

Versuche zur Synthese des 3, 4-8, 9-Dibenz-pyrens

Von

Richard Weitzenböck¹

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität Graz
Herausgegeben von Christian Seer²

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1918)

Die nach Überwindung großer Schwierigkeiten erfolgreich durchgeführte Synthese des Pyrens³ legte den Gedanken nahe, den hier gangbar befundenen Weg auch zur Darstellung von Derivaten dieses Körpers, besonders von höher anellierten Kohlenwasserstoffen, die den Pyrenkern enthalten, nutzbar zu machen.

Die ersten in dieser Richtung unternommenen Versuche, die durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen wurden, zielten auf die Darstellung des 3, 4-8, 9-Dibenz-pyrens hin. An Stelle des *o*-Ditolyls bei der Pyrensynthese wurde hier das in der vorhergehenden Mitteilung von Scholl beschriebene 1, 1'-Dimethyl-2, 2'-binaphtyl benutzt, welches die beiden dem Pyrenkern anzugliedernden Sechsringe bereits vorgebildet enthält.

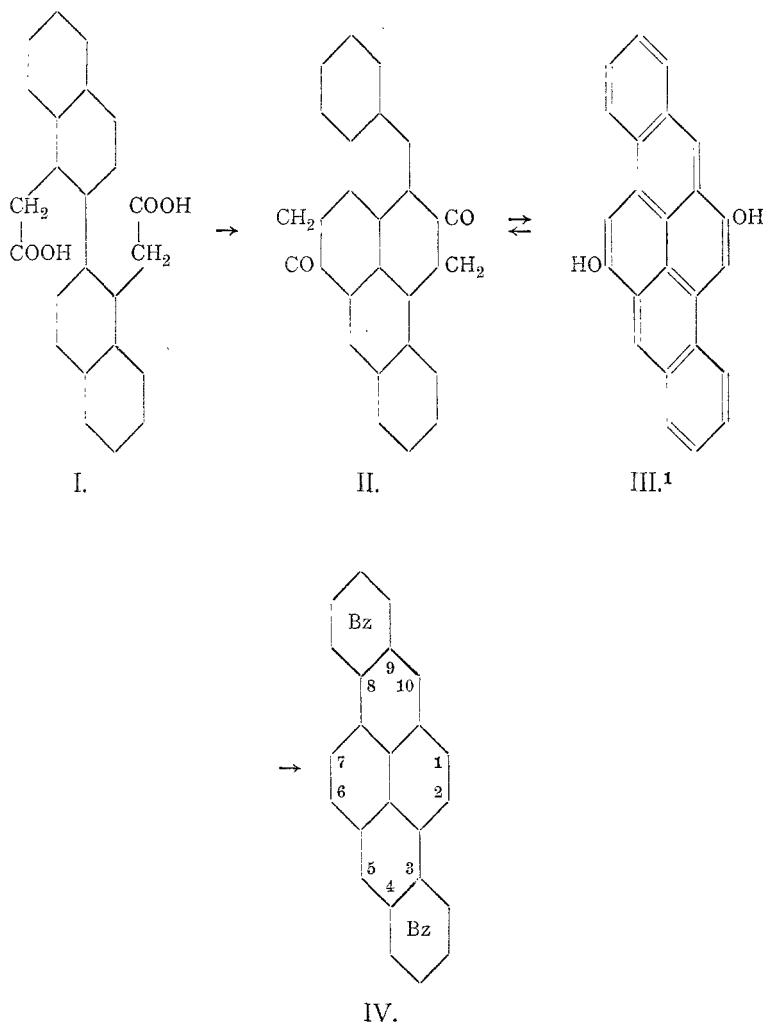
¹ Fürs Vaterland gefallen am 19. Dezember 1915 in Galizien.

² Auf Veranlassung Prof. Scholl's, als dessen Assistent Weitzenböck seinerzeit die Arbeiten über das Pyren begonnen hat, habe ich es übernommen, die leider nicht zum Abschluß gelangten Versuche meines langjährigen Kollegen und Freundes auf Grund seiner nachgelassenen Aufzeichnungen zu veröffentlichen.

Seer.

³ M. 34, 193 (1913).

Das 1, 1'-Dimethyl-2, 2'-binaphtyl wurde in der Seitenkette bromiert, das Brom durch Cyan ersetzt und durch Verseifen des 1, 1'-Dicyanomethyl-2, 2'-binaphtyls die 2, 2'-Binaphtylen-1, 1'-diessigsäure (I) erhalten, welche auf folgendem Wege in das gesuchte 3, 4-8, 9-Dibenz-pyren (IV) übergeführt werden sollte:



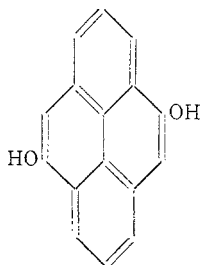
¹ Fußnote nebenstehend.

Versuche.

Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{16}$ (?) als Nebenprodukt der Darstellung des 1, 1'-Dimethyl-2, 2'-binaphtyls.

