

Aus dem in Ammoniumcarbonat unlöslichen Rückstand wurden durch Extraktion mit verd. Salzsäure¹⁾, Filtrieren und Ammoniakalischmachen 4.4 g 5-Amino-acenaphthen zurückgewonnen (44% des angewandten Materials). Vom Glycin wurden rd. 27% der Theorie erhalten.

Beim Eintragen des Acenaphthyl-5-glycin-kalis²⁾ in geschmolzenes Natriumamid trat trotz Unterbrechung der Wärmezufuhr eine überaus lebhaft Reaktion ein, die ein kohliges Produkt lieferte, das mit Wasser aufgenommen und filtriert wurde. Beim Einblasen von Luft in das Filtrat trat weder Fällung noch Verfärbung ein.

359. Karl Fleischer und Ewald Retze: Zur Synthese des Pyrens³⁾.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 22. August 1922.)

Schon in der grundlegenden Arbeit, in der Bamberger und Philip⁴⁾ zu der Auffassung gelangten, daß das Pyren als dipericyclisches Derivat des Naphthalins anzusprechen sei, finden Versuche Erwähnung, die, vom Naphthalin ausgehend, auf eine Synthese des Pyrens abzielten⁵⁾. Ein Erfolg ist aber diesen Versuchen versagt geblieben. Die Synthese des Pyrens ist erst zu einem viel späteren Zeitpunkt unter Verwendung Seitenketten enthaltender Derivate des Naphthalins (1.8.4.5-Naphthalin-tetracarbonsäure)⁶⁾ und Diphenyls (Di-*o*-tolyl)⁷⁾ als Ausgangsmaterialien gelungen. Trotzdem hat aber der alte Bamberger- und Philipsche Gedanken, eine Synthese des Pyrens vom Naphthalin selbst ausgehend zu bewerkstelligen, sein Interesse behalten, so daß wir uns entschlossen, seiner Verwirklichung auf Grund neuerer Erfahrungen nachzugehen.

¹⁾ Aus dem in Salzsäure unlöslichen, schwarzen Rückstand wurde durch Extraktion mit Alkohol eine geringe Menge einer in verfilzten, rötlichweißen Nadelchen krystallisierenden, stickstoff-haltigen Substanz isoliert, die sich bei 195° verfärbte und bei 265° noch nicht geschmolzen war.

²⁾ Dasselbe wurde durch Eindampfen einer Lösung von 2.2 g [Acenaphthyl-5]-glycin in 10 ccm normaler Kalilauge erhalten. Der bräunlich gefärbte Rückstand wurde gepulvert und bei 110° im Vakuum getrocknet (2.6 g).

³⁾ vergl. E. Retze, Zur Synthese des Pyrens und anderer kondensierter Kerne, Dissertat., Frankfurt a/M. 1921.

⁴⁾ A. 240, 147 [1887]. ⁵⁾ A. 240, 191 [1887].

⁶⁾ M. Freund und K. Fleischer, A. 402, 77 [1914]; Ch. Z. 36, 571 [1912].

⁷⁾ Weitzenböck, M. 34, 193 [1913]; vergl. auch Mattson, Ch. Z. 27, 1171 [1903].

Bamberger und Philip¹⁾ hatten bei ihren Versuchen Naphthalin zusammen mit Trimethylenbromid durch ein glühendes Rohr geschickt. Inzwischen ist aber gezeigt worden, daß es durch Einwirkung substituierter Malonsäurechloride sowohl auf Naphthalin wie auch auf Acenaphthen gelingt, in *peri*-Stellung der beiden Kohlenwasserstoffe einen Kohlenstoff-Ringschluß auszuführen²⁾. In dieser Reaktion schien nun ein taugliches Mittel zur Verwirklichung der Absicht vorzuliegen, dem Naphthalin in beiden *peri*-Stellungen einen Drei-Kohlenstoff-Ring anzugliedern, namentlich seit neuerdings gezeigt wurde, daß pericyclische, nicht alkylierte Systeme erhalten werden können, wenn man an Stelle des Malonylchlorids das reaktionsfähigere Malonylbromid zur Synthese heranzieht³⁾. Frühere Versuche haben jedoch schon dargetan⁴⁾, daß es bei der Einwirkung von Malonsäurechloriden auf Kohlenwasserstoffe nicht gelingt, mehr als einen Malonsäurerest auf einmal in das Molekül einzuführen. Es schien daher erforderlich, den Aufbau des Pyren-Skeletts mit dem hierzu erforderlichen doppelten Ringschluß in beiden *peri*-Stellungen des Naphthalins in stufenweiser Reaktion zu vollziehen.

