

Beschreibung der Versuche.

Sämtliche der im theoret. Teil im einzelnen bereits angeführten Stoffe wurden für die Versuche durch Umkristallisieren und Chromatographieren gereinigt.

Es wurden jeweils 0.625×10^{-3} Mol Substanz in Chloroform gelöst, dazu 100 ccm $n/10$ -Benzopersäure (80 mg aktiver Sauerstoff) gegeben, auf 250 ccm mit Chloroform aufgefüllt und bei $+4^\circ$ stehengelassen.

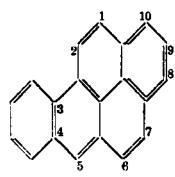
Zur Titration wurden jeweils 25 ccm entnommen, mit 25 ccm $n/5$ -Kaliumjodidlösung und 2 ccm 2-n. Schwefelsäure versetzt und durchgeschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $n/20$ -Thiosulfatlösung titriert.

3. Hans-Joachim-Eckhardt: Versuche am 3,4-Benzpyren*).

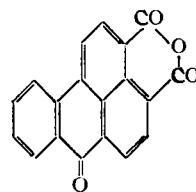
[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Institut Göttingen.]

(Eingegangen am 20. November 1939).

Von den vor einiger Zeit von Windaus und Rennhak¹⁾ beschriebenen Derivaten des 3,4-Benzpyrens (I) konnten inzwischen durch Windaus und Raichle²⁾ die Konstitution des Acetylbenzpyrens und der daraus erhaltenen Carbonsäure aufgeklärt werden; die Acetylgruppe ist sehr wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 10 eingetreten.



I.



II.

Ich habe versucht, den Sitz der Nitrogruppe an dem von Windaus und Rennhak beschriebenen Nitrobenzpyren zu bestimmen. Durch Curtiusschen Abbau der 3,4-Benzpyren-carbonsäure-(10) erhielten Windaus und Raichle³⁾ ein Amin, das verschieden ist von dem 3,4-Benzpyrenamin, das durch Reduktion des Nitrobenzpyrens entsteht¹⁾.

Somit ist das Kohlenstoffatom 10 als Sitz der Nitrogruppe ausgeschlossen, und man kann als wahrscheinlich annehmen, daß diese entweder an C₆ oder C₈ haftet, da Vollmann und Mitarbeiter³⁾ in einer größeren Arbeit am Pyren und Benzpyren nachweisen konnten, daß die Kohlenstoffatome 3, 5, 8 und 10 weitaus am reaktionsfähigsten sind und in erster Linie für Substitutionen in Frage kommen.

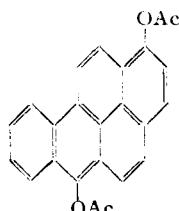
*) Die vorliegende Arbeit mußte im Mai dieses Jahres infolge meiner Einziehung zum Militärdienst abgebrochen werden und konnte nicht früher veröffentlicht werden.

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 249, 256 [1937].

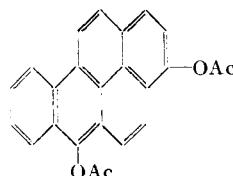
²⁾ A. 587, 157 [1939].

³⁾ A. 581, 1 [1937].

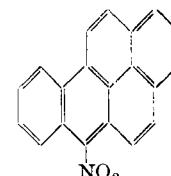
Diese Arbeitshypothese konnte durch Oxydationsversuche mit Chromtrioxyd gestützt werden. Bei energischer Oxydation mit einem Überschuß von Chromsäure erhält man aus Nitrobenzpyren Benzanthron-*peri*-dicarbonsäure-anhydrid(II). Danach kann die Nitrogruppe nur an den Kohlenstoffatomen 5, 8, 9 oder 10 stehen. Wie oben ausgeführt, scheidet aber C₁₀ als Haftstelle aus; auch C₉ ist auszuschließen, da Vollmann und Mitarbeiter am Pyren nachgewiesen haben, daß das Kohlenstoffatom 9 außerordentlich reaktionsträge ist, wohingegen die Nitrierung des Benzpyrens sehr leicht erfolgt.



III.



IV.



V.

