Verarbeitung und enthielt noch ziemlich grosse Mengen von Phenanthren, Idril und Chrysen. Die Trennung wurde durch fractionirtes Auskrystallisiren der Pikrinsäureverbindung aus Alkohol in der dort beschriebenen Weise vorgenommen.

Die ganze Menge wurde der Nitrirung mittelst verdünnter Salpetersäure nach Gräbe's<sup>2</sup> Vorschrift unterworfen. Hierbei konnte ein Schmelzen der Substanz unter Wasser, wie es Gräbe beschreibt, nicht wahrgenommen werden (obzwar genau dessen Vorschrift eingehalten wurde), was wie sich später herausstellte wohl darauf zurückzuführen ist, dass sich ungefähr zur Hälfte

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie. Jänner 1881.

<sup>2</sup> Liebig Annalen. 158. S. 292.

Dinitropyren bildete. Dieser Umstand gab Veranlassung auch dieses Product einer weiteren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebnisse in einer folgenden Notiz beschrieben werden sollen.

Die Trennung der beiden Nitrokörper geschah durch Alkohol und Chloroform und ist nur sehr schwer vollständig durchzuführen, da nicht unerhebliche Quantitäten der Dinitroverbindung auch in Lösung gehen; sie ergab schliesslich gegen 30 Grm. Mononitropyren, das den Schmelzpunkt 146—149° zeigte und etwas mehr Dinitropyren, das erst über 160° sich zu bräunen anfang und über 240° noch nicht zum Schmelzen gebracht wurde.<sup>1</sup>

Das Mononitropyren wurde hierauf der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, wobei bekanntlich kein Zinndoppelsalz entsteht; das entstandene salzsaure Amidopyren der Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure nach Skrapup unterzogen.

Am zweckmässigsten erwiesen sich dabei folgende Mengenverhältnisse: 10 Grm. Amidopyrenchlorhydrat, 4 Grm. Nitrobenzol, 40 Grm. Glycerin und 19 Grm. concentrirte Schwefelsäure. Das Gemenge wurde am Rückflusskühler erhitzt. Bei 160° tritt Verflüssigung der Masse ein, sowie eine nur eben bemerkbare Reaction. Die Masse wurde durch zwei Stunden in ruhigem Sieden erhalten, sodann mit Wasser verdünnt und durch einen Dampfstrom alles noch vorhandene Nitrobenzol entfernt.

Zur Abscheidung der Base wurde mit Äther überschichtet und doppeltkohlensaures Natron zugesetzt; hierauf ausgeschüttelt. Zur Zerlegung eignet sich das Natriumcarbonat aus dem Grunde besser als Kali, weil sich die ätherische Schichte sodann fast momentan von der wässerigen abtrennt, was bei Anwendung von Kali viele Stunden in Anspruch nimmt.

Der Verdunstungsrückstand ist sehr schön gelb gefärbt und zeigt deutlichen Geruch nach Chinolin. Um entstandene Mengen dieser Base zu entfernen, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der alkoholischen Lösung kann man direct mit Salzsäure das Chlorhydrat als gelbrothen Niederschlag ausfällen, der sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erwies. Durch Zerlegen mit Ammoniak wurde die freie Base abgeschieden.

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie. Juli 1881.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt circa 60% der theoretisch berechneten Menge.

Ich habe diesen Körper, der zu dem Pyren in derselben Beziehung steht, wie das Chinolin zum Benzol, Pyrenolin genannt.

Ganz reines Pyrenolin ist sehr schön gelb gefärbt, hält sich an der Luft, sowie auch in directem Sonnenlicht unverändert. Aus concentrirter heisser alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in prachtvoll goldgelben glänzenden Krystallschuppen aus. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich die Base in schönen stark glänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen von nicht geradliniger Begrenzung aus. Sehr schön wird sie auch erhalten beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser, was zweckmässig auch zur Reinigung benützt werden kann.

In verdünnter Lösung zeigt das Pyrenolin eine prachtvoll grüne Fluorescenz, die der blauen des Amidopyren an Intensität nicht nachsteht.

Das Pyrenolin ist in der Kälte in Alkoholäther, Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Es scheidet sich aus ätherischer Lösung in sehr feinen mikroskopischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 152—153°

Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung dunkler und zeigt eine äusserst starke, grüne Fluorescenz. Dazu genügen die geringsten Spuren.

Die Analyse spricht in unzweideutiger Weise für die Formel  $C_{19}H_{11}N$ .