Wenn man die Benzolmutterlaugen von der Darstellung des in der vorhergehenden Mitteilung von Scholl beschriebenen 1, 1'-Dimethyl-2, 2'-binaphtyls aus rohem 1-Methyl-2-jodnaphtalin vom Benzol befreit und den schwarzen, zähen Sirup aus einer Retorte destilliert, dann geht zunächst eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit (1-Methylnaphtalin), dann ein krystallinisch erstarrendes Destillat über, das noch nicht untersucht wurde. Beim weiteren Erhitzen bis zum völligen Verkohlen des Retorteninhaltes und Erweichen des Glases destilliert ein rotbraunes, schon im Retortenhals erstarrendes Öl. Durch abwechselndes mehrmaliges Umkrystallisieren dieser Fraktion aus Xylol und Eisessig wurden farblose Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt allmählich von 295 bis 297° auf 314 bis 316° anstieg. Nach Sublimation dieser Substanz im Kohlendioxydstrom und nochmaliger Krystallisation aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 309 bis 312°. Der Körper liefert in benzolischer Lösung, mit überschüssiger Pikrinsäure zusammengebracht, ein in schönen ziegelroten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmelzpunkt 199 bis 201°, aus dem durch Zersetzung mit verdünntem Ammoniak farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 308 bis 310° erhalten wurden. Neuerdings ins Pikrat übergeführt, schmolz dieses bei 199° bis 200°. Es scheint also sowohl der Schmelzpunkt des

¹ In der Mitteilung über Pyren (l. c.) ist bei der Valenzformel (XXVI) des 1, 6-Dioxyppyrens ein Druckfehler übersehen worden. Die Formel ist richtig in folgender Weise zu schreiben:



Pikrats als auch der des Kohlenwasserstoffes bei weiterem Umkrystallisieren konstant zu bleiben.

Die von Hansgirg nach der Pregl'schen Methode ausgeführte Mikroanalyse einer noch nicht völlig aschefreien Substanzprobe (Schmelzpunkt 302 bis 311°) ergab folgende Werte:

3·784 mg Substanz (0·026 mg Asche) gaben 13·08 mg CO₂, 1·78 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆ = 280·1 C 94·26, H 5·76%.

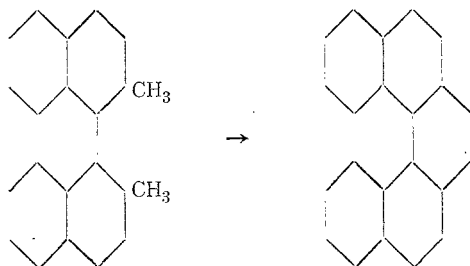
Ber. für C₂₂H₁₄ = 278·1 C 94·93, H 5·07%.

Gef. C 94·27, H 5·26%.

Aus der Analyse läßt sich keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln C₂₂H₁₆ und C₂₂H₁₄ treffen. Die ursprüngliche Vermutung, daß der Kohlenwasserstoff mit Picen (C₂₂H₁₄, Schmelzpunkt 350°) identisch sei, scheint sich nicht zu bestätigen, da der Schmelzpunkt um etwa 40° tiefer liegt.¹⁾ Es gewinnt deshalb die Formel C₂₂H₁₆ an Wahrscheinlichkeit. Ein Kohlenwasserstoff dieser Zusammensetzung könnte —

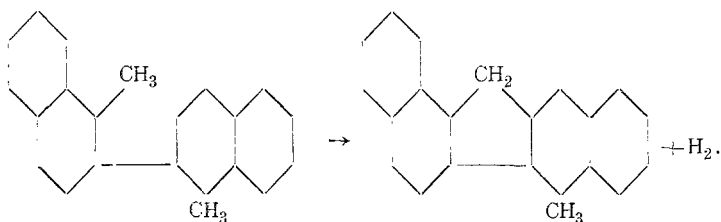
1) Die Arbeit von H. Meyer und A. Hofmann »Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe«, [M. 37, 682 (1916)] wurde mir erst während der Drucklegung dieser Versuche im Original zugänglich. Nach den dort (S. 715) beschriebenen großen Schwierigkeiten bei der Identifizierung von unreinem Picen, scheint es doch nicht ausgeschlossen, daß der Kohlenwasserstoff von Weitzenböck — wie er selber früher angenommen hatte — ebenfalls Picen war, dessen Schmelzpunkt durch geringe Mengen hartnäckig anhaftender Verunreinigungen herabgedrückt wurde. Jedenfalls dürfte sich diese Frage durch die Anwendung der H. Meyer'schen Kondensationsmethode auf das 1.1'-Dimethyl-2.2'-binaphthyl entscheiden lassen.

Auch das in der folgenden Abhandlung beschriebene 3.4-5.6-Dibenzphenanthren würde sich wohl nach dieser Methode aus 2.2'-Dimethyl-1.1'-binaphthyl in etwas größerer Menge erhalten lassen.



Die Bildungsweise wäre analog der nach H. Meyer sehr glatt verlaufenden Darstellung von Phenanthren aus *o*-Ditolyl.

wenn man von einer Umlagerung der Atomgruppen innerhalb des Moleküls absieht — aus 2, 2'-Dimethyl-1, 1'-binaphtyl auf pyrogenem Wege in folgender Weise entstanden sein:



1, 1'-Dibromomethyl-2, 2'-binaphtyl.

