

## Zur Umsetzung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Benzol und Aluminiumchlorid

Gerd-Peter Blümer<sup>\*)\*\*\*)</sup>, Karl-Dietrich Gundermann<sup>\*)</sup> und Maximilian Zander<sup>\*\*)\*)</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal<sup>\*)</sup>,  
Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld,  
und Laboratorium der Rütgerswerke AG<sup>\*\*)\*)</sup>, Kekuléstr. 30, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 15. Oktober 1975

Für die bei der Umsetzung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Benzol und Aluminiumchlorid ablaufenden Reaktionen wie Phenylierungen, Kondensationsreaktionen unter Bildung von Benzologen des Pyrens und Fluoranthens, Hydrierungen und Fragmentierungen wurden an den Umsetzungen von Dibenz[*a,h*]anthracen (1), Benzo[*b*]chrysen (7) und Benz[*a*]anthracen (4) zahlreiche neue Beispiele gefunden. Für die dabei stattfindende Skelettumlagerung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird anhand neuer experimenteller Befunde ein Mechanismus vorgeschlagen, nach dem die Umlagerungen über Carbeniumionen phenylierter hydroaromatischer Zwischenstufen vom Typ 25 verlaufen.

### On the Reaction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Benzene and Aluminium Chloride

The various reaction types of polycyclic aromatic hydrocarbons with benzene and aluminium chloride – phenylations, condensation reactions with formation of benzologues of pyrene and fluoranthene, hydrogenations and fragmentations – have been studied with dibenz[*a,h*]anthracene (1), benzo[*b*]chrysen (7) and benz[*a*]anthracene (4) and several new examples for these reaction types have been found. For the rearrangement of the polycyclic aromatic skeleton a mechanism is proposed from new experiments, which postulates carbenium ions of phenylated hydroaromatic compounds from type 25 as intermediate species.

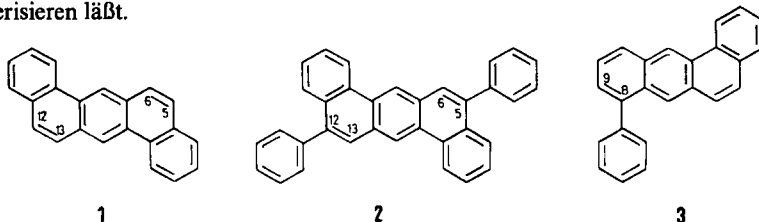
Die Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ist sowohl von präparativem als auch mechanistischem Interesse. In der Regel läuft hierbei eine Vielzahl von Konkurrenzreaktionen ab, von denen jedoch jeweils eine stark überwiegen kann. Aus der Literatur sind Beispiele für Hydrierungen, Fragmentierungen und Skelettumlagerungen des polycyclischen Systems bekannt. Von präparativer Bedeutung sind Kondensationsreaktionen des polycyclischen Systems mit Benzol (intermolekulare Scholl-Reaktionen), die ebenfalls mit einer Skelettumlagerung verbunden sein können. – Wir haben beim Studium der Einwirkung von Benzol bei Siedetemperatur und Aluminiumchlorid auf Dibenz[*a,h*]anthracen (1), Benzo[*b*]chrysen (7) und Benz[*a*]anthracen (4) neue Beispiele für bereits bekannte Reaktionswege sowie neue Reaktionswege gefunden und geben eine Systematik der Reaktionstypen sowie einen mechanistischen Vorschlag für die interessanten Skelettumlagerungen.

\*\*\*) Teil der Dissertation G.-P. Blümer, Technische Univ. Clausthal 1976.

## 1. Phenylierungen

Über die Bildung von Phenylderivaten bei der Umsetzung polycyclischer Aromaten mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$  ist bisher wenig bekannt<sup>1)</sup>. Tatsächlich lassen sich aber die in der Literatur schon beschriebenen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung polycyclischer Aromaten mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$  nur verstehen, wenn man als Primärschritt der Reaktion Phenylierung annimmt.

