

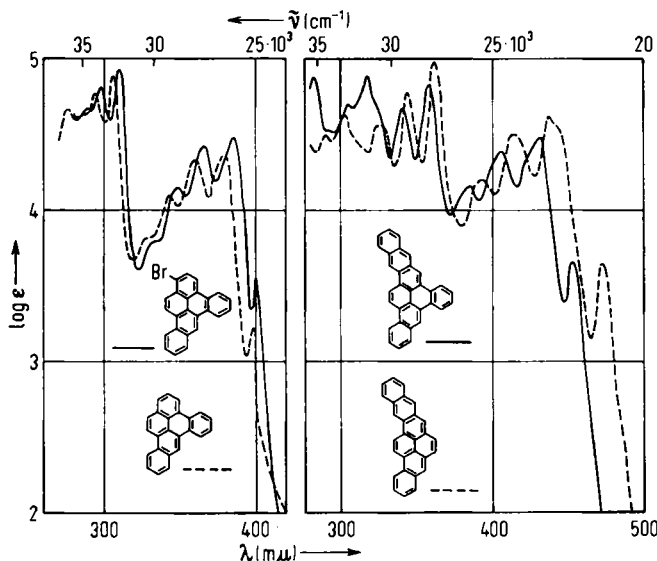
## KARL FRIEDRICH LANG und MAXIMILIAN ZANDER

### Zur Kenntnis des 1.2;4.5-Dibenzo-pyrens

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel  
(Eingegangen am 25. August 1964)

1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I) liefert bei der Bromierung zuerst das 8-Derivat II und dann ein Tetrabromderivat. Mit Bernsteinsäureanhydrid bildet sich die Ketsäure III, die nach der Reduktion zur Säure IV zum bekannten 1.2;4.5;8.9-Tribenzo-pyren (VII) kondensiert wird. Mit Acetylchlorid entsteht aus 1.2;4.5-Dibenzo-pyren die Acetylverbindung V und mit *o*-Toluychlorid das Keton VI. Das letztere gibt bei der Pyrolyse das bisher nicht bekannte Dibenzo-naphthopyren VIII.

In einer Arbeit über die Reaktivität des 1.2-Benzo-pyrens konnte gezeigt werden, daß die Bromierung zu einem 5.8-Dibrom-1.2-benzo-pyren führt<sup>1)</sup>. Da im 1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I) die 5-Stellung besetzt ist, erhält man unter analogen Bedingungen ein einheitliches Monobromdibenzopyren, das als das 8-Derivat II anzusehen ist (UV-Spektrum siehe Abbild. 1). Mit dieser Konstitution ist auch das IR-Spektrum



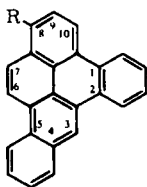
Abbild. 1. Absorptionsspektren. 8-Brom-1.2;4.5-dibenzo-pyren (II) in Benzol (—): (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).  $\alpha$ : 400 (3.55);  $p$ : 386 (4.48), 366 (4.42), 349 (4.15), 335 (3.80);  $\beta$ : 310 (4.93), 298 (4.82). 1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I) in Benzol (---):  $\alpha$ : 399 (3.22);  $p$ : 380 (4.36), 360 (4.32), 344 (4.10), 330 (3.82);  $\beta$ : 306 (4.88), 294 (4.76)

Abbild. 2. Absorptionsspektren. 1.2;4.5-Dibenzo-[naphtho-2'''.3''':8.9-pyren] (VIII) in Benzol (—): (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).  $\alpha$ : 452 (3.66);  $p$ : 432 (4.48), 406 (4.38), 385 (4.16);  $\beta$ : 358 (4.83), 341 (4.68);  $\beta'$ : 317 (4.89), 306 (4.69), 282 (3.88). 3.4-Benzo-[naphtho-2'''.3''':9.10-pyren] (IX) in Benzol (---):  $\alpha$ : 472 (3.66);  $p$ : 438 (4.62), 415 (4.50), 393 (4.20);  $\beta$ : 362 (5.00), 345 (4.78), 328 (4.57);  $\beta'$ : 303 (4.64), 290 (4.50)

<sup>1)</sup> K. F. LANG und M. ZANDER, Chem. Ber. 97, 218 [1964].

