

Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Pyrens

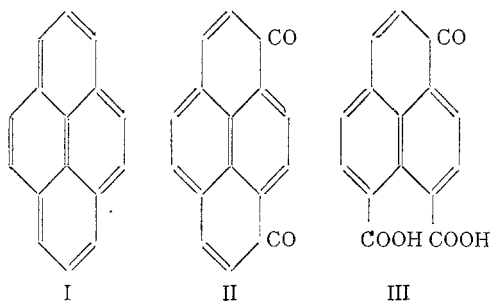
von

stud. chem. **Egon Langstein.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Auf Grund der Untersuchungen Goldschmiedt's¹ hat es sich als sicher herausgestellt, daß das Pyren Eigenfarbe besitzt und ihm folgende chinoide Strukturformel I zuzuerkennen ist:



Aus dieser Formel ergibt sich eine asymmetrische Struktur für das Chinon II und die Pyrensäure III. Da diese nicht durch experimentelle Beweise gestützt ist, unternahm ich es über Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, einen solchen zu liefern.

Dies konnte durch den Nachweis der Existenz zweier isomerer Pyrenestersäuren geschehen.

¹ Annalen, 351, 218 (1907).

Isomere Pyrenestersäuren.

Zur Darstellung eines sauren Äthylesters wurden 2 g fein zerriebenes Pyrensäureanhydrid, welches bei 100° getrocknet war, mit einem Überschusse absoluten Äthylalkohols mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach zirka 6 bis 8 Stunden war Lösung eingetreten; es wurde im Vakuum eingengt und so ein krystallinischer Körper erhalten, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Äthoxylbestimmung ergab einen etwas zu niedrigen Wert. Da wiederholte Versuche, den Äthylester in reinem Zustande zu erhalten, fehlschlagen, wurde, in der Hoffnung auf besseren Erfolg, der Methylester dargestellt.

2 g des durch Umkrystallisieren gereinigten Anhydrids wurden mit zirka 300 g absolutem, über Natrium destillierten Methylalkohol 6 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die goldgelbe Lösung wurde im Vakuum (20 mm bei 26 bis 28°) abdestilliert, wobei ein hellgelber, krystallinischer Körper ausfiel, der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol ziemlich große, nadelförmige, oft in Büschel zusammengestellte Krystalle ergab, die in Natriumcarbonat vermöge ihres sauren Charakters unter Aufbrausen löslich waren. Beim Erhitzen im Kapillarrohre trat bei 200° bereits leichte Braunfärbung ein, die bei zunehmender Temperatur stärker wurde und bei 275° unter Zusammensintern zu einer kohligen Masse zur völligen Zersetzung führte. Bei der Methoxylbestimmung gaben

0·2734 g Substanz 0·2370 g AgJ.

Daher in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ O ₅
OCH ₃	11·4	11·0

Um die zweite Estersäure zu erhalten, die ich zur Unterscheidung von der eben beschriebenen, die als α -Ester bezeichnet wurde, β -Ester nenne, wurde folgendermaßen verfahren:

2 g der auf dem Weg über das Anhydrid gereinigten, fein zerriebenen Säure wurden mit zirka 25 cm³ absolutem Methyl-

alkohol unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bis zur eintretenden Lösung gekocht. Die hierzu erforderliche Zeit von 6 bis 8 Stunden schien deshalb unvorteilhaft zu sein, weil hierdurch die Möglichkeit der Anhydridbildung, somit des Entstehens des α -Esters gegeben war. Die Alkoholmenge wurde daher auf 200 cm^3 erhöht und auf diese Weise war bereits nach $2\frac{1}{2}$ Stunden Lösung mit ziemlich dunkler Farbe zu erzielen. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum eingeeengt, wobei ein gelbgrün gefärbter, krystallinischer Körper ausfiel, der, mit kaltem Alkohol extrahiert, eine Lösung von eigentümlichem, emulsionsartigen Aussehen ergab. Nach dem Abfiltrieren, durch langsames Eindampfen zur Krystallisation gebracht, schieden sich äußerst feine, stets in Drusen zusammengestellte Nadelchen ab, die trotz mehrfachen Umkrystallisierens stets in gleicher Form auftraten und in Natriumcarbonat leicht unter Aufbrausen löslich waren. Aus der Mutterlauge krystallisierten α - und β -Ester nebeneinander aus. Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werte:

0·2280 g Substanz gaben 0·1930 g AgJ.

Daher in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5$
OCH ₃	11·17	11·00

Die Bestimmung des Zersetzungspunktes ergab gegenüber dem α -Ester keine große Differenz, da lediglich eine rascher zunehmende Bräunung des β -Esters festzustellen war.

