

**81. Eugen Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.  
(Die Constitution des Kohlenwasserstoffs.)**

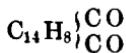
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben in unseren, im Lauf der letzten Zeit mitgetheilten Untersuchungen über das Pyren das nöthige Material gesammelt, um damit eine sicher begründete Constitutionsformel des Kohlenwasserstoffs construiren zu können.

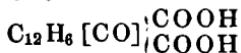
Das aus dem Pyren  $C_{16}H_{10}$  durch Oxydation hervorgehende Pyrenchinon  $C_{16}H_8O_2$  zeigt die Charaktere eines Diketons in so ausgeprägter Weise, dass man sein Verhalten durch die Formel



Pyrenchinon

ausdrücken darf, in welcher die beiden Carbonyle — wie wir bereits früher betont haben — keinesfalls unmittelbar mit einander verbunden sind.

Pyrenchinon unterliegt der oxydirenden Wirkung der Chromsäuremischung unter Bildung der »Pyrensäure«, für welche wir die Formel  $C_{15}H_8O_5$  festgestellt haben. Dieselbe enthält zwei Carboxyle und zwar in Orthostellung, da sie die Fähigkeit der Anhydrid- und Imidbildung in ausgesprochenstem Maasse besitzt. Ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, besonders aber die chemische Natur des aus derselben durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure hervorgehenden Körpers  $C_{13}H_8O$ , in welchem die Eigenschaften eines Ketons in prägnanter Weise zum Ausdruck kommen und den wir aus diesem Grunde als »Pyrenketon« bezeichneten, alle diese Gründe zwingen zur Annahme des Ketoncomplexes CO in der Pyrensäure, deren Bruttoformel  $C_{15}H_8O_5$  wir daher mit der aufgelösten Formel



Pyrensäure

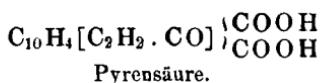
vertauschen dürfen.

Die Ermittlung der Basicität des Phenylhydrazinderivates, welche über die relative Stellung von Carbonyl und Carboxylen Aufschluss geben musste, führte zu dem Resultat, dass jenes mit keinem von diesen durch unmittelbare Bindung verknüpft ist.

Es handelt sich nun, nachdem die Pyrensäure in zwei Carboxyle, ein Carbonyl und einen noch unbekannten Complex ( $C_{12}H_6$ ) als nähtere Bestandtheile zerlegt war, die atomistische Anordnung in diesem Complex ( $C_{12}H_6$ ) festzustellen.

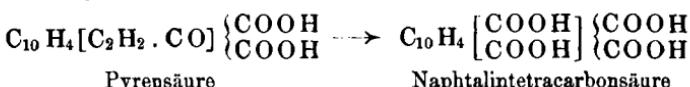
Dazu diente die Oxydation der Pyrensäure, aus welcher eine Säure  $C_{14}H_8O_8$  hervorging, deren Spaltung in Naphtalin und vier Moleküle Kohlensäure sie als Tetracarbonsäure des Naphtalins erkennen liess.

In der Pyrensäure ist damit das Kohlenstoffskellett des Naphtalins nachgewiesen; die früher gegebene Formel  $C_{12}H_8[CO]\left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$  ist also weiter zu entwickeln zu der Formel



In Worten: die Pyrensäure enthält den Naphtalinkern  $C_{10}H_4$  in noch näher zu erforschender Verbindung mit dem Complex ( $C_2H_2$ ), dem Carbonyl (CO) und zwei Carboxylen. —

Die Oxydirbarkeit zu Naphtalintetracarbonsäure



lässt eine Thatsache sofort in durchsichtiger Weise hervortreten: dass nämlich die von der Klammer umschlossene Gruppe  $[C_2H_2 \cdot CO]$  mit zwei Kohlenstoffatomen — und zwar nur mit zweien — des Naphtalinskelettes zusammenhängt, denn wir finden ihr bei der Oxydation hinterbleibendes Rudiment in Form von nicht mehr als zwei Carboxylen vor. Diese Gruppe ist zwei durch Orthofunctionen ausgezeichneten Kohlenstoffatomen des Naphtalins eingefügt, da in der Naphtalintetracarbonsäure beide Carboxylpaare (folglich auch das aus  $[C_2H_2 \cdot CO]$  hervorgegangene) in hervorragendem Maasse zur Anhydrid- und Imidbildung befähigt sind. —

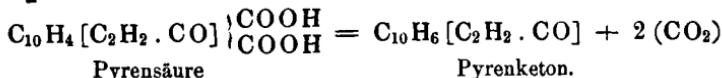
An welcher Stelle greift aber der Atomcomplex  $[C_2H_2 \cdot CO]$  und an welcher das Carboxylpaar der Pyrensäure in das Kohlenstoffgerüst des Naphtalins ein?