Die erste Phase dieser Versuche erschien durch eine Synthese des *peri*-Naphthindans (*peri*-Trimethylen-naphthalin) (III.) aus dem Naphthalin gekennzeichnet. Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von Langstein⁵⁾ in geringer Menge durch Abbau aus dem Pyren erhalten und als eine bei 68—69° schmelzende Substanz beschrieben worden. Zu seiner synthetischen Gewinnung wurde folgender Weg eingeschlagen: Malonylbromid⁶⁾ und Naphthalin wurden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht, wobei eine gelbe, alkalilösliche, bei 265° sich zersetzende Substanz der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ erhalten wurde. Sie wurde mit dem *peri*-Naphthindandion, das Errera⁷⁾ durch Kondensation von Naphthalsäure-anhydrid mit Malonsäure-diäthylester dargestellt hat, identisch befunden. Die hier beschriebene Bildungsweise besitzt jedoch insofern einen prinzipiellen Wert, als sie durch direkte Angliederung eines Drei-Kohlenstoff-Ringes in *peri*-Stellung

¹⁾ A. 240, 191 [1887].

²⁾ A. 373, 299, 301 [1910]; A. 399, 190 [1913]; 402, 59 [113].

³⁾ B. 53, 1847 [1920].

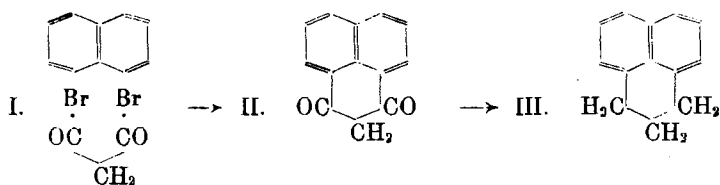
⁴⁾ A. 414, 18 [1918]; A. 422, 323 [1921].

⁵⁾ M. 31, 675 [1910]; C. 1910, II 1760.

⁶⁾ B. 53, 1847 [1920].

⁷⁾ G. 41, I 190 [1911]; C. 1911, I 1633.

des Naphthalins den ersten Schritt der beabsichtigten Synthese verwirklicht¹⁾:



Um eine Substanz zu erhalten, die einer neuerlichen Kondensation mit Malonylbromid fähig war, wurde das *peri*-Naphthindan-dion (II.) durch Reduktion in das *peri*-Naphthindan (III.) übergeführt. Allerdings ließ sich dieser Übergang erst nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten vollziehen. Im experimentellen Teil ist des näheren ausgeführt, in wie hartnäckiger Weise diese hochschmelzende und schwerlösliche Substanz den verschiedenartigsten Reduktionsversuchen Widerstand entgegensetzte²⁾. Die Überführung in einen Kohlenwasserstoff gelang schließlich nur mit Hilfe von konz. Jodwasserstoffsäure unter Druck, wobei jedoch wiederum die Reduktion nicht in der gewünschten Phase stehen blieb. Es trat vielmehr neben der Reduktion der beiden Keto-gruppen auch eine mehr oder weniger weitgehende Hydrierung der aromatischen Kerne ein. Den Grad des Fortschreitens dieses Reduktionsvorgangs hat man nicht vollständig in der Hand, und so kommt es, daß bei verschiedenen Versuchen augenscheinlich auch verschiedene Hydrierungsstufen erreicht wurden. So besaß eines der gelegentlich erhaltenen Produkte, ein farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 140—150° die Zusammensetzung C₁₃H₁₈ eines Hexahydro-*peri*-trimethylen-naphthalins. Eine Gewähr für die Einheitlichkeit dieser Flüssigkeit bestand aber ebensowenig wie für andere, in ähnlicher Weise erhaltene wasserhelle Öle, deren Analysenwerte auf Kohlenwasserstoffe der Formeln C₁₃H₂₀ und C₁₃H₂₂ hinwiesen.