Im Reaktionsprodukt der Einwirkung von Benzol/ $\text{AlCl}_3$  (bei Anwesenheit von Zinn(IV)-chlorid als Dehydrierungsmittel) auf Dibenz[*a,h*]anthracen (**1**) haben wir drei isomere Diphenyldibenz[*a,h*]anthracene (14%, UV-spektroskopisch) sowie das später (siehe S. 1997) behandelte Dibenzo[*h,rst*]pentaphen (**21**) (18%, UV-spektroskopisch) gefunden. Aus dem Gemisch der Diphenyldibenz[*a,h*]anthracene gelang die Isolierung des auf anderem, eindeutigem Wege schon erhaltenen 5,12-Isomeren (**2**)<sup>2)</sup> in reiner Form. Die Mutterlaugen der Kristallisation von **2** enthielten – wie die Untersuchung mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie zeigte – neben wenig **2** noch zwei weitere Komponenten, bei denen es sich offensichtlich um die bisher nicht bekannten 5,13- und 6,13-Diphenyldibenz[*a,h*]anthracene handelt: Nach dem Massenspektrum (70 eV) sind die Kohlenwasserstoffe mit **2** isomer ( $\text{C}_{34}\text{H}_{22}$ ,  $m/e = 430$ ,  $\text{M}^+$ ). Aus dem UV-Spektrum ergab sich, daß auch in diesen Kohlenwasserstoffen das chromophore System des Dibenz[*a,h*]anthracens vorliegt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Mischung zeigte durch die Abwesenheit der für zwei benachbarte aromatische CH-Gruppen charakteristischen  $\gamma$ -CH-Schwingung<sup>3)</sup>, daß auch in den beiden mit **2** isomeren Diphenyldibenz[*a,h*]anthracenen für die Phenylsubstitution nur die Stellungen 5, 6, 12 oder 13 in Frage kommen. – Da sich das Carbeniumion von **1** besser in 6- als in 5-Stellung stabilisieren sollte ist denkbar, daß **2** nicht durch direkte Substitution sondern durch Phenylverschiebung aus 6,13-Diphenyldibenz[*a,h*]anthracen entsteht. Diese Möglichkeit ist mit einer Beobachtung von *Vingiello* und *Menon*<sup>4)</sup> in Einklang, wonach sich 8-Phenylbenz[*a*]anthracen (**3**) unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid in hoher Ausbeute zu 9-Phenylbenz[*a*]anthracen isomerisieren läßt.



## 2. Kondensationsreaktionen

Bei der Einwirkung von Benzol/ $\text{AlCl}_3$  auf polycyclische Aromaten werden auch fast immer peri-kondensierte Benzologe der Ausgangskohlenwasserstoffe erhalten. Sie ent-

<sup>1)</sup> N. P. *Buu-Hoi* und D. *Lavit-Lamy*, Bull. Soc. Chim. France 1966, 2619.

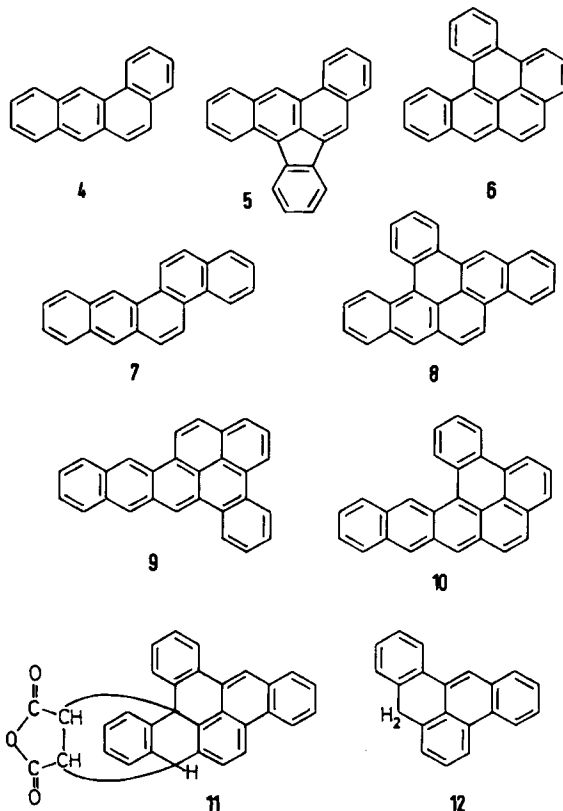
<sup>2)</sup> I. T. *Millar* und K. E. *Richards*, Aust. J. Chem. **21**, 1551 (1968); S. *Vromen*, A. *Modiano*, A. *Mandelbaum*, D. *Ginsburg*, B. *Hwang*, R. H. *Schlessinger* und M. P. *Cava*, Tetrahedron, Suppl. **7**, 203 (1966).

<sup>3)</sup> M. *Zander*, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. **15**, 362 (1962).

<sup>4)</sup> F. A. *Vingiello* und C. S. *Menon*, Chem. Commun. 1968, 326; Proc. La. Acad. Sci. **36**, 10 (1973) [C. A. **82**, 43074n (1975)].

stehen offensichtlich durch innermolekularen Ringschluß von primär gebildeten Phenyl-derivaten.

Ein gut untersuchtes Beispiel ist die in hoher Ausbeute ablaufende Bildung von Dibenzo[*a,e*]aceanthrylen (**5**) bei der Umsetzung von Benz[*a*]anthracen (**4**) mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$ <sup>5,6</sup>. Das von vornherein ebenfalls denkbare Dibenzo[*def,p*]chrysen (**6**) wird nicht beobachtet, was auf sterische Hinderung seiner Bildung zurückgeführt worden ist<sup>7</sup>). Daß diese Annahme jedoch nicht schlüssig ist, ergibt sich aus unserer Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Benzo[*b*]chrysen (**7**) mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$  neben anderen Produkten das bisher nicht beschriebene Benzo[*b*]naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysen (**8**) entsteht. Die Konstitution **8** für den in reiner Form isolierten Kohlenwasserstoff basiert auf folgenden Argumenten: Aus Elementaranalyse und Massenspektrum (70 eV) ergibt sich die Summenformel  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$  ( $m/e = 352, \text{M}^+$ ). Daß es sich nicht um einen Kohlenwasserstoff der Fluoranthenreihe, d. h. einen nicht-alternierenden Kohlenwasserstoff handelt, folgt aus einem Fluoreszenzlöschexperiment, das hier erstmalig bei einer Konstitutionsaufklärung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen herangezogen wird. Aus eingehenden Untersuchun-



<sup>5)</sup> M. Zander, Chem. Ber. **92**, 2749 (1959).