( $\gamma$ -CH-Schwingungen; siehe Beschreibung der Versuche) am besten vereinbar. — Einwirkung von überschüssigem Brom führt zu einem einheitlichen Tetrabromdibenzopyren. Über die Stellung der Bromatome kann hier noch keine sichere Aussage gemacht werden.

Daß Mono-Substitution beim 1.2;4.5-Dibenzo-pyren bevorzugt in der 8-Stellung stattfindet, ergibt sich auch aus der folgenden Synthese. Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid geben mit dem Kohlenwasserstoff die Ketosäure III, die leicht zu der Buttersäure IV reduziert werden kann. Der Ringschluß in der Natriumchlorid-Zinkchlorid-Schmelze liefert 1.2;4.5;8.9-Tribenzo-pyren (VII), das mit dem früher beschriebenen Kohlenwasserstoff<sup>2)</sup> in allen Eigenschaften identisch ist.



I: R = H

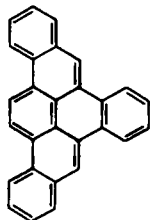
II: R = Br

III: R = HO<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO

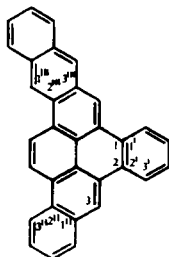
IV: R = HO<sub>2</sub>C-[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-

V: R = CH<sub>3</sub>CO

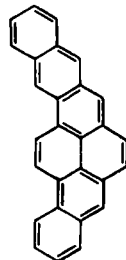
VI: R = (*o*)H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO



VII



VIII



IX

Läßt man Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf 1.2;4.5-Dibenzo-pyren einwirken, so entsteht ein einheitliches Monoacetylderivat, das nach dem Vorangegangenen ebenfalls das 8-Derivat (V) sein dürfte. Dies wird weiter dadurch bestätigt, daß bei der Umsetzung von Dibenzopyren mit *o*-Toluychlorid ein Keton VI entsteht, das bei der Pyrolyse 1.2;4.5-Dibenzo-[naphtho-2'''.3''':8.9-pyren] (VIII) liefert. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes ergibt sich aus einem Vergleich seines UV-Spektrums mit dem von 3.4-Benzo-[naphtho-2'''.3''':9.10-pyren] (IX)<sup>3)</sup> (Abbild. 2). Das UV-Spektrum des neuen Kohlenwasserstoffes VIII steht im Einklang mit der empirischen Regel<sup>4)</sup>, daß die Anellierung eines Benzolkernes an eine formal festgelegte Doppelbindung (6.7-Bindung in IX) keine Bandenverschiebung oder nur eine schwache nach Violett hervorruft. Das letztere ist bei VIII gegenüber IX der Fall (Abbild. 2).

Herrn W. H. FRANKE danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

<sup>2)</sup> A. ZINKE, R. OTT und O. SCHUSTER, Mh. Chem. 83, 1100, 1497 [1952]; M. ZANDER, Chem. Ber. 92, 2749 [1959].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

*8-Brom-1.2;4.5-Dibenzo-pyren (II)*: Zu 3.0 g *1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I)* in 40 ccm Trichlorbenzol werden bei 100° 1.6 g *Brom* in 3 ccm Trichlorbenzol gegeben; die Mischung wird 15 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Das nach dem Abkühlen auskristallisierte *II* (1.7 g = 45%) wird abgesaugt und mehrere Male abwechselnd aus Monochlorbenzol und Benzol umkristallisiert; fast farblose Nadeln, die bei 245–246° schmelzen und sich erst bei längerem Stehenlassen mit bräunlicher Farbe in kalter konz. Schwefelsäure lösen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 880, 859, 848, 826, 801, 760/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{24}H_{13}Br$  (381.3) Ber. Br 20.96 Gef. Br 20.98

