

ab: Ausb. 380 mg (15% d.Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden zugespitzte Stäbchen vom Schmp. 147° (k.Th.) (ab 141° gesintert) erhalten. Zur Analyse wurde 2 Stdn. i. Hochvak. bei 56° getrocknet.

$C_8H_{11}N \cdot C_6H_3O_2N_3$  (350.3) Ber. C 48.00 H 4.03 Gef. C 48.27 H 4.19

Bei einer entsprechenden Selen-Dehydrierung wurden aus 5.0 g Demissidin<sup>3)</sup> (nicht gereinigt) mit 12.5 g Selen 500 mg Pikrat erhalten, das nach Umkristallisieren aus Alkohol und Methanol bei 147–148° (k.Th.) (sintert ab 141°) schmolz.

Gef. C 48.38 H 4.07

Misch-Schmelzpunkte beider Pikrate 147–148° (k.Th.), nach Sintern ab 141°. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen sind identisch.

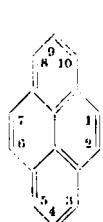
## 56. Franz Runge und Arno Meckelburg: Auffindung und Synthese von 4,9-Dimethyl-pyren

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg]

(Eingegangen am 27. September 1952)

4,9-Dimethyl-pyren wurde als Bestandteil aus dem hochsiedenden Rückstand der Benzin-Synthese isoliert und seine Konstitution durch Synthese bewiesen.

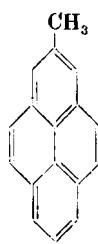
Bei der Isolierung und Identifizierung von chemischen Individuen in den hochsiedenden Rückständen der Benzin-Synthese nach dem Hochdruckverfahren, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, fanden wir neben reichlichen Mengen Pyren (I) ein Methylpyren, das sich als 4-Methyl-pyren (II) erwies. Zu seiner Identifizierung dienten das Pikrat mit dem Schmp. 193–194<sup>1)</sup> und das Absorptionsspektrum<sup>2)</sup>. Außerdem wurde ein Dimethylpyren gefunden, worauf bereits in einer Patentschrift<sup>3)</sup> hingewiesen worden ist, ohne daß seine Konstitution mitgeteilt wurde.



I



II



III

<sup>1)</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. **531**, 37 [1937].

<sup>2)</sup> J. W. Cook u. C. L. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1934**, 366.

<sup>3)</sup> Franz. Pat. 816162 (C. 1937 II, 3846). Nach Einreichen dieser Arbeit wurde uns die Veröffentlichung von M. Orchin, L. Reggel u. R. A. Friedel (J. Amer. chem. Soc. **74**, 1094 [1952]) bekannt, in der die Darstellung von 4,9-Dimethyl-pyren aus Dimesityl beschrieben wird.

Wir haben das Absorptionsspektrum der unbekannten Substanz aufgenommen und mit dem des Pyrens und 4-Methyl-Pyrens (II) verglichen. Aus dem Diagramm (s. Abbild.) konnten wir schon ablesen, daß die unbekannte Verbindung ein Dimethylpyren sein mußte, da sich die Absorptionsbanden von Pyren über das Methylpyren nahezu gesetzmäßig zum langwelligen Gebiet hin verschieben.

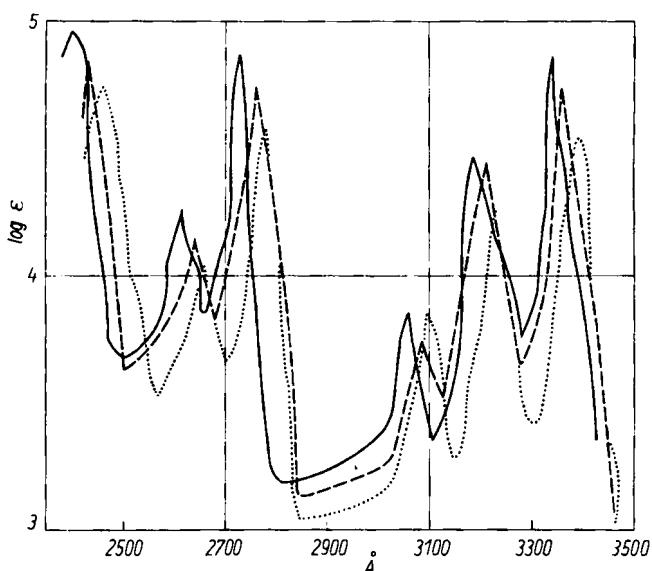
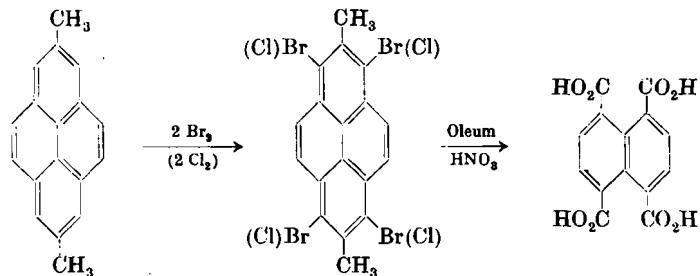