<sup>6)</sup> D. Lavit-Lamy und N. P. Buu-Hoi, Chem. Commun. **1966**, 92.

<sup>7)</sup> N. P. Buu-Hoi, D. Lavit-Lamy und O. Roussel-Périn, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 1771.

gen<sup>8)</sup> zur Fluoreszenzlöschung von polycyclischen Aromaten mit Nitromethan in fluiden Lösung bei Raumtemperatur ist bekannt, daß sich die Fluoreszenz von alternierenden Kohlenwasserstoffen leicht löschen läßt, während die von nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen mit wenigen Ausnahmen (die im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchung nicht relevant sind) auch bei sehr hohen Löscherkonzentrationen mit praktisch unveränderter Intensität erhalten bleibt. Für den neuen Kohlenwasserstoff ergibt sich nun eine Halbwertskonzentration der Fluoreszenzlöschung mit Nitromethan (Lösungsmittel: Toluol) von 1.5 mol/Liter, womit das Vorliegen eines Kohlenwasserstoffs der Fluoranthenreihe sicher ausgeschlossen werden kann. Von den außer **8** mit Bildungsweise und den bisher aufgeführten Befunden noch vereinbaren Strukturen **9** und **10** (wobei die Bildung von **10** eine Skelettlagerung einschließt) entfällt **9** durch Vergleich mit dem schon früher auf anderem, eindeutigen Wege<sup>9)</sup> erhaltenen Kohlenwasserstoff. Während das UV-Spektrum des neuen Kohlenwasserstoffs (Abb. 1) sowohl mit der Struktur **8** als auch **10** vereinbar ist, ergibt das UV-Spektrum seines Maleinsäureanhydrid-Diels-Alder-Addukts (**11**) (Abb. 1) eindeutig eine Entscheidung zugunsten von **8**: Es entspricht sehr genau dem UV-Spektrum des 8*H*-Dibenz[*a,de*]anthracens (**12**)<sup>10)</sup> (Abb. 1), während das Maleinsäureanhydrid-Addukt von **10** die Absorption des Benzo[*e*]pyrens aufweisen müßte.

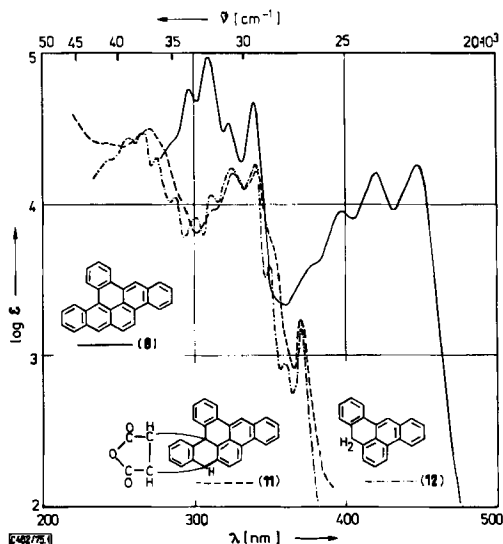


Abb. 1. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in nm mit  $\lg \epsilon$  in Klammern) von Benzo[*b*]-naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysen (**8**) in Benzol (—): 447 (4.25), 420 (4.20), 397 (3.95), 378 (sh), 340 (4.65), 323 (4.53), 310 (4.94), 298 (4.73); vom Maleinsäureanhydrid-Addukt **11** (als K-Salz der Dicarbonsäure in Wasser) (---): 371 (3.28), 343 (4.25), 326 (4.24), 315 (sh), 293 (sh), 272 (4.52) und 8*H*-Dibenz[*a,de*]anthracen (**12**) in Äthanol (- · - · -): 370 (3.20), 359 (2.96), 350 (3.58), 341 (4.26), 325 (4.24), 311 (4.06), 301 (3.92), 287 (4.06), 276 (4.30), 266 (4.48), 258 (4.44)

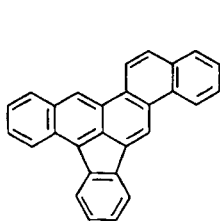
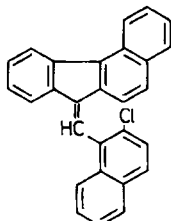
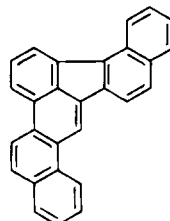
<sup>8)</sup> E. Sawicki, T. W. Stanely und W. C. Elbert, *Talanta* **11**, 1433 (1964); H. Dreeskamp, E. Koch und M. Zander, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1311 (1975).