Bei der Oxydation unter milderer Bedingungen erhält man aus Nitrobenzpyren ein Benzpyrenchinon-Gemisch, das nur noch Spuren Stickstoff enthält, und woraus nach der reduzierenden Acetylierung Benzpyren 5,10-hydrochinon-diacetat (III) und Benzpyren-5,8-hydrochinon-diacetat (IV) isoliert werden konnten. Eine ähnliche Reaktion — Übergang eines aromatischen Nitrokörpers in Chinone bei Eliminierung der Nitro-Gruppe unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln — konnte bereits beim 9-Nitro-anthracen und 9-Nitro-phenanthren⁴⁾ beobachtet werden, die mit Chromsäure in 9,10-Antrachinon bzw. 9,10-Phenanthrenchinon übergeführt werden können.

Das Ergebnis des Versuches läßt auch C₈ als Sitz der Nitrogruppe ausscheiden, da ein 8-Nitro-benzpyren bei der Oxydation entweder reines Benzpyren-5,8-chinon, oder ein Gemisch desselben mit einem 8-Nitro-benzpyren-5,10-chinon hätte geben müssen.

Als Haftstelle verbleibt also für die Nitrogruppe nur das Kohlenstoffatom 5, womit die Konstitution des Nitro-benzpyrens als 5-Nitro-3,4-benzpyren (V) erwiesen ist.

Eine inzwischen erschienene Arbeit von Fieser und Hershberg⁵⁾ bestätigt das Versuchsergebnis dadurch, daß es Fieser gelang, durch Oxydation des aus dem 5-Nitro-benzpyren zugänglichen Amins mittels salpetriger Säure zum Benzpyren-5,10-chinon ebenfalls das C-Atom 5 als Sitz der Nitro- bzw. Aminogruppe zu ermitteln.

Hrn. Prof. Dr. Windaus bin ich für seine Anregungen und Unterstützung sowie der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

⁴⁾ Siehe Beilstein.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1565 [1939].

Beschreibung der Versuche.

1) Benzanthon-*peri*-dicarbonsäure-anhydrid.

300 mg 5-Nitro-3,4-benzpyren werden in 110 ccm siedendem Eisessig gelöst und dazu 1.5 g Chromsäure — in 10 ccm Eisessig-Wassergemisch gelöst — gegeben. Die Mischung bleibt für kurze Zeit ohne Wärmezufuhr im Sieden und wird dann noch 15 Min. am Rückflußkühler gekocht. Aus der dunklen Lösung scheiden sich beim Erkalten 80 mg gelbe Krystalle von Benzanthon-*peri*-dicarbonsäure-anhydrid aus (bei mehrtägigem Stehenlassen erhält man weitere 40 mg). Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol schmelzen diese bei 364—365° (unt. Zers.) und geben mit konz. Schwefelsäure oder alkalischer Hyposulfit-Lösung die charakteristischen Farbreaktionen³⁾.

2. Benzpyren-hydrochinon-diacetat.

1300 mg 5-Nitro-benzpyren werden in 1300 ccm siedendem Eisessig gelöst, auf 90° abgekühlt und mit 1.9 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig-Wassergemisch versetzt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nach weiteren 15 Min. Erwärmen auf 90° werden 2/3 des Lösungsmittels im Vak. abgedampft, der Rest mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die rote Chloroformlösung wird mit verd. Bicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. zur Trockne eingedampft. Der tiefrote Rückstand (Rohchinon) enthält 82—84% C, 3.5% H und nur Spuren von N. (Ber. für Benzpyrenchinon: 85.11% C, 3.45% H.) Er wird in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und an eine Säule von Aluminiumoxyd (Merck, wasserfrei) von 20 cm Länge und 3 cm Querschnitt adsorbiert. In den obersten Schichten der Säule bilden sich ein schwarzer und ein roter Ring aus, die beide sehr fest haften. Außerdem beobachtet man verschiedene rasch durchlaufende gelbe Zonen. Die ersten 100 ccm des gelben Eluats enthalten meist noch 10—20 mg Ausgangsmaterial, aus den nächsten 200—300 ccm konnte, sofern das 5-Nitro-benzpyren nicht besonders gereinigt worden war (2-mal an Aluminiumoxyd adsorbiert), ein gelber, schwerlöslicher Stoff nach dem Abdampfen des Benzols isoliert werden (10—50 mg), der in gelben Nadeln aus Nitrobenzol krystallisiert und bei 294° schmilzt. Die analytische Zusammensetzung ist die eines Dinitrobenzpyrens.