Abbildung. Absorptionsspektrum von Pyren (I) —, 4-Methyl-pyren (II) ——, 4,9-Dimethyl-pyren (III) .....; Lösungsmittel: Methylenchlorid

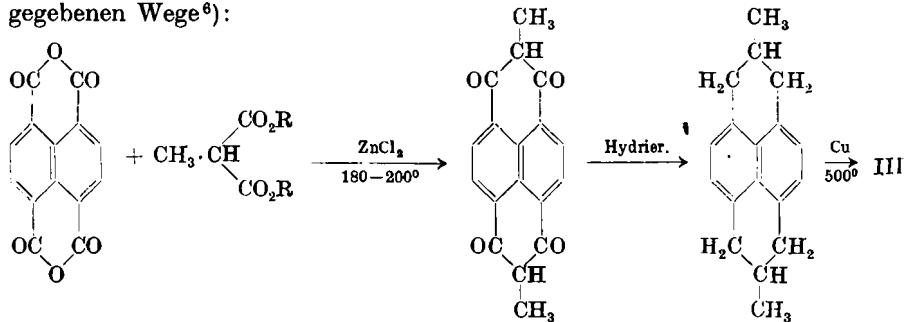
Als Lichtquelle wurde eine Wasserstofflampe benutzt, da ein Wolframfunken nicht zur Verfügung stand.

Für das in Frage kommende Dimethylpyren gibt es zahlreiche Isomeriemöglichkeiten. 1,2-Dimethyl-pyren ist kürzlich von H. Dannenberg und H. Brachert<sup>4)</sup> beschrieben worden. Die Schmelzpunkte der dort beschriebenen Verbindung und des Pikrates stimmen aber nicht mit denen unserer Verbindung überein. Zur weiteren Konstitutionsaufklärung haben wir unser Dimethylpyren halogeniert und erhielten Tetrahalogen-Derivate, in denen nach der Beobachtung von Vollmann und Mitarbb.<sup>1)</sup> die ersten 4 Halogen-Atome in 3.5.8.10-Stellung eingetreten sein müssen; an diesen Stellen können sich also keine Methyl-Gruppen befinden. Denn bei oxydativem Abbau der Halogen-Verbindungen wurde die Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) erhalten, ein Beweis dafür, daß sich in 1.2.6.7-Stellung auch nicht eine einzelne Methyl-Gruppe befinden kann, da sonst eine Pentacarbonsäure hätte entstehen müssen. Es bleiben demnach für die beiden Methyl-Gruppen nur noch die Stellen 4 und 9 übrig, die Reaktionen hatten demnach folgenden Verlauf genommen:

<sup>4)</sup> Chem. Ber. 84, 504 [1951].



Um den endgültigen Beweis für die Stellung der Methyl-Gruppen zu liefern, versuchten wir die Synthese des 4,9-Dimethyl-pyrens (III) gemäß den bereits bekannten Pyren-Darstellungsmethoden<sup>5)</sup>. Nach sehr zahlreichen Versuchen glückte schließlich die Synthese auf dem durch die folgenden Formeln wiedergegebenen Wege<sup>6)</sup>:



M. Freund und K. Fleischer<sup>6)</sup> hatten ihr Kondensationsprodukt aus Naphthalintetracarboxylic anhydrid und Malonester der Zinkstaubdestillation unterworfen, die bei uns, auch in der Modifikation von E. Clar<sup>7)</sup>, nicht zum Ziele führte. Wir reduzierten mit konz. Jodwasserstoffsäure zu dem Tetrahydropyren und dehydrierten dann durch Erhitzen mit Kupfer. Nach einer chromatographischen Behandlung wurde das 4,9-Dimethyl-pyren rein erhalten.

Die Identität mit dem aus den Benzin-Synthese-Rückständen erhaltenen Material wurde durch sehr genaue Untersuchungen mit einem Schmelzpunktsmikroskop festgestellt. Gute Übereinstimmung ergaben beim Vergleich die Pikrate, die eutektischen Temperaturen mit Anthracen und der Misch-Schmelzpunkt.

Als interessantes Ergebnis war unter dem Mikroskop ein bei 204.5° liegender Umwandlungspunkt zu beobachten, bei dem die Kristallnadeln, die auch bei einer Sublimation zunächst entstehen, in die rhombische Form übergingen, in welcher ja auch Pyren kristallisiert. Die Ausmessungen der Absorptionsbanden ergaben beim synthetischen Produkt dasselbe Bild wie bei dem isolierten.