Beide finden wir — wie ein Blick auf die Formeln der vorigen Seite zeigt — in der Naphtalintetracarbonsäure wieder: die Gruppe  $[C_2H_2 \cdot CO]$  in Form zweier Carboxyle und das Carboxylpaar der Pyrensäure unverändert; die Ermittlung des chemischen Orts jener vier Säureradicale im Molekül der Naphtalintetracarbonsäure musste also zur Entscheidung der oben gestellten Frage führen.

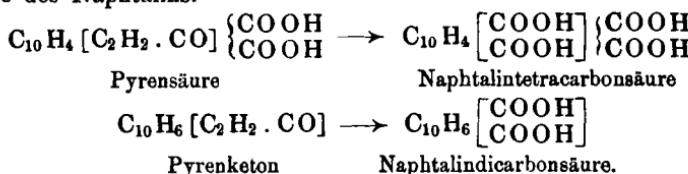
Zwei derselben nehmen die Peristellung<sup>1)</sup> ( $\alpha_1 - \alpha_1$ ) ein, wie folgende Betrachtung ergiebt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 241.

Pyrensäure giebt, mit glühendem Kalk destillirt, Pyrenketon, indem zweimal die Elemente der Kohlensäure eliminiert werden:



Beide zeigen Oxydationsmitteln gegenüber analoges Verhalten; Pyrensäure liefert eine Tetracarbonsäure, Pyrenketon eine Dicarbonsäure des Naphtalins.



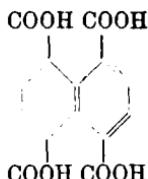
Von den zwei Carboxylpaaren der Tetracarbonsäure nimmt also eines die gleiche Stellung im Molekül des Naphtalins ein wie dasjenige der Dicarbonsäure; denn dieses Paar ist — gleichviel ob Pyronsäure oder Pyrenketon zur Oxydation verwendet wurde — in beiden Fällen das Umwandlungsproduct der nämlichen Atomgruppe [ $C_2H_2 \cdot CO$ ].

Wir haben aber nachgewiesen, dass die durch Oxydation aus dem Pyrenketon erzeugte Naphtalindicarbonsäure identisch ist mit der von Behr und van Dorp vor längerer Zeit aus Acenaphthen erhaltenen Naphtalsäure; da nun letztere — der Beweis dafür ist erst kürzlich von uns geführt worden<sup>1)</sup> — der Perireihe angehört, so folgt die Peristellung auch für das eine Carboxylpaar der Naphtalin-tetracarbonsäure.

Was das andere betrifft, so lässt sich fast sicher behaupten, dass dasselbe die zweite noch im Naphtalinmolekül vorhandene Peristellung einnimmt, denn — abgesehen von der so häufig bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen beobachteten Tendenz zu symmetrischem Aufbau der Atome, welche allein mit der Di-Peristellung der Naphtalintetra-carbonsäure im Einklang stände — erweist sich das Verhalten der beiden Carboxylpaare als ein in jeder Beziehung so gleichartiges, dass wir — obwohl es an Versuchen dazu nicht fehlte — keine einzige Reaction auffinden konnten, die sich auf eins derselben hätte beschränken lassen. Besonders hervorheben wollen wir, dass beide Imidgruppen sowohl die Leichtigkeit der Bildung als die Beständigkeit gegen Alkalien theilen, was sich — wie in der Anmerkung näher ausgeführt ist — am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass sie in Gemeinschaft mit 5 Kohlenstoffatomen einen Sechsring bilden, der die Resistenz der Pyridinderivate zeigt; nähme eins der Carboxyl-paare eine andere als die Peristellung ein, so wäre sein eigenartiges Verhalten schwer zu erklären.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 237.

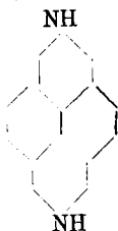
Diese Argumente bestimmen uns, der Naphtalintetracarbonsäure die Formel eines Di-Periderivats zu ertheilen und ihre Constitution in dem Schema



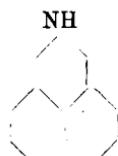
wiederzugeben<sup>1)</sup>.