<sup>9)</sup> M. Zander, *Chem. Ber.* **94**, 2894 (1961).

<sup>10)</sup> E. Clar, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **76**, 613 (1943).

Die Addition von Maleinsäureanhydrid an **8** zum Addukt **11** ist zugleich das erste Beispiel einer endocyclischen Diels-Alder-Addition unter Entaromatisierung des Pyrensystems. Es steht jedoch in guter Übereinstimmung mit der Regel<sup>11)</sup>, daß die endocyclische Maleinsäureanhydrid-Addition an aromatischen Kohlenwasserstoffen dann leicht erfolgt, wenn bei der Addition ein aromatisches  $\pi$ -Elektronensextett im Sinne des Clarschen Formalismus<sup>12)</sup> (zur quantenchemischen Interpretation siehe l. c.<sup>13)</sup> „gewonnen“ wird.

Aus der Umsetzung von Benzo[*b*]chrysen (**7**) mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$  isolierten wir einen weiteren bisher nicht beschriebenen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$  (Elementaranalyse, Massenspektrum:  $m/e = 352, \text{M}^+$ ) in reiner Form, der sich aufgrund seines Fluoreszenzlöschverhaltens mit Nitromethan als Löscher eindeutig als ein Fluoranthren zu erkennen gab. Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (siehe exp. Teil) weist bis auf die zu erwartende bathochrome Verschiebung große Ähnlichkeit mit dem von Dibenz[*a,e*]aceanthrylen (**5**)<sup>14)</sup> auf, was für die Konstitution **13** spricht. Der Konstitutionsbeweis gelang auf synthetischem Wege. Beim Ringschluß des bisher nicht beschriebenen 7-(2-Chlor-1-naphthylmethyl)benzo[*c*]fluorens (**14**) (aus 7*H*-Benzo[*c*]fluoren und 2-Chlor-1-naphthaldehyd) entstehen, wie sich aus Elementaranalyse, Massenspektrum und hochdruckflüssigkeitschromatographischer Untersuchung ergibt, zwei Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$ , die sich jedoch präparativ nicht trennen ließen. Aufgrund der Bildungsweise kann es sich nur um die Kohlenwasserstoffe **13** und **15** handeln. Durch systematische Variation der UV-Detektorwellenlänge (in 2-nm-Schritten) am Hochdruckflüssigkeitschromatographen waren die UV-Spektren beider Kohlenwasserstoffe erhältlich. Der aus Benzo[*b*]chrysen (**7**) erhaltene Kohlenwasserstoff stimmt in Retentionszeit (Hochdruckflüssigkeitschromatographie) und UV-Spektrum mit einem der beiden aus dem Fulven **14** gebildeten Kohlenwasserstoffe überein, woraus sich für den neuen Kohlenwasserstoff eindeutig die Konstitution **13** (Benzo[*a*]naphtho[1,2-*e*]aceanthrylen) ergibt. Die Bildung von **13** aus **7** ist analog der von **5** aus **4**.

**13****14****15**

### 3. Hydrierungen

Bei den voranstehend diskutierten Phenylierungen und Kondensationsreaktionen wird Wasserstoff eliminiert, der den Ausgangskohlenwasserstoff und/oder ein Reaktionspro-

<sup>11)</sup> H. G. Franck und M. Zander, Chem. Ber. **99**, 1272 (1966).

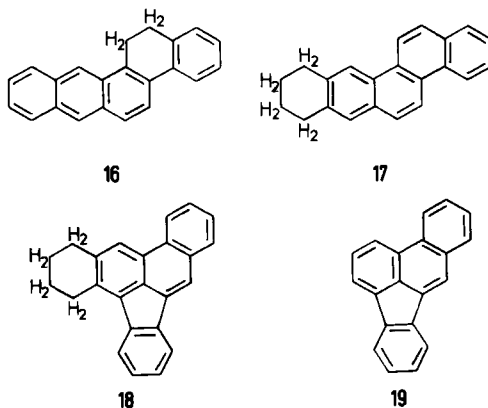
<sup>12)</sup> E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. **1958**, 1861; E. Clar, The Aromatic Sextet, John Wiley and Sons, London-New York-Sydney-Toronto 1972.

<sup>13)</sup> O. E. Polansky und G. Derflinger, Int. J. Quantum. Chem. **1**, 379 (1967).

<sup>14)</sup> D. Lavit-Lamy und N. P. Buu-Hoi, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 2613.

dukt hydrieren kann. Für diesen in der Literatur<sup>15)</sup> bereits beschriebenen Reaktionstyp konnten zwei neue Beispiele gefunden werden.