I. 0·1795 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5886 Grm.

Kohlensäure und 0·0731 Grm. Wasser;

II. 0·2986 Grm. Substanz gaben bei 745·68 Mm. Barometerstand, bei 23° C. 16 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

|             | Gefunden |      | Berechnet für<br>$C_{19}H_{11}N$ |
|-------------|----------|------|----------------------------------|
|             | I        | II   |                                  |
| C . . . . . | 89·58    | —    | 90·12                            |
| H . . . . . | 4·52     | —    | 4·35                             |
| N . . . . . | —        | 5·92 | 5·54                             |

Das Pyrenolin bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, die Alle roth bis braunroth gefärbt sind; sie lösen sich meist in heissem Wasser.

**Chlorhydrat:** Die Base löst sich in überschüssiger Salzsäure mit tief dunkelrother Farbe und scheidet sich aus der Lösung in lebhaft gelbroth gefärbten mikroskopischen Nadelchen aus. Beim Kochen mit Wasser wird das Salz zerlegt.

Es löst sich in heissem Alkohol, wie auch in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°. 0·2650 Grm. Substanz gaben 0·7627 Grm. Kohlensäure und 0·0999 Grm. Wasser daher in 100 Theilen:

|        | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{19}H_{11}NHCl$ |
|--------|----------|-------------------------------------|
| C..... | 78·48    | 78·74                               |
| H..... | 4·19     | 4·15                                |

**Platindoppelsalz:** Wird aus der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid als rother Niederschlag gefällt. In heissem Wasser ist das Platindoppelsalz nur sehr wenig löslich. Es schmilzt noch nicht bei 290°.

0·1468 Grm. Substanz im Vacuum getrocknet gaben 0·0310 Grm. Platin daher in 100 Theilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>$(C_{19}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ |
|---------|----------|---|
| Pt..... | 21·12    | 21·48   |

**Sulfat:** Das Pyrenolin wurde in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem starken Einengen der Lösung schied sich das Sulfat in Form blassroth gefärbter mikroskopischer Nadelchen aus. Es löst sich leicht in Wasser, wenig aber in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt um 246°. Das Salz ist sehr hygroskopisch; es wird selbst auf der Wage schwerer; es scheint nach dem Trocknen bei 120° noch ein halbes Molekül Krystallwasser zu behalten.

0·1629 Grm. Substanz gaben 0·3784 Grm. Kohlensäure und 0·0635 Grm. Wasser somit in 100 Theilen:

|             | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{19}H_{11}NH_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ |
|-------------|----------|---|
| C . . . . . | 63·34    | 63·33   |
| H . . . . . | 4·33     | 3·88  |

Die Pikrinsäureverbindung entsteht bei der Vereinigung der äquivalenten Mengen der Bestandtheile in alkoholischer Lösung. Sie fällt in Gestalt feiner mikroskopischer Nadelchen aus, die der Pikrinsäureverbindung des Pyrens in der Farbe sehr ähnlich sind. In kochendem Alkohol ist sie leicht löslich und fällt beim Erkalten der Lösung aus.

Bei 240° tritt Dunkelfärbung, über 260° Zersetzung ein.

I. 0·1619 Grm. Substanz gaben 0·3672 Grm. Kohlensäure und 0·0494 Grm. Wasser.

II. 0·3605 Grm. Substanz bei 750·2 Mm. Barometerstand und einer Temperatur von 17·5° gaben 36 CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

|             | Gefunden |       | Berechnet für<br>$C_{19}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$ |
|-------------|----------|-------|--|
|             | I        | II    |  |
| C . . . . . | 61·85    | —     | 62·24  |
| H . . . . . | 3·39     | —     | 2·90   |
| N . . . . . | —        | 11·39 | 11·62  |

Das Pikrat eignet sich vortrefflich zur Reindarstellung der Base. Es wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Ammoniak zerlegt, wobei die Base nicht herausfällt, sondern erst nach dem Verdünnen des Alkohols mit Wasser sich in sehr reinem Zustande abscheidet.

Jodmethylat. Pyrenolin und Methyljodid wurden im molekularen Verhältnisse in ein Rohr eingeschlossen und dasselbe mehrere Stunden hindurch im Wasserbade erhitzt. Das Reactionproduct war dunkelroth gefärbt.