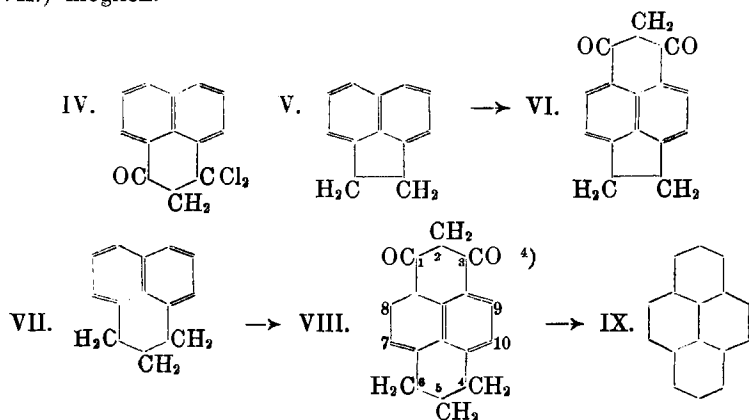
Die Überführung der eben erwähnten überhydrierten Produkte in das gewünschte *peri*-Naphthindan gelang aber durch Über-

¹⁾ Später ist uns der Ringschluß auch mit Hilfe von Malonylchlorid gelungen, was insofern bemerkenswert erscheint, als die analoge Umsetzung beim Acenaphthen nur bei Anwendung von Malonylbromid zum Erfolg führte (B. 53, 1850 [1920]).

²⁾ Ein Versuch, die beiden Ketogruppen zu chlorieren, in der Hoffnung, das Chlorderivat werde der Reduktion leichter zugänglich sein, führte bei Anwendung von Phosphorpentachlorid zu einer Substanz der Zusammensetzung C₁₃H₈OCl₂, der vermutlich die Formel eines 1-Keto-3,3-dichlo-*peri*-naphthindans (IV.) zukommt.

leiten über erhitztes metallisches Kupfer¹⁾, wobei eine bei 66—67° schmelzende Substanz erhalten wurde, die nach Schmelzpunkt, Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem von Langstein²⁾ beim Abbau des Pyrens isolierten *peri*-Naphthindan identisch befunden wurde. Dasselbe wurde außerdem durch das Pikrat (Schmp. 134—135°) und das 1.3.5-Trinitrobenzol-Additionsprodukt (Schmp. 159—160°) charakterisiert.

Das *peri*-Naphthindan (VII.) ist als Ring-Homologes des Acenaphthens (V.) aufzufassen. Da dieses durch Kondensation mit Malonylbromid in das *peri*-Acenaphthindandion (VI.) übergeführt werden kann³⁾, so schien auf diesem Wege auch die Angliederung einer Dreikohlenstoffbrücke in *peri*-Stellung des *peri*-Naphthindans (VII.) möglich.



In der Tat wurde bei der Einwirkung von Malonylbromid auf *peri*-Naphthindan eine bei 280° noch nicht geschmolzene, gelbe Substanz erhalten, welche ebenso wie das *peri*-Naphthindandion und das *peri*-Acenaphthindandion in Alkali löslich war und der auf Grund ihrer Eigenschaften und ihrer analogen Bildungsweise die Formel des 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-1.3-diketo-pyrens (VIII.) zuzuerteilen ist⁴⁾. In Übereinstimmung mit dieser Annahme lieferte die Zinkstaub-Destillation dieser Substanz einen Kohlenwasserstoff, der durch sein gut kristallisierendes Pikrat charak-

¹⁾ vergl. C. r. 136, 921, 983 [1903]; B. 40, 160 [1907].