So entsteht bei der Umsetzung von Benzo[*b*]chrysen (7) mit Benzol/AlCl<sub>3</sub> in geringer Menge ein nicht trennbares Gemisch der Hydrierungsprodukte 16 und 17. Die Konstitutionszuordnung basiert auf folgenden Argumenten: Das UV-Spektrum des Gemischs (siehe exp. Teil) entspricht einer Superposition der Chromophore des 2-Phenylantracens und des Chrysens. Bei Erregung der Fluoreszenz des Kohlenwasserstoffgemischs in eine starke Absorptionsbande des Anthracenchromophors erhält man eindeutig dessen Fluoreszenzspektrum, während bei Erregung der Phosphoreszenz (EPA, 77 K) in eine starke Absorptionsbande des Chrysenchromophors dessen Phosphoreszenz (Spektrum, mittlere Lebensdauer) beobachtet wird (siehe exp. Teil). Die massenspektroskopische Untersuchung mit fraktionierter Verdampfung im Einlaßsystem des Spektrometers<sup>16)</sup> liefert zwei Mol.-Massen  $m/e = 280$  (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>, M<sup>+</sup>) und  $m/e = 282$  (C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, M<sup>+</sup>).



Als weiteres Beispiel für Hydrierungen bei der Umsetzung polycyclischer Aromaten mit Benzol/AlCl<sub>3</sub> erhielten wir in reiner Form das bisher nicht beschriebene 1,2,3,4-Tetrahydrodibenz[*a,e*]aceanthrylen (18) aus Benz[*a*]anthracen (4). Die Konstitution 18 ergibt sich eindeutig aus Elementaranalyse, Massenspektrum ( $m/e = 306$ , M<sup>+</sup>) und UV-Spektrum (siehe exp. Teil), das sehr weitgehend dem des Benz[*e*]acephenanthrylens (19)<sup>17)</sup> entspricht.

#### 4. Fragmentierungen

Gelegentlich ist bei der Umsetzung polycyclischer Aromaten mit Benzol/AlCl<sub>3</sub> oder in der AlCl<sub>3</sub>/NaCl-Schmelze die Abspaltung eines vollständigen Rings des Ausgangskohlenwasserstoffs beobachtet worden<sup>18, 19)</sup>, und es wurde vermutet, daß dieser Fragmentierung die vollständige Hydrierung des Rings vorangeht<sup>19)</sup>.

<sup>15)</sup> E. Clar und D. G. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4783; F. A. Vingiello und A. K. Youssef, *Chem. Commun.* **1968**, 68.

<sup>16)</sup> J. Franzen, H. Küper, W. Riepe und D. Henneberg, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* **10**, 353 (1972/73); J. Franzen, H. Küper und W. Riepe, *Anal. Chem.* **46**, 1683 (1974).

<sup>17)</sup> E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Bd. 2, S. 310, Academic Press, London-New York 1964.

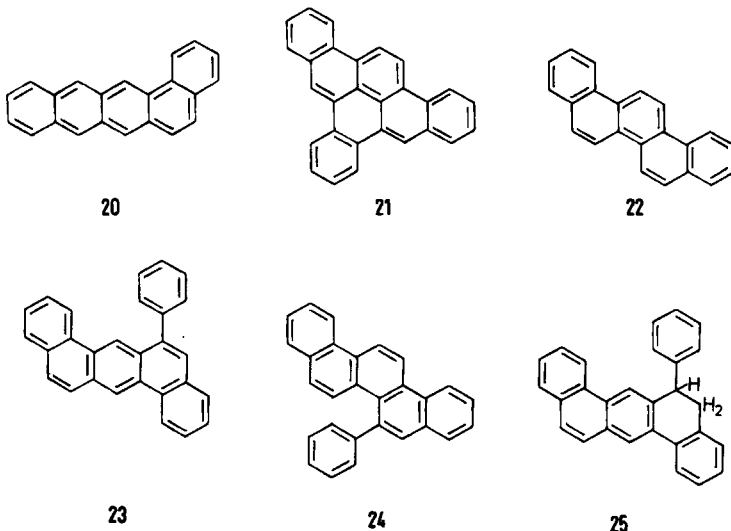
<sup>18)</sup> A. Dansi und E. Salvioni, *Gazz. Chim. Ital.* **71**, 549 (1941).

<sup>19)</sup> M. Zander, *Naturwissenschaften* **49**, 300 (1962).

Ergänzend zu den schon bekannten Beispielen beobachteten wir das Auftreten allerdings sehr geringer Mengen von Anthracen bei der Einwirkung von Benzol/ $\text{AlCl}_3$  auf Benz[*a*]anthracen (4).

## 5. Skelettumlagerungen

Der wohl interessanteste Reaktionstyp, der bei der Umsetzung polycyclischer Aromaten mit Benzol/ $\text{AlCl}_3$  beobachtet wird, ist die Skelettumlagerung. So ist bekannt, daß aus Benzo[*b*]chrysen (7) Benzo[*a*]naphthacen (20)<sup>19)</sup> und aus Dibenz[*a,h*]anthracen (1) Dibenzo[*h,rst*]pentaphen (21)<sup>5)</sup> entsteht, was nur mit einer intermediären Skelettumlagerung des Dibenz[*a,h*]anthracen-Systems in das Picen-System (22) erklärt werden kann.