*Tetrabrom-Verbindung des 1.2;4.5-Dibenzo-pyrens*: Zu 3.0 g *1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I)* in 40 ccm Trichlorbenzol werden bei 100° 9.5 g *Brom* gegeben; die Mischung wird 15 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Das nach dem Abkühlen auskristallisierte *Tetrabromdibenzo-pyren* (3.5 g = 57%) wird abgesaugt und mehrere Male aus Trichlorbenzol umkristallisiert; blaßgelbe Nadeln, die bei 332–333° schmelzen und sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{24}H_{10}Br_4$  (618.0) Ber. Br 51.73 Gef. Br 51.52

$\beta$ -[1.2;4.5-Dibenzo-pyrenoyl-(8)]-propionsäure (*III*): Zu 15 g *1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I)* und 5.7 g *Bernsteinsäureanhydrid* in 200 ccm *o*-Dichlorbenzol werden 18 g *Aluminiumchlorid* gegeben. Unter Rühren wird 8 Stdn. auf 70° gehalten. Nach Zersetzen mit Eis/verd. Salzsäure wird das auskristallisierte Produkt abgesaugt, mit Benzol gewaschen und 2 mal mit je 150 ccm Benzol heiß ausgezogen. Die zurückbleibende rohe Säure *III* (Ausb. 6.8 g) wurde zur Analyse einige Male aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und bei 320°/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert; grün-gelbe Kristalle, die bei 262–263° schmelzen und sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{28}H_{18}O_3$  (402.4) Ber. C 83.56 H 4.51 Gef. C 83.30 H 4.60

$\gamma$ -[1.2;4.5-Dibenzo-pyrenyl-(8)]-buttersäure (*IV*): 6.0 g *III* (Rohprodukt), 1.8 g Natriumhydroxyd und 2.6 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* werden in 75 ccm Diäthylenglykol 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend destilliert man Wasser und überschüss. *Hydrazinhydrat* ab, bis der Siedepunkt auf 200° angestiegen ist, und erhitzt weitere 3 Stdn. zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird die rohe Säure *IV* durch Eingießen in verd. Salzsäure ausgefällt (Ausb. 5.1 g). Zur Analyse wurde bei 310°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert und aus Monochlorbenzol umkristallisiert; gelbe Kristalle, die bei 230–232° schmelzen und sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. UV-Absorptionsbanden (des K-Salzes in 50-proz. Äthanol) in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern: 382 (4.27), 364 (4.27), 346 (4.10), 306 (4.78), 294 (4.70), 273 (4.67). Charakteristische IR-Banden (KBr): 1689 (C=O-Valenzschwingung), 882, 830, 822, 759/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{28}H_{20}O_2$  (388.4) Ber. C 86.57 H 5.19 Gef. C 86.71 H 5.14

*1.2;4.5;8.9-Tribenzo-pyren (VII)*: Eine Mischung von 1.6 g *IV* (Rohprodukt), 45 g Zinkchlorid und 9 g Natriumchlorid wird unter CO<sub>2</sub> 45 Min. auf 300° erhitzt. Die Schmelze nimmt man in verd. Essigsäure auf und kocht den Rückstand mit verd. Salzsäure, anschließend mit

\*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

3) E. CLAR und M. ZANDER, *Tetrahedron* [London] **19**, 521 [1963].

4) E. CLAR, *Tetrahedron* [London] **9**, 202 [1960]; E. CLAR, A. MCCALLUM und R. A. ROBERTSON, ebenda **18**, 1471 [1962]; E. CLAR, J. F. GUYE-VUILLEME, A. MCCALLUM und J. A. MACPHERSON, ebenda **19**, 2185 [1963]; zusammenfassende Darstellung siehe E. CLAR, „Polycyclic Hydrocarbons“, Vol. 1, S. 73 ff., Academic Press/Springer-Verlag 1964.