²⁾ a. a. O. ³⁾ B. 53 1849 [1920].

⁴⁾ Bezifferung nach Lit.-Reg. Bd. III (1914/15), S. (78).

⁵⁾ Die Alkalilöslichkeit der Substanz ist in gleicher Weise wie beim *peri*-Naphthindandion und *peri*-Acenaphthindandion mit Hilfe der Enolform des Diketons zu erklären.

erisiert wurde. Der Vergleich derselben mit aus natürlichem Pyren (IX.) hergestelltem Pikrat ergab die Identität der beiden Substanzen¹⁾.

Damit erscheint die eingangs geäußerte Absicht, vom Naphthalin ausgehend eine Synthese des Pyrens durchzuführen, verwirklicht.

Der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam, die die Untersuchung durch Gewährung von Mitteln aus dem van't-Hoff-Fonds gefördert hat, sei auch an dieser Stelle wärmster Dank abgestattet. Ebenso sind wir der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt für die gütige Überlassung wertvoller Präparate zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Malonylbromid mit Naphthalin.

Eine Lösung von 23.4 g Naphthalin und 42 g Malonylbromid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurde portionsweise mit 40 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach Beendigung der sofort lebhaft einsetzenden Reaktion wurde der Kolben 1 Stde. in ein warmes Wasserbad eingesenkt, und hierauf das Reaktionsprodukt, eine braune, dickflüssige Masse, durch Eingießen von Eiswasser zersetzt. Durch 5-stündiges Durchblasen von Wasserdampf wurde neben Schwefelkohlenstoff noch etwa 1 g unverändertes Naphthalin übergetrieben. Der Destillationsrückstand, eine schwarzbraune Masse, wurde mechanisch vom Wasser getrennt und mit verd. Natronlauge ausgezogen; dabei ging die Hauptmenge in Lösung und wurde von einem dicken, schwarzen Öl²⁾ abfiltriert. Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fiel ein gelber Niederschlag (12 g) aus, der, 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert, hellbraune, beiderseits zugespitzte Nadeln lieferte, die sich bei 250° dunkel färbten und sich gegen 265° zersetzten.

0.1123 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₁₃ H₈ O₂. Ber. C 79.56, H 4.11.

Gef. » 79.39, » 4.30.

Analyse, Zersetzungspunkt und übrige Eigenschaften ergaben die Identität der Substanz mit dem von Errera³⁾ auf anderem Wege dargestellten *peri*-Naphthindandion (II.).

¹⁾ Über einen exakten Beweis für die Konstitution des Pyrens als *di-pericyclisches* Derivat des Naphthalins vergl. B. 53, 1852 [1920].

²⁾ Dasselbe zersetzte sich beim Versuch, es durch Vakuum-Destillation zu reinigen.

³⁾ G. 41, I, 190–197 [1911]; C. 1911, I, 1633.

Die analog ausgeführte Einwirkung von Malonylchlorid auf Naphthalin führte in bezug auf Ausbeute und Beschaffenheit des entstehenden Produkts zu dem gleichen Resultat.

0.0867 g Sbst.: 0.2517 g CO_2 , 0.0346 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 79.56, H 4.11.

Gef. » 79.20, » 4.46.

Zur Darstellung größerer Mengen des *peri*-Naphthindandions erwies sich die Methode von Errera (l.c.), bestehend in der Kondensation von Naphthalsäure-anhydrid und Malonsäure-diäthylester mittels Chlorzinks, zweckmäßiger. Bei Verarbeitung größerer Mengen war es nützlich, die von Errera angegebene Erhitzungsdauer von 3 Stdn. auf 4—5 Stdn. zu verlängern.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *peri*-Naphthindandion.