Für die Bildung von 21 aus 1 sind zwei grundsätzliche Reaktionswege denkbar: 1. Im Primärschritt Umlagerung von 1 zu 22 und anschließend Phenylierung und intramolekularer Ringschluß des Phenylderivats zum Endprodukt 21 („Mechanismus 1“), oder 2. Im Primärschritt Phenylierung zu 23 (oder einer entsprechenden Hydrostufe) und anschließend Umlagerung des Phenylderivats zu 24 (oder einer entsprechenden Hydrostufe) und intramolekularer Ringschluß zu 21 („Mechanismus 2“).

Zu dieser Frage jetzt durchgeführte Versuche zeigten, daß sich Dibenz[*a,h*]anthracen (1) in Nitromethan oder Cyclohexan mit Aluminiumchlorid (80 °C) oder in einer Aluminiumchlorid/Natriumchloridschmelze (140 °C, 7 min) nicht zu Picen (22) isomerisieren läßt. Dabei wurde auf den im Hochvakuum sublimierbaren Anteil des Reaktionsprodukts als sehr empfindliche Nachweismethode für Picen die Phosphoreszenzmessung angewandt (Nachweisgrenze 0.1 % Picen in Dibenz[*a,h*]anthracen). Diese Ergebnisse sprechen deutlich gegen den Mechanismus 1.

Andererseits wurde bei der Umsetzung von 1 in Benzol/ $\text{AlCl}_3$  gefunden, daß sich weniger Dibenzo[*h,rst*]pentaphen (21) bildet, wenn Zinn(IV)-chlorid als Dehydrierungsmittel in der Reaktionsmischung anwesend ist. Bezogen auf 1 mmol 1 bilden sich bei einer

Reaktionszeit von 4.5 h ohne Zinn(IV)-chlorid 0.23 mmol, mit Zinn(IV)-chlorid 0.18 mmol **21** (UV-spektroskopisch). Dies bedeutet offenbar, daß die Bildung von **21** aus einer partiell hydrierten Spezies erfolgt. Dabei könnte es sich um das beim nucleophilen Angriff von Benzol auf das Dibenzanthracenium-Ion entstehende Phenyl-dihydrodibenz[*a,h*]anthracenium-Ion (abgeleitet von **25**) handeln (Mechanismus 2). Doch sind weitere experimentelle Untersuchungen zur Klärung erforderlich. — Während die Bildung von **21** bei Anwesenheit von Zinn(IV)-chlorid zurückgeht, nimmt die Bildung der Diphenyldibenz[*a,h*]anthracene (siehe unter 1) zu (ohne Zinn(IV)-chlorid 0.08 mmol, mit Zinn(IV)-chlorid 0.14 mmol, UV-spektroskopisch).

Wir danken Herrn Dr. *W. Riepe*, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die Messung der Massenspektren, sowie Herrn Dr. *R. Thoms*, Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, für die Durchführung der Hochdruckflüssigkeitschromatographischen Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium, 5210 Elbach, ausgeführt. Für die Analysen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurde ein Hewlett-Packard 1010-A-Gerät mit variablem Wellenlängen-UV-VIS-Detektor 1030 B verwendet, für die Lumineszenzuntersuchungen ein Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter. Alle Schmp. sind unkorrigiert.

*Umsetzung von Dibenz[*a,h*]anthracen (1) mit Benzol:* Zu einer siedenden Lösung von 4.00 g **1** in 120 ml Benzol wurden rasch 8.00 g Aluminiumchlorid und anschließend rasch 16.00 g Zinn(IV)-chlorid gegeben. Man ließ 4.5 h unter Rühren siedend reagieren, zersetzte dann den Ansatz mit Eis/HCl, destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab und kochte den Rückstand je zweimal mit verd. Salzsäure und Wasser aus. Das abgesaugte Rohprodukt wurde mit Wasser und Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen sublimiert (300°C/10<sup>-3</sup> Torr) (3.70 g). Das Sublimat wurde mit Eisessig zum Sieden erhitzt und das nicht lösliche Dibenz[*h,rst*]pentaphen (**21**) abfiltriert (Rohprodukt: 1.3 g, Schmp. 315°C). Die aus der Eisessiglösung mit Wasser ausgefällte hellbraune Substanz (2.30 g) wurde an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haen) mit Benzol/n-Hexan/Chloroform (10:16:1) chromatographiert und die ersten, im UV-Licht hellblau fluoreszierenden Eluate eingeengt, der anfallende Rückstand in Benzol gelöst, über Aktivkohle filtriert und zweimal aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert. Man erhielt 0.10 g 5,12-Diphenyldibenz[*a,h*]anthracen (**2**), farblose kleine Balken vom Schmp. 283°C (Lit.-Schmp.<sup>2)</sup> 293°C korr.). Die IR- und UV-Spektren stimmten mit denen einer authentischen Probe **2**<sup>20)</sup> überein.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub> (430.5) Ber. C 94.85 H 5.15