Ein deutlicher Unterschied ergab sich aus der Löslichkeitsbestimmung. Die fein zerriebenen Ester wurden mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Alkoholmengen während 10 Stunden bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen und die so erhaltenen gesättigten Lösungen unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, die einen Verlust an Lösungsmittel verhindern sollten, filtriert. Je 7 cm^3 wurden in tarierten Glasschalen vorsichtig eingedampft und ergaben nach dem Trocknen im Exsikkator an Rückstand nachstehende Mengen:

$$\alpha\text{-Estersäure} = 0\cdot0351 \text{ g,}$$

$$\beta\text{-Estersäure} = 0\cdot0740 \text{ g,}$$

entsprechend einer Löslichkeit in Prozenten von:

$$\alpha\text{-Estersäure} = 0\cdot501\text{‰},$$

$$\beta\text{-Estersäure} = 1\cdot057\text{‰}.$$

Die Löslichkeiten der beiden Estersäuren in Alkohol verhalten sich demnach rund wie 1 : 2.

Die beiden isomeren sauren Ester unterscheiden sich demnach in folgenden Punkten:

1. Der α -Ester krystallisiert in großen, nadelförmigen Krystallen, die meist einzeln, doch auch öfter in Büscheln zusammengestellt sind, während der β -Ester stets in äußerst feinen, zu Drusen zusammengeordneten Nadelchen erhalten wurde.

2. Während die Farbe des α -Esters goldgelb ist, ist die des β -Esters gelbgrün, die Lösung des α -Esters ist goldgelb, die des β -Esters braungrün.

3. Die Löslichkeit des β -Esters ist doppelt so groß als die des α -Esters.

4. Beim Erhitzen bräunt sich der β -Ester rascher als der α -Ester und die Zersetzung schreitet rascher fort.

Auf Grund der Existenz isomerer Estersäuren der Pyrensäure erscheint die unsymmetrische Formel dieser Säure sowie des Pyrenketons und des Pyrenchinons sichergestellt.

Reduktion der Pyrensäure.

5 g fein zerriebene Pyrensäure, 40 cm^3 JH (spezifisches Gewicht 1·96) und 1 g roter Phosphor wurden 5 Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste an der Pumpe filtriert und mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde zur Entfernung des roten Phosphors mit heißem Benzol extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Benzols zurückbleibende braune Extrakt wurde mit Alkohol, in welchem er sich erst nach 2 bis 3 Stunden löste, unter Zusatz von Tierkohle mehrere Stunden gekocht und die Lösung rasch filtriert.

Nach mehrmaliger derartiger Behandlung erhielt ich weiße, seidenglänzende Nadeln, die sich beim Erhitzen im Kapillarrohre bei zirka 260° unter Auftreten einer dunkelblauen Farbe zersetzen.

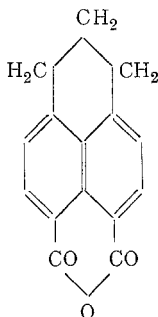
Die Analyse ergab nachstehende Werte:

0·2085 g Substanz gaben 0·5778 g Kohlendioxyd und 0·0813 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$
C	75·58	75·63
H	4·36	4·20

Der Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_3$ ist aus dem Anhydride der Pyrensäure hervorgegangen, wobei der Carbonylsauerstoff durch 2 Wasserstoffatome vertreten ist und außerdem 2 weitere Wasserstoffatome eingetreten sind. Ich habe mich für die nachstehende Formel entschieden, welche den Eintritt sämtlicher Wasserstoffatome im oberen Kerne annimmt, weil durch die im nachfolgenden begründete Struktur des aus der Säure erhaltenen Kohlenwasserstoffes ein Rückschluß auf diese gestattet ist.



Die Baeyer'sche Probe läßt keine Entscheidung zu, da der Körper durch Permanganat leicht oxydiert wird. Daß beim Kochen mit Alkohol nicht, wie zu erwarten war, der Ester entstand, hat eine Analogie bei der Naphthalsäure, welche mit der vorliegenden Säure strukturverwandt ist. Das reduzierte Anhydrid der Pyrensäure, das als Peritrimethylenaphthalsäureanhydrid zu bezeichnen ist, zeigt folgende Eigenschaften: Es ist vollkommen weiß, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure

mit ungemein starker, blauer Fluoreszenz, die speziell in extremer Verdünnung sehr augenfällig ist.¹ Auch in alkoholischer Lösung fluoresziert es stark in grüner Farbe. Bei vorsichtigem Erwärmen bildet der Körper schwer und unter teilweiser Zersetzung ein krystallinisches, weißes Sublimat. Zur Darstellung der reduzierten Säure aus dem Anhydrid wurde letzteres in $\frac{1}{10}$ normaler KOH unter schwachem Erwärmen gelöst. Der durch die äquivalente Säuremenge gefällte amorphe Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, wohl unter Bildung des Anhydrids, denn er löst sich nicht mehr in Natriumcarbonat und Ammoniak. Es wurde daher der amorphe Niederschlag kalt filtriert, in halbnormalem Ammoniak gelöst, auf 50° erwärmt und mit der äquivalenten Säuremenge gefällt. Da er sich bei dieser Temperatur zusammenballte, ließ er sich leicht filtrieren. In Ammoniak und Natriumcarbonat war er leicht löslich.