Eine Aufschlammung von 10 g *peri*-Naphthindandion in 100 ccm Benzol wurde mit 22 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 2 Stdn. hörte die von lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung begleitete Reaktion auf. Der schwarzbraune Bodenkörper wurde von der Benzol-Lösung getrennt und nahm beim Trocknen dunkelgrüne Färbung an. Es wurde mit siedend heißem Tetralin ausgezogen. Aus der erkalteten, dunkelbraunen, stark grün fluorescierenden Tetralin-Lösung fiel auf Zusatz von Alkohol ein rotbrauner Körper aus, der in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Neben Tetralin zeigte sich die Substanz nur noch in Tetrachlorkohlenstoff und Nitro-benzol löslich; in Alkali war sie unlöslich. Sie schmolz unter Dunkelgrünfärbung gegen 340° .

0.1731 g Sbst.: 0.2020 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OCl}_2$. Ber. Cl 28.25. Gef. Cl 28.87.

Die Analyse deutet darauf hin, daß in dem *peri*-Naphthindandion ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt worden ist und sich ein 1-Keto-3.3-dichlor-*peri*-naphthindan (IV.) gebildet hat. Bei einem Versuch, das Chlor durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig zu eliminieren, blieb die Substanz unverändert.

Reduktion des *peri*-Naphthindandions.

Das *peri*-Naphthindandion zeigte sich reduzierenden Agenzien gegenüber außerordentlich widerstandsfähig. Ein Versuch, das Indandion nach Clemmensen¹⁾ mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zu reduzieren,

¹⁾ B. 46. 1837 [1913].

lieferte nach 24-stündigem Kochen das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Weitere Versuche, eine Reduktion in heißer Eisessiglösung mit amalgamiertem Zink bzw. Magnesium, Zinkstaub in alkalischer Lösung, Natriumamalgam, Natrium und Amylalkohol, Natrium und Cyclohexanol zu erreichen, verliefen ebenfalls ergebnislos. Teils wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen, teils wurden amorphe, in Alkali noch lösliche Produkte gefaßt. Ebenso versagte die von Mailhe und Godon¹⁾ angegebene Reduktionsmethode mit Ameisensäure und fein verteiltem Nickel.

Während das *peri*-Naphthindandion bei 4-tägigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und rotem Phosphor unverändert blieb, zeigte sich die Behandlung mit diesen Agenzien unter Druck als der einzige Weg, um das Indandion in eine Substanz von Kohlenwasserstoff-Charakter zu verwandeln. Nachfolgende Versuchsbedingungen haben sich hierbei am geeignetsten erwiesen:

5 g *peri*-Naphthindandion, 3 g roter Phosphor und 12 g Jodwasserstoffsäure (d 2.0) wurden 20 Stdn. im Einschlußrohr auf durchschnittlich 160–180° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres stellte dessen Inhalt ein dunkelbraunes, schwerflüssiges Öl dar. Je fünf in dieser Weise angesetzte Bombenrohre wurden gemeinsam aufgearbeitet. Ihr Inhalt wurde erst mit Äther, dann mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült und solange mit Äther geschüttelt, bis die dickliche, zähe Masse in Lösung gegangen war. Die ätherische Lösung wurde zunächst mit Wasser, dann 2- bis 3-mal mit schwefliger Säure, wieder mit Wasser, darauf mit verd. Natronlauge und schließlich wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein leichtflüssiges, goldgelbes, leicht blau fluoreszierendes Öl zurück, das in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage destilliert wurde. Bei 17 mm Druck ging von 130–160° ein gelb gefärbtes, leichtflüssiges Öl über (ca. 10 g)²⁾.

25 g des von 130–160° übergegangenen Destillates³⁾ wurden mit Hilfe einer Brühischen Vorlage bei 17 mm Druck über Natrium fraktioniert destilliert.

I. 120–142° (3.5 g). II. 142–144° (1.7 g). III. 144–148° (10.7 g) [145–147.5° Neigung zur Konstanz]. IV. 148–152° (4.8 g). V. 152–170° (3.1 g).

Die Fraktionen I–IV stellten leichtflüssige, wasserhelle Öle dar, Fraktion V war gelblich verfärbt. Fraktion III wurde nochmals über Natrium bei 20 mm Druck destilliert.