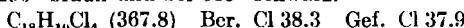
Wir danken dem Leunawerk für die Überlassung des Ausgangsmaterials und für die weitgehende Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

<sup>5)</sup> R. Weizenböck, Mh. Chem. **34**, 193 [1913]; M. Freund u. K. Fleischer, Liebigs Ann. Chem. **402**, 77 [1913]; K. Fleischer u. E. Retze, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3280 [1923]; J. v. Braun, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 956 [1928]; J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] **1934**, 366; W. Baker, J. F. W. McOmie u. J. M. Norman, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1114. <sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. **402**, 77 [1913].

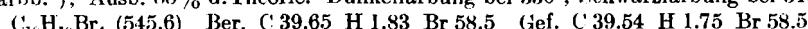
<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1645 [1939].

### Beschreibung der Versuche

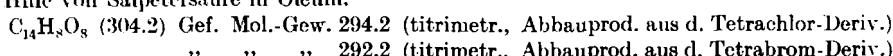
**3.5.8.10-Tetrachlor-4,9-dimethyl-pyren:** Darstellung gemäß Fierz-David und Blangey<sup>8)</sup>; Ausb. 79.4% d.Theorie. Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt; sie wird bei 290° braun und bei 315° schwarz.



**3.5.8.10-Tetrabrom-4,9-dimethyl-pyren:** Darstellung gemäß Vollmann und Mitarbb.<sup>1)</sup>; Ausb. 88% d.Theorie. Dunkelfärbung bei 330°, Schwarzfärbung bei 345°.



Oxydativer Abbau des Tetrachlor- bzw. Tetrabrom-dimethylpyrens nach Fierz-David und Blangey<sup>8)</sup> zur Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8) mit Hilfe von Salpetersäure in Oleum.



Umsetzung von Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid mit Methylmalonsäureester nach Freud und Fleischer<sup>6)</sup>: 10 g Dianhydrid wurden mit 44 g Methylmalonsäure-äthyl-methylester und 20 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid 3 Stdn. bei 180° verrührt. Im Laufe der zweiten Stunde färbe sich die Reaktionsmasse hellbraun, gegen Ende der Reaktionszeit wurde sie schwarzbraun. Anschließend wurde mit heißem Wasser versetzt, um das Zinkchlorid herauszulösen, und abgesaugt. Darauf wurde in 10-proz. Ammoniak-Lösung aufgenommen und von geringen unlöslichen Anteilen durch Absaugen getrennt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fielen rote Flocken aus; Ausb. nach dem Trocknen auf Ton 10 g.

Dieses Produkt wurde zweimal mit je 100 ccm Eisessig und dreimal mit je 100 ccm Propanol ausgekocht; als Rückstand verblieben 4 g rotbraunes Pulver. Dieses hatte keinen Schmelzpunkt und ließ sich auch nicht umkristallisieren.

**Reduktion mit Jodwasserstoffsäure:** 5 g des Kondensationsproduktes wurden mit 3 g rotem Phosphor und 8 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) in einem Bombenrohr 10 Stdn. auf 160° und dann weitere 10 Stdn. auf 200° erhitzt.

Nach Öffnen des Rohres befand sich in diesem eine zähflüssige, schwarze Masse, die erschöpfend mit Benzol extrahiert wurde. Die benzolische Lösung wurde dann mit Wasser, zweimal mit Schwefliger Säure und mit Natronlauge gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl; Ausb. 1 g.

**Dehydrierung mit Kupfer:** Das vorstehend beschriebene Reduktionsprodukt wurde in einem Verbrennungsrohr aus einem Schiffchen im Kohlendioxyd-Strom bei 500° über frisch reduziertes Kupfer geleitet. In der Vorlage schlügen sich gelbliche Kristalle von 4,9-Dimethylpyren (III) nieder; Ausb. 600 mg.

Nach Lösen in Benzol wurde III in einer kleinen Säule über Aluminiumoxyd nach Brockmann chromatographiert. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Propanol wurde der Schmp. 233.8° erhalten. Die Substanz gab ein in roten Nadeln kristallisierendes Pikrat vom Schmp. 226.5°, aus dem sich durch Behandeln mit Natriumcarbonat die Verbindung III zurückgewinnen ließ.

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Boëtius-Mikroheiztisch ermittelt<sup>9)</sup> und hatten folgende Werte:

Untersuchte Verbindung	Isoliertes 4,9-Dimethyl-pyren	Synthet. 4,9-Dimethyl-pyren aus Benzol u. Propanol	Synthet. 4,9-Dimethyl-pyren über das Pikrat gereinigt
	a	b	c
Schmelzpunkt .....	238.5°	233.8°	237.3°
Misch-Schmelzpunkt aus a+c	238.5°	—	—
Schnellpunkt des Pikrats ....	227.2°	226.5°	—
Umwandlungspunkt .....	204.5°	204.5°	204.5°
Eutekt. Temp. mit Anthracen.	179.5°	—	178.5°

<sup>8)</sup> Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 4. Aufl. S. 165 - 166 (1938).

<sup>9)</sup> Ausgeführt von Dipl.-Chem. K. Kraft.