Bei der Analyse ergaben sich nachstehende Werte:

0·2000 g Substanz gaben 0·5144 g Kohlendioxyd und 0·0849 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$
C	70·14	70·31
H	4·75	4·69

Der Säure $C_{15}H_{12}O_4$, die als Peritrimethylennaphthalsäure bezeichnet werden muß, entspricht eine analoge Formel wie dem Anhydrid.

Die reine Säure ist weiß, ihr Kaliumsalz fluoresziert in Lösung stark grün. Die nachstehend angeführten Salze wurden aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes dargestellt. Bei der Fällung mit Kupferacetat erhält man ein lichtgrünes Produkt, das erst beim Kochen krystallinisch wird und nach dem Ergebnis der Analyse ein Gemisch von basischem und neutralem Salze darstellt.

¹ Auch die Lösungen der Naphthalsäure fluoreszieren stark.

Das Bariumsalz, durch Fällern mit Bariumchlorid erhalten, ist ebenso wie das durch Silbernitrat ausgefällte Silbersalz nicht krystallinisch und besitzt einen leichten gelben Stich.

Da zu erwarten stand, daß die Hydrierung der Pyrensäure mittels Natriumamalgam gemäßigter als mit Jodwasserstoffsäure verlaufen werde, wurde ein dahinzielender Versuch unternommen. 1 g Säure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und dreimal mit je 20 g Natriumamalgam (3%) behandelt. Die dunkelbraune Lösung schied auf Zusatz von Schwefelsäure rotbraune Flocken ab, die sich in heißem Wasser, Alkohol und Natriumcarbonat leicht, schwer in Benzol lösten. Beim Erhitzen auf 160° bräunte sich der Körper und zersetzte sich bei höherer Temperatur. Eine Reinigung mit Bleiacetat mißglückte, da sich das Reaktionsprodukt nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen harzig ausschied.

Ein Versuch, durch Zinkstaubdestillation mit CaO-Zusatz im Wasserstoffstrom die Pyrensäure zu reduzieren und gleichzeitig Carboxyl abzuspalten, ergab keine befriedigenden Resultate.

Peritrimethylnaphthalin.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes aus der hydrierten Säure wurde das Bariumsalz mit Calciumoxyd gemischt der trockenen Destillation unterworfen. Es wurde aus kurzen, vorne mit Eis gekühlten Verbrennungsröhren im Vakuum in Wasserstoffatmosphäre destilliert, wobei stets nur je 1 g Substanz angewendet wurde. Das Reaktionsprodukt bestand zum Teil aus einem hellgelben Sublimat, speziell im vorderen Teile der Röhre, zum Teil aus einem dunkleren, krystallinischen Körper, der sich aus dem an den wärmeren Stellen geschmolzenen Reaktionsprodukte abschied. Beide erwiesen sich nach dem Schmelzpunkte identisch. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Kohlenwasserstoff in weißen, seidenglänzenden Krystallblättchen erhalten, während die Verunreinigungen in Form öliger Tropfen zurückblieben. Der Körper schmilzt scharf bei 68 bis 69°. Beim Stehen an der Luft färbt er sich bald gelb und der Schmelzpunkt sinkt um 10°, wohl infolge von Sauerstoffaufnahme. Diese Erscheinung

haben Graebe und Guye¹ bei dem Tetrahydronaphthalin beobachtet und sie konnten die fortschreitende Oxydation durch Analysen nachweisen. Bamberger und Kitschelt² bemerken auch, daß Tetrahydronaphthalin, das vielleicht verschieden ist von dem vorstehenden, gegen Sauerstoff sehr empfindlich ist und sich an der Luft schon nach wenigen Stunden gelb färbt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·1511 g Substanz gaben 0·5149 g Kohlendioxyd.³

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}$
C	92·93	92·86
H	—	7·14

Die Formel $C_{13}H_{12}$ ist auf Grund des gefundenen Kohlenstoffgehaltes unzweifelhaft richtig, da sich für den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$, dessen Bildung ebenfalls in Betracht kommen könnte, ein Kohlenstoffgehalt von 94·0% ergibt. Die fehlende Wasserbestimmung fällt überdies nicht allzusehr ins Gewicht, da die für die reduzierte Säure gefundene Wasserstoffzahl, aus welcher der Kohlenwasserstoff entstanden ist, mit der berechneten nahezu genau übereinstimmt.