I. 146–148.5° (3.8 g). II. 148.5–150° (6.0 g).

¹⁾ Bl. [4] 21, 61; C. 1917, II 371.

²⁾ Nach dem Entleeren der Vorlage und Fortsetzung der Destillation stieg die Temperatur schnell bis gegen 400°, wobei unter teilweiser Zersetzung ein dickes, rotgelbes Öl überging, das einen an Phosphorwasserstoff erinnernden Geruch besaß und nach dem Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrte. Das Material erwies sich als phosphorhaltig.

³⁾ Gewonnen durch Aufarbeitung mehrerer Serien von Reduktionsversuchen.

Fraktion II wurde analysiert. 2.003 mg Sbst.: 6.32 mg CO₂, 2.17 mg H₂O. — 2.757 mg Sbst.: 8.71 mg CO₂, 2.93 g H₂O.

C₁₃H₂₂. Ber. C 87.56. H 12.44.
Gef. » 86.08, 86.19, » 12.12, 11.89.
C₁₃H₁₂. Ber. » 92.80 » 7.20.

Der Wasserstoff-Gehalt ist für ein *peri*-Naphthindan, C₁₃H₁₂, viel zu hoch und deutet auf eine Überhydrierung hin. Die sich zu 100 nicht ergänzenden Analysenwerte lassen sich auf den Gehalt an einer sauerstoffhaltigen Verunreinigung schließen.

Aus fünf anderen Ansätzen, bei denen je 5 g *peri*-Naphthindandion, 5 g Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) und 3 g roter Phosphor 10 Stdn. meist auf 160°, zuletzt bis 200° im Einschlußrohr erhitzt wurden, resultierte bei analoger Aufarbeitung ein Reaktionsprodukt, das bei 15 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

I. 120—130°. II. 130—140°. III. 140—150°.

Alle drei Fraktionen waren wasserklare, leichtflüssige Öle.

Fraktion II: 0.1570 g Sbst.: 0.5062 g CO₂, 0.1546 g H₂O. — 0.1649 g Sbst.: 0.5305 g CO₂, 0.1646 g H₂O.

C₁₃H₂₀. Ber. C 88.56. H 11.44.
Gef. » 87.96, 87.77, » 11.02, 11.17.

Fraktion III: 0.1150 g Sbst.: 0.3776 g CO₂, 0.1117 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.59, H 10.41.
Gef. » 89.58, » 10.87.

Die Analysen deuten darauf hin, daß die Fraktionen Kohlenwasserstoffe verschiedener Hydrierungsstufen enthalten. Die Analyse der Fraktion III entspricht Werten, die sich für ein Hexahydro-*peri*-trimethylen-naphthalin berechnen. Die Dichte dieser Fraktion wurde zu $d_4^{22} = 0.9624$, der Brechungsindex $n_D^{22} = 1.5209$ ermittelt. Hieraus berechnet sich die Molekularrefraktion:

C₁₃H₁₈ $\left[\right]^{22}$. Ber. M.-R. 55.7. Gef. M.-R. 55.1.

Gelegentlich eines Versuches, bei dem auf 5 g Indandion 12 g Jodwasserstoffsäure (*d* 2.0) und nur 2 g roter Phosphor zur Anwendung kamen, wurde ein jodhaltiges Reduktionsprodukt erhalten, das aber ebenso wie die oben beschriebenen Kohlenwasserstoff-Produkte zur Gewinnung des *peri*-Naphthindans herangezogen werden konnte.

peri-Naphthindan (*peri*-Trimethylen-naphthalin).