In eine siedende Lösung von 10 g 1, 1'-Dimethyl-2, 2'-binaphtyl in 20 g Nitrobenzol werden 4 cm³ Brom (= 4 At.) mittels eines langsamen Kohlensäurestromes dampfförmig eingeleitet. Die dunkle Lösung verdickt sich dabei und scheidet beim Erkalten harte Krystallkrusten aus. Diese werden abgesaugt und zweimal unter Zusatz von Tierkohle aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält das 1, 1'-Dibromomethyl-2, 2'-binaphtyl in farblosen, zu Drusen verwachsenen, dicken Nadeln, die sich ziemlich leicht in Benzol lösen und konstant bei 200 bis 201° schmelzen.

Analyse (Substanz bei 110° getrocknet):

4.755 mg Substanz gaben 4.09 mg AgBr.

Ber. für C₂₂H₁₆Br₂ = 440 Br 36.34₀.

Gef. Br 36.60₀.

1, 1'-Dicyanomethyl-2, 2'-binaphtyl.

In eine Lösung von 2 g Cyankalium in wenig Wasser werden nach dem Verdünnen mit etwa 3 Volumteilen Alkohol 5 g gepulvertes 1, 1'-Dibromomethyl-2, 2'-binaphtyl bei Siedetemperatur eingetragen. Nach kurzem Sieden läßt man auf 60° abkühlen und erhält bei dieser Temperatur noch 4 Stunden. Nach dieser Zeit hat sich die Hauptmenge des gebildeten Nitrils in schönen, farblosen Krystallen (Schmelzpunkt 253 bis 254°) ausgeschieden, die ohne weiteres abfiltriert werden. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch eine kleine Menge

durch Verdünnen mit Wasser. Ausbeute quantitativ. Sollte in der erhaltenen Substanz noch Brom nachzuweisen sein, so kann man die Reaktion durch nochmaliges Erwärmen mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung zu Ende führen.

1, 1'-Dicyanomethyl-2, 2'-binaphtyl ist schwer löslich in Eisessig und sehr schwer (nur bei längerem Kochen) in Benzol. Die Analysensubstanz wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert. Sie schmilzt dann konstant bei 264°.

Analyse (Substanz bei 120° getrocknet):

0.1016 g Substanz gaben 0.3229 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₁₆N₂ = 332.2 C 86.70, H 4.86%.

Gef. C 86.68, H 5.19%.

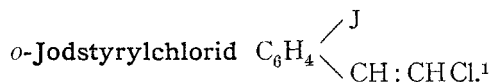
2, 2'-Binaphtylen-1, 1'-diessigsäure (Formel I).

1 g 1, 1'-Dicyanomethyl-2, 2'-binaphtyl wurde mit 3 g festem Ätzkali und 20 cm³ Alkohol im Bombenrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres, eine geringe Menge eines festen Körpers in gelblicher Flüssigkeit, suspendiert, mit Wasser herausgespült und der Alkohol durch Erwärmen auf dem Dampfbad entfernt. Hierauf wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Aus der filtrierten erkalteten Lösung fällt die gebildete 2, 2'-Binaphtylen-1, 1'-diessigsäure auf Zusatz von Salzsäure in weißen Flocken aus.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Toluol, in dem die Substanz schwer löslich ist, wurden farblose mikroskopische Nadelchen vom Schmelzpunkt 285 bis 287° erhalten. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

Anhang.

Vorversuche zu einer neuen Pyrensynthese.



5 g o-Jodzimmmtsäure wurden in 1/2 l Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und so lange Chlor eingeleitet, bis die Säure in

¹ Nach dem Verfahren von H. Biltz für ω-Chlorstyrol. Lieb. Ann., 296. 266 (1897).

Lösung gegangen ist, was längere Zeit in Anspruch nimmt. Aus der Lösung scheiden sich Krystallnadeln der *o*-Jodphenyldichlorpropionsäure aus. Man läßt sie über Nacht stehen, dampft den Schwefelkohlenstoff aus einem mäßig warmen Bade ab, versetzt den schön krystallinen Rückstand mit Wasser und Soda im Überschuß und behandelt mit Wasserdampf. Das *o*-Jodstyrylchlorid destilliert als farbloses Öl. Es wird mit Äther aufgenommen und nach Entfernung des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Es siedet konstant bei 151° bei 24 *mm*, nur die ersten Tropfen sind rötlichbraun. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei etwa 270° unter starker Jodabscheidung und Zersetzung.

Analyse:

0·1581 *g* Substanz (Rohprodukt vor der Vakuumdestillation) gaben 0·2237 *g* AgCl+AgJ.

0·2057 *g* Substanz (rein) gaben 0·2745 *g* CO₂. 0·0545 *g* H₂O.

Ber. für C₈H₆ClJ (264·5) AgCl+AgJ 143·03, C 36·30, H 2·29₀⁰.

Gef. AgCl+AgJ 141·5, C 36·40, H 2·96₀⁰.