Der Kohlenwasserstoff gab beim Vermischen seiner heißen alkoholischen Lösung mit einer solchen von Pikrinsäure nach erfolgter Abkühlung ein rotes Pikrat in Form von seiden-glänzenden Nadeln, die sich bei 80° bräunen und bei 127° ohne Zersetzung schmelzen. Das Auftreten dieser Verbindung ist für die Feststellung der Struktur des Kohlenwasserstoffes von großer Bedeutung.

Nach den Angaben Beilstein's⁴ geben Naphthalindi-, -tetra- und -hexahydrür keine Pikrinsäureverbindungen. Bezüglich des Tetrahydrürs findet sich allerdings eine gegen-
 teilige Angabe in einer Arbeit Graebe's,⁵ in welcher von der

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 16, 3028 (1883).

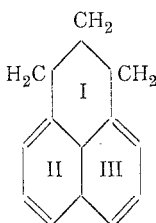
² Ebenda, 23, 1561 (1890).

³ Die Wasserbestimmung ging leider verloren.

⁴ Beilstein, II, 183, 184.

⁵ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 5, 679 (1872).

leichten Darstellung eines Pikrates gesprochen wird, doch ist diese Verbindung weder beschrieben, noch durch Analysen belegt. Kein Autor, der später mit Naphthalintetrahydrür zu tun hatte, hat mehr eines Pikrates des Kohlenwasserstoffes Erwähnung getan. Für die Frage nach der Struktur des neuen Kohlenwasserstoffes ist es ohne Belang, gleichviel, wie es sich damit tatsächlich verhält. Es kann ihm aus Gründen, die im nachstehenden dargelegt werden sollen, die Struktur eines Peritrimethylnaphthalins



zugeschrieben werden.

Bei der Reduktion der Pyrensäure (Formel III auf p. 861) wird der Carbonylsauerstoff durch 2 Wasserstoffatome ersetzt und weitere 2 addiert. Diese können sich entweder an die doppelte Bindung desselben Kernes (I) oder an einen der beiden Benzolkerne des Naphthalins (II oder III) anlagern.

In dem ersten Falle bleibt der Naphthalinkern erhalten, aber jeder seiner Benzolkerne bildet mit dem Ring I ein Tetrahydronaphthalin; diese Strukturformel entspricht einem Ringhomologen des Acenaphthens, welches selbst auch ein Pikrat bildet. Im zweiten Falle würden von den drei konjugierten Benzolen zwei dihydriert sein. Jeder dieser Komplexe würde mit dem allein noch vorhandenen Benzolring ein Dihydronaphthalin bilden und dieses bildet kein Pikrat.

Obiges Strukturbild hat demnach alle Wahrscheinlichkeit für sich.

Diperiditrimethylnaphthalin.

Graebe¹ ist es nicht gelungen, ein Pikrat des von ihm zuerst dargestellten Pyrenhexahydrürs C₁₆H₁₆ zu gewinnen. Da

¹ Annalen, 158, 285 (1871).

es am wahrscheinlichsten schien, daß dieser Kohlenwasserstoff eine analoge Struktur wie der Körper $C_{13}H_{12}$ besitze, war zu erwarten, daß er eine solche zu bilden vermag. Ich habe deshalb die Angabe Graebe's überprüft und sie nicht bestätigt gefunden.

Das Pyrenhexahydrür, welches ich nach Angabe Goldschmiedt's¹ durch Reduktion von Pyren mit Natrium in heißer amylnalkoholischer Lösung darstellte, war blendendweiß; es hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 129 bis 130° (Graebe und Goldschmiedt 127°). Die heiße alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffes färbte sich auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung rotbraun, ohne jedoch beim Abkühlen ein Pikrat auszuscheiden. Bei Überschuß von Pikrinsäure und aus konzentrierterer Lösung konnte ich ein rotes, in schönen Nadeln krystallisierendes Pikrat erhalten, welches schnell abgesaugt den Schmelzpunkt 119° aufwies. Beim Umkrystallisieren zersetzte es sich sofort, so daß von einer weiteren Reinigung Abstand genommen werden mußte. In allen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Da demnach das Auftreten des Pikrats in Übereinstimmung mit der Existenz eines nichthydrierten Naphthalinkernes steht, ist dem Pyrenhexahydrür die Struktur eines Dipiperiditrimethylnaphthalins zuzuerkennen.

Zum Schlusse muß ich noch erwähnen, daß die Wiederholung mancher interessanter Versuche unterbleiben mußte, da das Ausgangsmaterial sehr kostspielig war und jetzt überhaupt nicht mehr zu beschaffen ist.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die stete Förderung bei der Arbeit den herzlichsten Dank auszusprechen. In dieser Hinsicht gebührt auch Herrn Prof. Dr. A. Kirpal wärmster Dank.

¹ Annalen, 351, 218 (1907).