Die durch Erhitzen des *peri*-Naphthindandions mit Jodwasserstoff und Phosphor unter Druck erhaltenen Reduktionsprodukte, die ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen verschiedener Hydrierungsstufen darzustellen schienen, wurden durch Überleiten über erhitztes metallisches Kupfer der Dehydrierung unterworfen. 25 g des durch einmalige Rektifikation über Natrium gereinigten Kohlenwasserstoff-Gemisches wurden unter gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Kohlensäure-Stromes aus einem Tropf-

richter langsam in ein Verbrennungsrohr einlaufen gelassen, das mit einer 35 cm langen Schicht frisch reduzierten und auf 500° erhitzten Kupfers beschickt war. Die Operation wurde so geleitet, daß sie in etwa 1¼ Stdn. beendet war. Als Destillat wurde ein dunkelbraunes Öl von petroleum-ähnlichem Geruch aufgefangen¹⁾. Nach dem Erkalten wurde das Rohr mit Äther ausgespült, und der nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand mit dem Destillat vereinigt (20 g). Bei der nun folgenden Vakuum-Destillation dieses Produkts gingen bei 16 mm Druck bis 155° 10 g eines gelben, bläulich fluoreszierenden Öles (A) über, von 155–180° ein in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Öl (ca. 1 g) (B). Im Kolben verblieb ein verhältnismäßig beträchtlicher, dunkelbrauner, harziger Rückstand, der sich bei weiterem Steigern der Temperatur zersetzte. Das fest gewordene Destillat B krystallisierte aus verd. Alkohol in weißen, seidenglänzenden Blättchen vom Schmp. 66–67°.

0.1178 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.80, H 7.20.

Gef. » 92.43, » 7.46.

In dieser Substanz liegt das schon von Langstein²⁾ in geringer Menge durch Abbau des Pyrens dargestellte *peri*-Naphthindan (*peri*-Trimethylen-naphthalin) (III.) vor. Sein Schmp. wird von Langstein zu 68–69° angegeben. Der Kohlenwasserstoff erwies sich in Übereinstimmung mit Langsteins Angaben als sehr luft-empfindlich. Schon bei 1-stündigem Stehen im Exsiccator färbte er sich unter Sinken des Schmelzpunktes gelb. Die Substanz wurde deshalb unter Kohlensäure aufbewahrt.

Das in roten Nadeln krystallisierende Pikrat des Kohlenwasserstoffs bräunte sich, wenn es keiner weiteren Reinigung unterzogen wurde, bei 100° und schmolz bei 128–130°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol verfärbte sich die Substanz bei 124° und schmolz bei 134–135°³⁾.

0.0701 g Sbst.: 0.1463 g CO₂, 0.0227 g H₂O.

C₁₅H₁₂, C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. C 57.42, H 3.81.

Gef. » 56.94, » 3.62.

Auch das Pikrat verändert sich beim Stehen. Beim Zersetzen von frisch dargestelltem Material mit Ammoniak in der Kälte wurde der Kohlen-

¹⁾ Bei einem Vorversuch war die Vorlage mit einem Azotometer verbunden und der lebhaft sich entwickelnde Wasserstoff über Kalilauge aufgefangen worden. Da jedoch auch Zersetzungsdämpfe in das Azotometer gelangten, wurde von einer quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs Abstand genommen.

²⁾ M. 31, 867; C. 1910, II, 1760.

³⁾ Langstein gibt für das offenbar nicht umkrystallisierte Pikrat an, daß es, nach Braunfärbung von 80° an, bei 127° schmilzt.

wasserstoff vom rohen Schmp. 58–60° abgeschieden. Wurde jedoch ein Material, das einen Tag an der Luft gestanden hatte, in der gleichen Weise zerlegt, so wurde ein gelbes Produkt erhalten, das sich bei 165° bräunte und sich erst gegen 275° zersetzte.

Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von *peri*-Naphthindan und 1.3.5-Trinitro-benzol wurde ein aus Alkohol in gelben Nadeln gut krystallisierendes Additionsprodukt erhalten, das nach Verfärbung von 130° an bei 159–160° schmolz.

0.0632 g Sbst.: 0.1395 g CO₂, 0.0239 g H₂O.

C₁₃ H₁₂, C₆ H₃ (NO₂)₃. Ber. C 59.86, H 3.97.

Gef. » 60.22, » 4.22.