Damit ist die oben aufgeworfene Frage, an welcher Stelle der Atomcomplex  $[C_2H_2 \cdot CO]$ , und an welcher das Carboxylpaar der

<sup>1)</sup> Das Diimid der Naphtalintetracarbonsäure



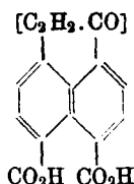
und das Imid der Naphtalsäure



zeichnen sich vor der Mehrzahl der bekannten Säureimide durch die Leichtigkeit, mit der sie entstehen, und durch grosse Beständigkeit aus. Sie bilden sich bereits bei gelindem Erwärmen der Säure mit wässrigem Ammoniak, das der Naphtalintetracarbonsäure sogar schon bei längerem Stehen in der Kälte. Kochen mit Alkalien bewirkt nur Ersatz des Imidwasserstoffs durch Metall; Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung — eine sonst beobachtete Wirkung der Alkalien auf Säureimide — findet nicht oder kaum statt. Ich glaube diese Erscheinungen, welche an das analoge Verhalten der der sogenannten Pyrongruppe angehörenden Säuren (Komensäure, Chelidonsäure, Dehydracet-säure — auch Cumalinsäure gehört hierher) erinnert, auf dieselbe Ursache zurückzuführen zu dürfen, welche auch das Verhalten der genannten Gruppe zu erklären scheint, nämlich auf die Existenz eines aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom zusammengesetzten Ringes, aus welchem so leicht der Pyridincomplex hervorgeht, indem der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt wird. Ob in den zwei genannten Imiden bereits pyridinartige Körper vorliegen, werde ich — sobald ich das nötige Material herbeigeschafft habe — zu entscheiden suchen.

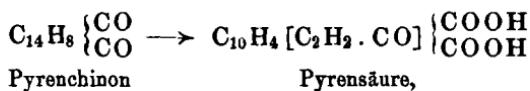
Bamberger.

Pyrensäure in das Kohlenstoffgerüst des Naphtalinmoleküls eingefügt ist, beantwortet und die aufgelöste Constitutionsformel der Pyrensäure nicht mehr zweifelhaft:

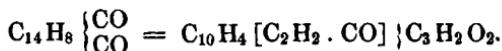


Wir kommen nun auf das Pyrenchinon zurück, dessen atomistische Anordnung jetzt im Lichte der bisher mitgetheilten Betrachtungen in voller Durchsichtigkeit hervortritt.

Da das Pyrenchinon durch oxydirende Agentien in Pyrensäure verwandelt wird:



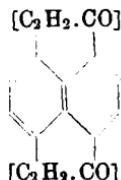
so ist das Kohlenstoffgebäude des Naphtalins und wohl auch die demselben incorporirte Gruppe  $[C_2H_2 \cdot CO]$  als bereits darin präformirt anzunehmen; daher also das Chinon:



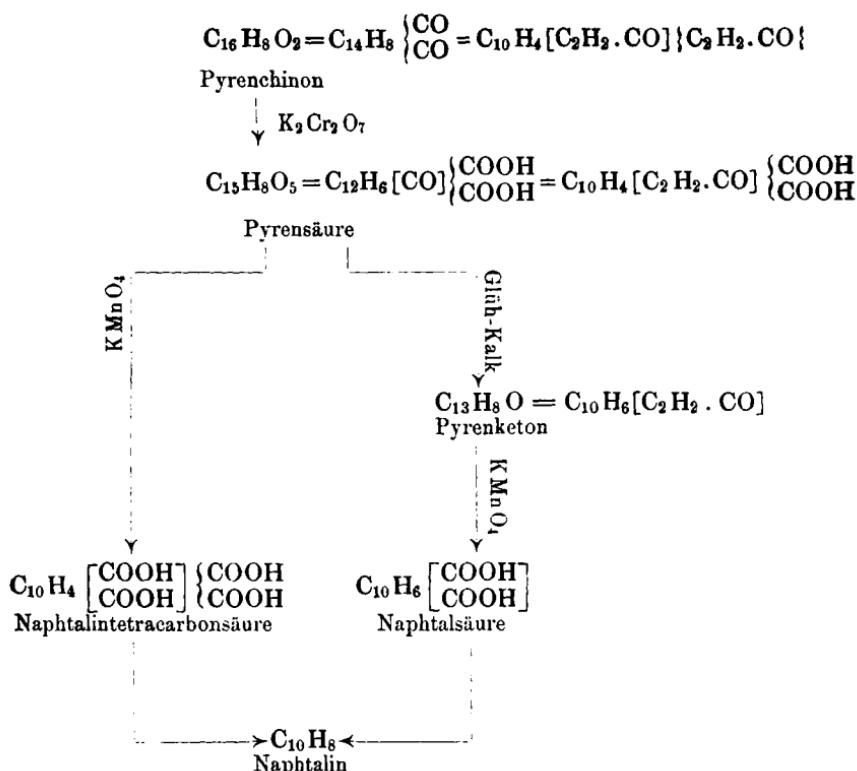
Da dasselbe aber zwei Carbonyle enthält, so ist die Ablösung eines (CO) aus der Summe  $\{C_3H_2O_2$  nothwendig und die aufgelöste Chinonformel erscheint nun in der folgenden — wie man sieht — symmetrischen Form:



