

HERMANN STETTER und MAXIMILIAN SCHWARZ

SYNTHESE DES 4.5.9.10-TETRAAZA-PYRENS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

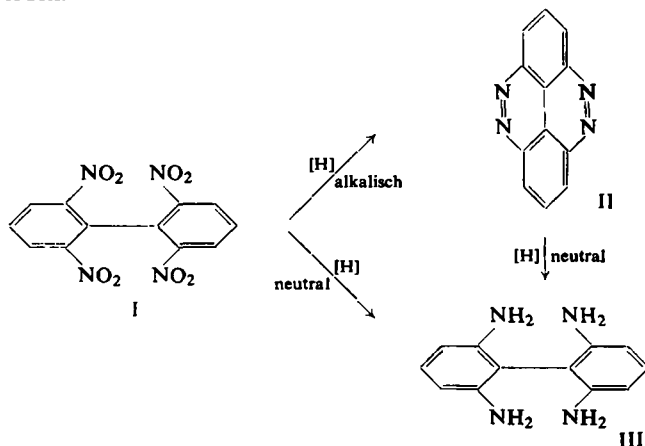
(Eingegangen am 9. April 1957)

Es wird die Synthese des 4.5.9.10-Tetraaza-pyrens durch katalytische Hydrierung von 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl im alkalischen Milieu beschrieben.

Bereits 1911 versuchten W. BORSCHÉ und D. RANTSCHÉFF¹⁾ die Synthese des 4.5.9.10-Tetraaza-pyrens (II). Ähnlich der Phenazon-Bildung aus 2.2'-Dinitro-diphenyl sollte 4.5.9.10-Tetraaza-pyren (II) durch geeignete Reduktion von 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I) direkt gebildet werden. Die Synthese scheiterte daran, daß die Ullmann-Reaktion von 2.6-Dinitro-chlorbenzol unter verschiedenen Bedingungen nur spurenweise Diphenyl-Bildung ergab.

Die Ausbeute an 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl konnte nunmehr bis auf 51% d. Th. gesteigert werden, als wir die Umsetzung von 2.6-Dinitro-chlorbenzol mit Kupferpulver in Dimethylformamid durchführten.

Wir versuchten die Reduktionsmethoden, die beim 2.2'-Dinitro-diphenyl zur Phenazon-Bildung führen, auf 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I) anzuwenden. Als Reduktionsmittel, welche beim 2.2'-Dinitro-diphenyl zum Erfolg geführt hatten, wurden Natriumamalgam²⁾, Lithiumalanat³⁾, Natriumsulfid⁴⁾ und Zinkstaub in alkalischer Lösung²⁾ angewandt. In allen diesen Fällen konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert werden.



¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **379**, 176 [1911].

²⁾ E. TÄUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3081 [1891].

³⁾ G. M. BADGER, J. H. SEIDLER und B. THOMSON, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3207.

⁴⁾ F. ULLMANN und P. DIETERLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 25 [1904]; F. E. KING und T. J. KING, J. chem. Soc. [London] **1945**, 824.

Nach J. L. EVERETT und W. C. J. ROSS⁵⁾ soll bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator aus 2.2'-Dinitro-diphenyl Phenazon gebildet werden. Unter diesen Bedingungen erhielten wir aus 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I) ausschließlich das bisher noch nicht bekannte 2.6.2'.6'-Tetraamino-diphenyl (III). Eine Nachprüfung am 2.2'-Dinitro-diphenyl ergab auch hier nur 2.2'-Diamino-diphenyl.

Dagegen gelang es, bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Alkali sowohl die Phenazon-Bildung aus 2.2'-Dinitro-diphenyl als auch die Bildung von 4.5.9.10-Tetraaza-pyren (II) aus 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I) zu erreichen.

Wir nehmen an, daß bei der Phenazon-Bildung aus 2.2'-Dinitro-diphenyl nach Everett und Ross noch genügend Alkali von der Herstellung des Raney-Nickels her in der Lösung vorhanden war.

Die Ausbeute an II beträgt 45% d. Th. Die Verbindung bildet orangebraune Nadeln, die sich ab 310° dunkel färben und sich oberhalb von 360° zersetzen. Durch katalytisch angeregten Wasserstoff im neutralen Milieu tritt Spaltung zu 2.6.2'.6'-Tetraamino-diphenyl (III) ein. Das gleiche Verhalten, Aufspaltung zu 2.2'-Diamino-diphenyl, wird auch beim Phenazon beobachtet⁶⁾.

Das UV-Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit den entsprechenden Spektren des Pyrens und des erst kürzlich beschriebenen⁷⁾ 4.9-Diaza-pyrens.

Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I): In einen 150-ccm-Dreihalskolben, der mit einem Rührer und einem kurzen Steigrohr mit Calciumchlorid-Trockenröhrchen versehen ist, gibt man 40 g 2.6-Dinitro-chlorbenzol und 60 ccm frisch destilliertes, wasserfreies Dimethylformamid. Man rührt einige Minuten, bis sich der größte Teil gelöst hat, gibt 20 g aktiviertes Kupferpulver⁸⁾ hinzu und erhitzt 4 Stdn. unter Rühren auf 145° (Ölbadetemperatur), wobei man nach Ablauf der ersten Stde. weitere 20 g Kupferpulver zugibt. Nach beendeter Reaktion gießt man den heißen Kolbeninhalt in 500 ccm Wasser, spült den Kolben mehrmals mit Wasser nach und saugt den Rückstand nach dem Erkalten ab. Der Rückstand wird mehrmals mit siedendem Äthanol extrahiert. Aus der alkohol. Lösung kristallisiert das Reaktionsprodukt in schwach gelben Nadeln aus. Die Verbindung zeigt den von BORSCHKE und RANTSCHKEFF¹⁾ angegebenen Schmp. von 217–218°. Ausb. 17 g (51% d. Th.). Als Nebenprodukte der Reaktion konnten *m*-Dinitro-benzol und 2.6-Dinitro-phenol isoliert werden.