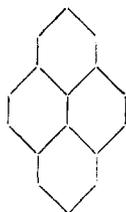
Es wurde mit Methylalkohol gekocht, wobei eine kleine Quantität unveränderten Pyrenolins ungelöst blieb. Die tiefrothe Lösung schied beim Erkalten das Jodmethylat aus; dasselbe wurde aus Methyljodid enthaltendem Methylalkohol umkrystallisirt.

Das Jodmethylat stellt tief dunkelrothe, mikroskopische Nadeln dar, die auch in Äthylalkohol löslich sind. Mit Wasser gekocht, tritt Zersetzung ein. Es schmilzt um  $212^{\circ}$ .

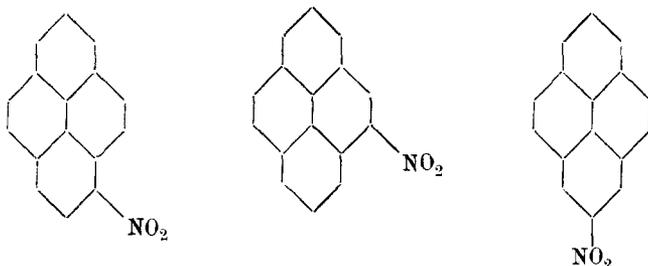
Zur Analyse wurde das Methylat bei  $110^{\circ}$  getrocknet. 0·2175 Grm. Substanz gaben 0·0797 Grm. Chlorsilber daher in 100 Theilen:

|            | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{19}H_{11}NCH_3J$ |
|------------|----------|---------------------------------------|
| J. . . . . | 32·43    | 32·16                                 |

Nach den schönen Untersuchungen von Bamberger und Philip<sup>1</sup> kommt dem Pyren unzweifelhaft die Constitution zu, die durch nachstehende graphische Formel ihren Ausdruck findet.

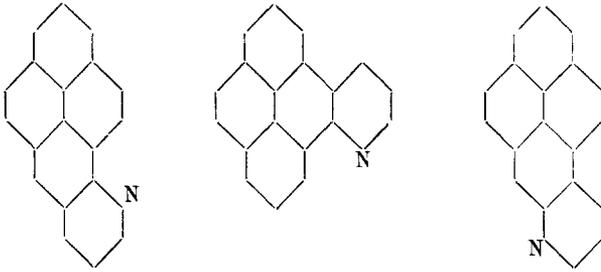


Ein Kohlenwasserstoff von dieser Structur kann nach den herrschenden Anschauungen drei isomere Mononitroverbindungen geben. Die relative Stellung der  $NO_2$  Gruppe in diesen von der Theorie vorausgesehenen Fällen, ist durch nebenstehende Schemata gekennzeichnet.



Durch Condensation der drei sich von diesen Nitroverbindungen ableitenden Amidverbindungen mit Glycerin und Schwefelsäure können nur drei Basen von chinolinartiger Structur entstehen, und zwar:

<sup>1</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. XX. S. 367.



Eine Entscheidung, welche von den drei Formeln die wahrscheinlichste ist, konnte nur dann getroffen werden, wenn es gelänge durch zweckmässige Spaltung des Moleküls mittelst Oxydation die Stellung des Stickstoffatoms zu ergründen.

Es wurde zu diesem Zwecke mit dem ganzen Rest an Base, der 4 Grm. betrug ein Oxydationsversuch gemacht, indem mit 7 Grm. einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung successive bei Wasserbadtemperatur behandelt wurde. Entfärbung trat nur äusserst langsam ein, gegen Ende sogar erst nach mehrere Stunden langem Erwärmen.

Hierauf wurde abfiltrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt und nach dem Einengen durch Alkohol vom schwefelsauren Kalium getrennt.

Die Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen gelb gefärbten Lack, der in Wasser gelöst, deutlich sauer reagierte und mit Kupferacetat eine schmutzig grüne Fällung gab.

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure wurde in der oben beschriebenen Form wieder ausgeschieden. Bei Behandlung mit Silbernitrat gibt sie einen weissen amorphen Niederschlag, der sich sehr rasch dunkel färbte. Die Quantität war selbst für eine einzige Verbrennung unzureichend. Es wurde auch aus dem Manganniederschlag beim Behandeln mit schwefliger Säure eine verhältnissmässig noch grosse Menge unveränderter Base zurückgewonnen, die aber nicht gestattete einen weiteren Versuch damit anzustellen.

Ich behalte mir jedoch vor, die Oxydationsversuche unter anderen Bedingungen wieder aufzunehmen, sobald es mir nur gelungen ist, neues Material zu sammeln.