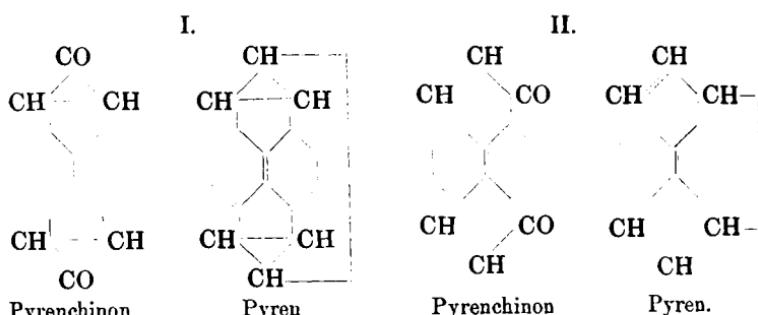
Diese Formel befindet sich in erwünschter Uebereinstimmung mit der Reihenfolge des Oxydationsverlaufs: bei der Oxydation des Pyrenchinons zu Pyrensäure wird die eine Gruppe  $[C_2H_2 \cdot CO]$  zum Carboxylpaar; bei der Oxydation der Pyrensäure zur Naphtalintetracarbon-säure auch die andere. Aus der schematischen Formel der Pyrensäure (s. oben) folgt also nun die folgende für das Pyrenchinon:



Der Uebersichtlichkeit halber fassen wir unsere Deductionen in folgender tabellarischer Form zusammen:



Für die Anordnung der Elemente in den beiden Complexen  $[\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO}]$  des Pyrenchinons sind — da alle übrigen ohne Analogie wären — wohl nur zwei Fälle discutirbar, die sich in folgenden Schemen wiederspiegeln:



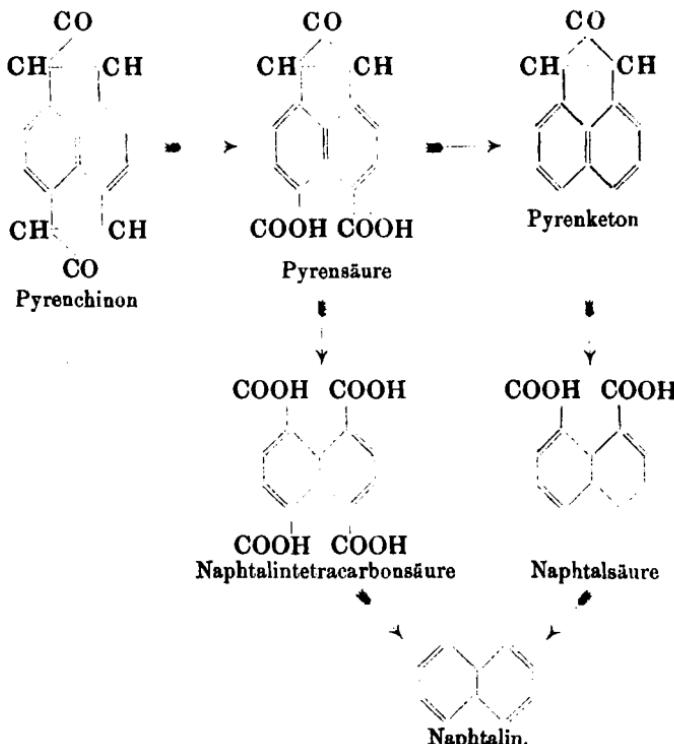
Zwischen den Pyrenformeln I und II entscheiden zu wollen, hiesse die Grenzen erkennen, bis zu welchen vorzudringen uns der heutige Standpunkt unserer Wissenschaft gestattet; sind doch die feineren Fragen nach der Art der Kohlenstoffbindung — denn das ist das

Unterscheidende beider Formeln — nicht einmal bei den viel einfacheren Verhältnissen des so gründlich durchforschten Benzolmoleküls bisher endgültig entschieden.

Als sicher festgestellt darf betrachtet werden, dass das Pyren die Combination eines Naphtalinkernes mit zwei Benzolkernen darstellt, welche, wie es nachstehendes Schema zeigt, in jenes eingefügt sind:



Zum Schluss noch eine Uebersicht über die von uns erwähnten Derivate in schematischer Form, wobei die Formel I des Kohlenwasserstoffs zu Grunde gelegt ist:



Bemerkenswerth ist, dass im Pyrenketon ein aus 6 Kohlenstoffatomen gebildeter Ring enthalten ist, in welchem eine einzelne Carbonylgruppe funktionirt.