Wasser und schließlich mit Ammoniak aus. Nach Sublimation des Rückstands bis  $400^{\circ}/0.1$  Torr erhält man 0.4 g rohes *Tribenzo-pyren VII*, das durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe II–III, neutral) in Xylol gereinigt wird; blaßgelbe Nadeln vom Schmp.  $318^{\circ}$  (Lit.<sup>2)</sup>:  $320-321^{\circ}$ ). Nach UV-Spektrum<sup>2)</sup> und Misch-Schmp. (keine Depression) ist der Kohlenwasserstoff mit authent. *Tribenzo-pyren VII* identisch.

*8-Acetyl-1.2;4.5-dibenzo-pyren (V)*: Zu einer Mischung von 10 g *1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I)* und 2.8 g *Acetylchlorid* in 160 ccm Methylchlorid werden bei Raumtemperatur 7 g *Aluminiumchlorid* gegeben. Die rote Reaktionsmischung wird 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend mit Eis/verd. Salzsäure zersetzt. Das Rohprodukt (7.9 g = 69%), das noch etwas Ausgangsmaterial enthält, kristallisiert man zunächst aus Benzol, dann einige Male aus Xylol um; gelbe Nadeln, die bei  $234-236^{\circ}$  schmelzen und sich mit violetter Farbe, die beim Stehenlassen nach Rot umschlägt, in konz. Schwefelsäure lösen. — Charakteristische IR-Banden (KBr): 1656 (C=O-Valenzschwingung), 879, 837, 764/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{26}H_{16}O$  (344.4) Ber. C 90.67 H 4.68 Gef. C 90.45 H 4.65

*8-[o-Toluyll]-1.2;4.5-dibenzo-pyren (VI)*: Zu einer Mischung von 30 g *1.2;4.5-Dibenzo-pyren (I)* und 16 g *o-Toluyllchlorid* in 250 ccm Benzol werden bei Raumtemperatur 20 g *Aluminiumchlorid* gegeben. Es wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit Eis/verd. Salzsäure zersetzt. Das Rohprodukt kocht man zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser und schließlich mit Ammoniak aus (Ausb. 32.6 g = 78%). Zur Reinigung wird das rohe Keton *VI* einige Male aus Xylol umkristallisiert; breite gelbe Nadeln, die bei  $263-264^{\circ}$  schmelzen und deren Lösung in konz. Schwefelsäure die Farben Blau, Violett und Rot durchläuft.

$C_{32}H_{20}O$  (420.5) Ber. C 91.40 H 4.79 Gef. C 91.17 H 4.51

*1.2;4.5-Dibenzo-[naphtho-2'''.3''':8.9-pyren] (VIII)*: 31 g *VI* (Rohprodukt) werden unter  $CO_2$  45 Min. auf  $420-440^{\circ}$  erhitzt. Eine Vakuumsublimation des Pyrolyseprodukts liefert zunächst bis  $380^{\circ}/10^{-3}$  Torr 14.7 g rohen Kohlenwasserstoff *VIII*, der, wie sich aus dem UV-Spektrum ergibt, noch *1.2;4.5-Dibenzo-pyren* enthält. Bei der weiteren Sublimation bis  $410^{\circ}/10^{-3}$  Torr erhält man noch 0.6 g *VIII*. Der erste Anteil (14.7 g) wird zur Entfernung von *1.2;4.5-Dibenzo-pyren* einer nochmaligen fraktionierten Vakuumsublimation unterworfen. Die dabei anfallenden 5.8 g *VIII* werden mit den 0.6 g *VIII* der ersten Sublimation aus Monochlorbenzol umkristallisiert. Ausb. 4.5 g gelbe Nadeln, die bei  $302-303^{\circ}$  schmelzen und sich langsam mit grünblauer Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Charakteristische IR-Banden (KBr): 884, 848, 825, 815, 755, 732/cm ( $\gamma$ -CH).

$C_{32}H_{18}$  (402.5) Ber. C 95.49 H 4.51 Gef. C 95.27 H 4.66