Gef. C 94.72 H 5.07 Mol.-Masse 430 (MS)

Die Mutterlagen der Kristallisationen von **2** wurden vereinigt und fraktioniert aus Benzin (50/70°C) umkristallisiert. Die Untersuchung der hierbei anfallenden Kristalle mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Säule (Nucleosil 100-5 NO<sub>2</sub> (20 cm) Macherey-Nagel & Co., Laufmittel n-Hexan/Benzol 70:30, UV-Detektion 300 nm) ergab neben wenig **2** zwei weitere Peaks. Im Massenspektrum (70 eV) der Mischung wurde nur ein Molekülpeak (*m/e* = 430) beobachtet. Das UV-Spektrum der Mischung (Benzol, Banden bei 298, 309, 332, 346, 362, 402 nm) zeigte den

<sup>20)</sup> *J. T. Millar* und *K. E. Richards*, University Canterbury, New Zealand, danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Probe.



Dibenz[*a,h*]anthracen-Chromophor an. Das IR-Spektrum (KBr) der Mischung war von dem von **2** im  $\gamma$ -CH-Bereich verschieden. Es wies keine Absorption im Bereich  $800-860\text{ cm}^{-1}$  auf (Abwesenheit von Benzolringen mit zwei benachbarten aromatischen CH-Gruppen<sup>3)</sup>). Eine präparative Trennung der vermuteten 5,13- und 6,13-Diphenyldibenz[*a,h*]anthracene mittels Säulen- oder präp. Schichtchromatographie gelang nicht.

*Umlagerungsversuche von Dibenz[*a,h*]anthracen (1) mit Aluminiumchlorid:* Versuche in Nitromethan resp. Cyclohexan als Lösungsmittel wurden wie oben (aber ohne Zugabe von Zinn(IV)-chlorid) oder in Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Schmelze bei  $140^\circ\text{C}$  (7 min) durchgeführt. Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte ebenfalls durch Zersetzung mit Eis/verd. Salzsäure und anschließende Vakuumsublimation. Zur Prüfung auf Anwesenheit von Picen (**22**) in den Sublimaten wurden  $0.0002\text{ M}$  Lösungen in EPA (Äthanol/Isopentan/Äther 2 : 5 : 5) hergestellt und die Phosphoreszenzspektren bei 77 K (Anregungswellenlänge 320 nm) gemessen. In allen Fällen wurde nur die Phosphoreszenz des Ausgangsmaterials (Spektrum, Phosphoreszenzlebensdauer)<sup>21)</sup> beobachtet, während das kurzwelliger phosphoreszierende **22** (Schlüsselbande 495 nm) nicht nachgewiesen wurde (Nachweisgrenze 0.1 % **22** in **1**) (Einzelheiten zur Methodik siehe l. c.<sup>22)</sup>).

*Umsetzung von Benzo[*b*]chrysen (7) mit Benzol:* Zu einer siedenden Lösung von 2.00 g **7** in 60 ml Benzol wurden rasch 4.00 g Aluminiumchlorid und anschließend 8.00 g Zinn(IV)-chlorid gegeben. Man kochte 4 h unter Rühren am Rückfluß, zersetzte dann den Ansatz mit Eis/HCl, destillierte das überschüssige Benzol mit Wasserdampf ab und kochte den Rückstand je zweimal mit verd. Salzsäure und Wasser aus. Das abgesaugte Rohprodukt wurde mit Wasser und Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen sublimiert ( $300^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) (1.40 g). Die dritte, deutlich abgetrennte Zone (nach der Flüchtigkeit) des Sublimats (1.05 g) wurde an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haen) in Benzol/*n*-Hexan/Chloroform (10:16:1) chromatographiert. Die säulenchromatographische Trennung verfolgte man durch UV-spektroskopische Untersuchungen der Eluate. Die Eluate der auf der Säule sichtbaren ersten Zone enthielten überwiegend Ausgangsmaterial und Benzo[*a*]naphthacen (**20**)<sup>19)</sup> und wurden verworfen. Die Eluate der zweiten Zone wurden eingeengt und aus Benzin ( $50/70^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert (45 mg). 24 mg dieses Produkts wurden auf PSC-Fertigplatten (Typ T, Aluminiumoxid 150 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 1.5 mm, Merck, Laufmittel *n*-Hexan/Benzol 85:15) chromatographiert. Die oberste Zone wurde abgekratzt, mit Benzol eluiert und aus Methanol umkristallisiert (2 mg **16** + **17**), Schmp.  $190-193^\circ\text{C}$ . — UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  289, 299, 327, 358, 377, 399 nm.

*13,14-Dihydrobenzo[*b*]chrysen (16):*  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$  (280.4) Mol.-Masse 280 (MS). Bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm Fluoreszenz bei 402, 425 und 450 nm.