4.211 mg Sbst.: 10.780 mg CO₂, 1.090 mg H₂O. — 3.115 mg Sbst.: 0.215 ccm N₂ (20°, 757 mm).

C₂₀H₁₀N₂O₄. Ber. C 70.13, H 2.95, N 8.19. Gef. C 69.93, H 2.90, N 8.01.

Es ist noch zu prüfen, ob dieses Dinitrobenzpyren, das man auch bei der Darstellung des 5-Nitro-benzpyrens immer neben diesem isolieren kann, identisch ist mit dem Dinitrobenzpyren, das Windaus und Rennhak bei der Einwirkung von heißer Salpetersäure auf Benzpyren erhalten haben. Es wird ein Schmp. von 286° angegeben und die Farbe der Krystalle als rot bezeichnet. Da aber dieser Stoff s. Zt. nicht chromatographisch gereinigt wurde, können die Abweichungen leicht durch Beimengungen erklärt werden.

Mit den nächsten 500—800 ccm Benzol werden die weiteren gelben Zonen ausgewaschen, doch lässt sich daraus nichts isolieren.

Nach Zugabe von 0.3% Methanol zu dem zur Elution verwandten Benzol gelingt es auch, den roten Ring der Chinone, zu eluieren und man kann nach dem Einengen des Lösungsmittels und Ausfällen mit Petroläther etwa 300 mg des leuchtend roten Chinongemisches isolieren, das unscharf bei 210—220° schmilzt. Durch sehr häufiges Umlösen aus Chlorbenzol kann man es auch zum Teil kristallin erhalten (orangerote Nadeln vom Schmp. 280°, wahrscheinlich Benzpyren-5,10-chinon). Doch erweist sich die Trennung der Hydrochinondiacetate als praktischer.

300 mg Benzpyrenchinon-Gemisch werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1 g Zinkstaub und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Zinkstaubs scheiden sich beim Erkalten etwa 50 mg gelber Krystalle aus, der Rest wird durch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser abgeschieden. Zur Trennung von dunkel gefärbten Verunreinigungen empfiehlt sich Adsorption an Aluminiumoxyd unter Verwendung von warmem Xylo zum Eluieren. (Zusatz von Methanol ist zu vermeiden, da sonst eine Verseifung und Oxydation der Substanz in der Säule zu beobachten ist — Rotfärbung.)

Die Isolierung der Isomeren aus dem Diacetat-Gemisch erweist sich bei Vorliegen so geringer Mengen Substanz als wesentlich schwieriger als Vollmann u. Mitarb. beschrieben haben. Am besten erwärmt man zunächst das Gemisch mit wenig Xylo auf 90—100°, filtriert rasch ab und kristallisiert das Ungelöste aus Xylo um. Auf diese Weise gelingt es, den schwerlöslichen Anteil auf den Schmp. des Benzpyren-5,10-hydrochinon-diacetats von 241° zu bringen. Er bildet dann feine Nadeln von hellgelber Farbe.

5.186 mg Sbst.: 14.290 mg CO₂, 2.030 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₄. Ber. C 78.23, H 4.40. Gef. C 78.47, H 4.28.

Die leichtlöslichen Anteile schmelzen nach Umkristallisieren aus Xylo konstant bei 202—203°. (Benzpyren-5,8-hydrochinon-diacetat.)

5.432 mg Sbst.: 15.605 mg CO₂, 2.140 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₄. Ber. C 78.23, H 4.40. Gef. C 78.34, H 4.40.

3) Benzpyren-5,10-chinon.

30 mg 3,4-Benzpyren-5,10-hydrochinon-diacetat (Schmp. 241°) werden mit 2-n. Natronlauge unter Zusatz von etwas Hyposulfit 10 Min. erhitzt, filtriert und mit Luft durchgeschüttelt. Dabei fällt das Benzpyren-5,10-chinon aus, das aus Chlorbenzol in orangeroten Nadeln vom Schmp. 290° kristallisiert und die Farbreaktionen mit Schwefelsäure in richtiger Weise gibt.

Der entsprechende Versuch mit 3,4-Benzpyren-5,8-hydrochinon-diacetat ergab ein leuchtend rotes Chinon vom Schmp. 238—240°, das aber nicht völlig rein zu erhalten war.