Das ölige Destillat (A) gab kein Pikrat und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Es wurde nochmals der Dehydrierung unterworfen, wodurch eine weitere Menge von *peri*-Naphthindan gewonnen werden konnte. Die Destillation des Kohlenwasserstoffs wurde diesmal unter Berücksichtigung seiner Sauerstoff-Empfindlichkeit in einer Kohlensäure-Atmosphäre unter vermindertem Druck vorgenommen. Im Destillationskolben verblieb diesmal nur ein geringer Rückstand.

Kondensation

von Malonylbromid mit *peri*-Naphthindan.

1 g *peri*-Naphthindan und 2 g Malonylbromid wurden in 7 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. 2 g Aluminiumchlorid, portionsweise zugesetzt, bewirkten sofort eine unter lebhafter Halogenwasserstoff-Entwicklung verlaufende Reaktion. Die anfangs grünblaue Lösung färbte sich unter Abscheidung einer festen Masse dunkelbraun. Nach ½-stündigem Stehen wurde mit Eis zersetzt, der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende dunkelbraune Produkt mechanisch vom Wasser getrennt und durch Abpressen auf Ton von geringen harzigen Beimengungen befreit. Nach dem Waschen mit Wasser wurde es unter Erwärmen in verd. Natronlauge gelöst und von einer geringen Menge einer harzigen Masse abfiltriert. Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Anwärmen mit Salzsäure ein hellgelber, amorpher Niederschlag (0.25 g). Die Substanz, in der vermutlich das 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-1.3-diketo-pyren (VIII.) vorliegt, war bei 280° noch nicht geschmolzen.

Reduktion des Kondensationsproduktes zum Pyren.

Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung unter Anwendung eines langsamen Wasserstoff-Stromes der Zinkstaub-Destil-

lation unterworfen. Es ging ein gelbes bis gelblichrotes Öl über, das im kalten Teile des Destillationsrohres alsbald zu krystallinischen Blättchen erstarrte. Sie schmolzen, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bei 138—140° unter vorherigem Erweichen. Reines Pyren schmilzt bei 148—150°, doch haben verschiedene Forscher, u. a. Bamberger¹⁾ und Freund²⁾ darauf hingewiesen, daß der Schmp. des Pyrens schon durch sehr geringe Verunreinigungen eine starke Depression erleidet. Von einer weiteren Reinigung der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde abgesehen, da das charakteristische Pikrat zur Identifizierung der Substanz geeigneter erschien.

Zur Überführung in das Pikrat wurde die Substanz in wenig Alkohol gelöst und heiß mit einer alkoholischen Pikrinsäure-Lösung versetzt, worauf sich alsbald lange, rote Nadeln vom Schmp. 215° abschieden.

3.272 mg Subst.: 7.27 mg CO₂, 0.85 mg H₂O.

C₁₆H₁₀, C₆H₂(NO₂)₃(OH). Ber. C 61.24, H 3.04.

Gef. » 60.62, » 2.91.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmp. des Pikrats auf 218—219° und wurde durch direkten Vergleich und Mischprobe mit aus natürlichem Pyren dargestelltem Pikrat mit diesem identisch befunden.

360. Karl Fleischer und Gregor Feldmeier: Über die *ar*-Aldehyde des Tetrahydro-naphthalins.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 22. August 1922.)

In dem *ar*-1-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (I.) sowie dem *ar*-2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin (III.) stehen Ausgangsmaterialien zur Verfügung, die es erlauben, in einer einzigen Reaktionsstufe zu dem *ar*-1- und dem *ar*-2-Aldehyd des Tetrahydro-5.6.7.8-naphthalins (II. und IV.) zu gelangen³⁾:

¹⁾ A. 240, 163 [1887]. Bamberger gibt an, daß erst nach vielfachem Umkrystallisieren die Schmp. des Pyrens und seines Pikrats auf 144.5—145° bzw. 219° stiegen.

²⁾ B. 43, 2129 [1910].

³⁾ vergl. die nach Abschluß unserer Versuche erschienene Mitteilung von v. Braun, B. 55, 1700 [1922].