2.6.2'.6'-Tetraamino-diphenyl (III): 3 g 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I) nehmen in 300 ccm 96-proz. Äthanol unter Zusatz von etwas Raney-Nickel die berechnete Menge Wasserstoff (2.2 l) in wenigen Minuten auf. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird die alkohol. Lösung unter Lichtausschluß i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der durch dunkelbraune Schmier- verunreinigte Rückstand kann durch zweimaliges Erwärmen mit je 20 ccm Äther von den Schmier- befreit werden. Das so vorgereinigte 2.6.2'.6'-Tetraamino-diphenyl kann durch

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1949**, 1981.

⁶⁾ J. RADELL, L. SPIALTER und J. HOLLANDER, J. org. Chemistry **21**, 1051 [1956].

⁷⁾ G. M. BADGER und W. F. H. SASSE, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4.

⁸⁾ E. C. KLEIDERER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4225 [1933].

Umkristallisieren aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 204° erhalten werden. Ausb. 1.3 g (68% d. Th.). Leicht löslich in Chloroform und heißem Äthanol; schwer löslich in Äther. Die reine Verbindung ist unter Lichtabschluß gut haltbar. In Lösung, vor allem bei Lichtzutritt, treten sehr bald oxydative Veränderungen unter Dunkelfärbung ein.

$C_{12}H_{14}N_4$ (214.2) Ber. C 67.26 H 6.58 N 26.15 Gef. C 67.46 H 6.50 N 26.17

4.5.9.10-Tetraaza-pyren (II): 6 g 2.6.2'.6'-Tetranitro-diphenyl (I), in einem Gemisch von 600 ccm Äthanol und 1.4 ccm 1 n NaOH suspendiert, werden unter Zusatz von Raney-Nickel bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 3.2 l Wasserstoff unterbricht man die Hydrierung und filtriert. Im Rückstand befindet sich neben dem Katalysator das Reaktionsprodukt, das mit siedendem Dimethylformamid extrahiert werden kann. Beim Erkalten der Dimethylformamid-Lösung kristallisiert II in orangebraunen Nadeln aus. Die Verbindung kann aus Dimethylformamid oder Nitrobenzol umkristallisiert werden. Beim Erhitzen tritt ab 310° Dunkelfärbung und oberhalb von 360° Zersetzung ein. Ausb. 1.8 g (45% d. Th.). Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich.

$C_{12}H_6N_4$ (206.2) Ber. C 69.89 H 2.93 N 27.17 Gef. C 69.81 H 3.19 N 27.31

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast in dem Lactam der *cis*-Hexahydro-*p*-aminobenzoessäure: Gef. 197.

An Stelle von Raney-Nickel läßt sich auch 10-proz. Palladium/Kohle als Katalysator verwenden. An Stelle von 1.4 ccm 1 n NaOH muß man hier 4 ccm 10-proz. Natronlauge zu-
setzen. Die Ausbeute ist die gleiche, wie bei der Verwendung von Raney-Nickel.

Behandelt man eine alkoholische Suspension der Verb. II in der Wärme mit Natriumamalgam, so geht sie mit grüner Farbe in Lösung. Trennt man diese grüne Lösung vom Natriumamalgam ab, so entfärbt sich die Lösung wieder unter Abscheidung von unverändertem 4.5.9.10-Tetraaza-pyren.

Das UV-Spektrum von II⁹⁾ wurde mit einer Lösung in 96-proz. Äthanol aufgenommen. Die Löslichkeit beträgt etwa 11 mg/l. Das Spektrum zeigt folgende Maxima in m μ mit den dazugehörigen Extinktionen in Klammer.

223 (4.62), 248 (4.23), 280 (4.33), 315 (3.72), 330 (3.78), 350 (3.87), 360 (3.91), 370 (3.93), 400 (3.95), 420 (4.06).

Katalytische Hydrierung von II in neutralem Milieu: 1 g 4.5.9.10-Tetraaza-pyren werden in 100 ccm Äthanol suspendiert und unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Hydrierung von I zu III. Man erhält 0.5 g 2.6.2'.6'-Tetraamino-diphenyl (III) (50% d. Th.) neben dunkelbraunen harzigen Nebenprodukten.

Phenazon: Ein Gemisch von 3 g 2.2'-Dinitro-diphenyl, 15 ccm 4-proz. Natronlauge und 200 ccm Äthanol wird unter Zugabe von Raney-Nickel hydriert, bis 1.1 l Wasserstoff aufgenommen sind. Man filtriert den Katalysator ab und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure. Nach dem Einengen i. Vak. auf 25 ccm setzt man etwas Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden. Beim Erkalten kristallisiert Phenazon vom Schmp. 156° aus. Ausb. 1.1 g (50% d. Th.).

Bei Anwendung von 10-proz. Palladium/Kohle kann die Ausbeute bis auf 90% d. Th. erhöht werden. In diesem Falle wendet man vorteilhaft an Stelle von 15 ccm 20 ccm 4-proz. Natronlauge für den gleichen Ansatz an.

⁹⁾ Für Hilfe bei der Aufnahme des Spektrums sind wir Fräulein I. ZIEGLER zu Dank verpflichtet.