*8,9,10,11-Tetrahydrobenzo[*b*]chrysen (17):*  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$  (282.4) Mol.-Masse 282 (MS). Bei einer Anregungswellenlänge von 313 nm Fluoreszenz bei 367 und 388 nm sowie Phosphoreszenz bei 511 und 549 nm mit einer mittleren Abklingdauer von  $\tau = 2.5\text{ s}$  (EPA, 77 K).

Die Eluate der dritten, im UV-Licht auf der Säule blau fluoreszierenden Zone lieferten nach Einengen und Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol 36 mg Benzo[*b*]naphtho[1,2,3,4-*def*]chrysen (**8**), goldgelbe Nadeln vom Schmp.  $244-246^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}$  (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58

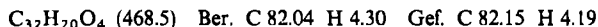
Gef. C 95.46 H 4.62 Mol.-Masse 352 (MS)

*Maleinsäureanhydrid-Addukt 11 von 8:* 12 mg **8** werden mit 400 mg Maleinsäureanhydrid 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit verd. Salzsäure ausge-

<sup>21)</sup> E. Clar und M. Zander, Chem. Ber. **89**, 749 (1956).

<sup>22)</sup> M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York-London 1968.

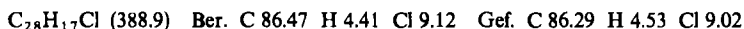
kocht, abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser bei 25°C i. Vak. getrocknet. Man erhält 13 mg **11** (als Dicarbonsäure), Schmp. ca. 220°C (Zers.).



Die vierte, gelbe Zone der Chromatographie lieferte nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol 58 mg *Benzo[a]naphtho[1,2-e]aceanthrylen* (**13**); feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 233°C. — UV (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 294 (4.74), 319 (4.63), 385 (3.91), 407 nm (4.06).



*7-(2-Chlor-1-naphthylmethyl)benzo[c]fluoren* (**14**): Zu einer Lösung von 0.66 g *7H*-Benzo[*c*]-fluoren und 0.56 g 2-Chlor-1-naphthaldehyd<sup>23)</sup> in 85 ml Äthanol werden bei 40°C 2.50 ml 20 gew.-proz. Natronlauge unter starkem Rühren getropft und anschließend die Mischung weitere 12 h bei Raumtemp. weitergerührt. Durch Zugabe von Wasser erhält man 0.92 g rohes **14**. Zur Reinigung wird an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haen) mit Benzol/n-Hexan (85 : 15) chromatographiert und aus Benzol umkristallisiert. **14** bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 169–170°C.

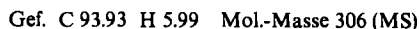


*Ringschluß von 14*: 0.50 g **14** in 10 ml Chinolin wurden nach Zugabe von 5.00 g Kaliumhydroxid 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure ausgefällt und nach dem Trocknen sublimiert (300°C/10<sup>-3</sup> Torr). Die schwerstflüchtige Zone (0.12 g) wurde über Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haen) mit Benzol/n-Hexan (20 : 80) chromatographiert und aus Benzol/Benzin (100/120°C) umkristallisiert. 40 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 216–217°C.



Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Säule: Nucleosil-100-5-NO<sub>2</sub> (20 cm), Macherey-Nagel, Laufmittel Hexan/Chloroform 80 : 20) zeigte, daß zwei Substanzen vorliegen mit Absorptionsbanden bei 288, 340, 382, 400 resp. 294, 319, 384, 408 nm.

*Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Benz[a]anthracen* (**4**): Zur siedenden Lösung von 1.00 g **4** in 10 ml Benzol wurden nacheinander 1.35 g Aluminiumchlorid und 2.35 g Zinn(IV)-chlorid gegeben. Nach 2.5 h Reaktionszeit bei Siedetemperatur wurde mit Eis/Salzsäure zersetzt, das Reaktionsprodukt je zweimal mit verd. Salzsäure sowie Wasser ausgekocht, der Rückstand abfiltriert und mit Ammoniak gewaschen. Bei der Sublimation (300°C/10<sup>-3</sup> Torr) erhielt man vier Zonen von insgesamt 0.64 g. In der flüchtigsten Zone konnte man neben Phenanthren noch Anthracen im UV-Spektrum nachweisen. Die stärkste Zone wurde an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haen) mit Benzol/n-Hexan/Chloroform (10 : 16 : 1) chromatographiert. Die Eluate der vor der gelben Zone laufenden Zone wurden eingengt und der Rückstand zweimal aus Benzol/Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 10 mg *1,2,3,4-Tetrahydrodibenz[a,e]aceanthrylen* (**18**); feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 174°C. — UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) 286 (4.52), 297 (4.48), 303 (4.48), 343 (4.05), 356 (4.07), 377 nm (3.88).



<sup>23)</sup> J. B. Shoosmith und A. Mackie, J. Chem. Soc. 1930, 1584.