

29. Ultraviolettabsorption einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe

von H. Mohler und J. Sorge.

(30. XII. 38.)

Auf Veranlassung von Herrn Dr. *E. Bergmann* haben wir die Spektren einiger Umwandlungsprodukte (Dehydrierungsprodukte) von Steroiden gemessen¹⁾. Die erhaltenen Absorptionskurven dienten neben den chemischen Identitätsreaktionen zur Charakterisierung dieser Substanzen. Dabei ergaben sich im spektroskopischen Verhalten der einzelnen Gruppen interessante Übereinstimmungen, die hier kurz mitgeteilt werden sollen, weil die in Frage stehenden Verbindungen heute bereits ein allgemeineres Interesse beanspruchen.

I. Gruppe.

Bei der Umsetzung von 9-Phenanthryl-äthyl-magnesium-chlorid mit Cyclopentanon erhielt *E. Bergmann*²⁾ drei verwandte Kohlenwasserstoffe. Zwei von diesen wurden durch eindeutige Synthese als Cyclopenteno-triphenylen und 1,2,3,4-Dibenz-fluoren charakterisiert³⁾; für den dritten Kohlenwasserstoff wurde auf Grund der bisherigen Erfahrungen und der Tatsache, dass beim Mischschmelzpunkt mit Benzopyren keine Depression eintritt und seine Lösungen typische Benzopyrenfluoreszenz zeigen, die Formel eines Methylbenzopyrens mit möglicher Stellung des Methyls in 8 oder 9 angenommen.

Diese drei Kohlenwasserstoffe wurden von uns auf ihr spektroskopisches Verhalten hin untersucht.

1) Cyclopenteno-triphenylen. Das Spektrum von Cyclopenteno-triphenylen wurde mit dem des Triphenylens verglichen (Fig. 1). Die Verbindungen zeigen vier charakteristische Absorptionsgebiete. Im Gebiet unterhalb 300 $m\mu$ lassen beide Kurven denselben Habitus erkennen, nur sind beim Cyclopenteno-triphenylen die fünf Maxima um 5—6 $m\mu$ nach Rot verschoben. Den gleichen Effekt zeigt auch die Kurve von 1,2-Cyclopenteno-phenanthren gegenüber derjenigen von Phenanthren⁴⁾. Im Gebiet zwischen 360 und 300 $m\mu$ sind die Banden von Cyclopenteno-triphenylen gegenüber Triphenylen bedeutend ausgeprägter, zeigen eine höhere Extinktion und sind nach Rot verschoben. Ein ähnliches Verhalten ist aus den Kurven des Phenanthrens und 1,2-Cyclopenteno-phenanthrens abzuleiten⁴⁾. Das

¹⁾ Die Messungen liegen ein halbes Jahr zurück.

²⁾ *E. Bergmann* und *O. Blum-Bergmann*, Am. Soc. **58**, 1678 (1936).

³⁾ *E. Bergmann* und *F. Bergmann*, Am. Soc. (erscheint demnächst).

⁴⁾ *W. F. Mayneord* und *E. M. F. Roe*, Proc. Roy. Soc. **152**, 299 (1935).

ausgeprägte Band bei $\sim 350 \text{ m}\mu$ scheint durch die Anwesenheit des Fünfringes bedingt zu sein, denn es tritt auch bei 2,3-Cyclopenteno-phenanthren und bei den Fluorenen auf (Figg. 1 und 2).

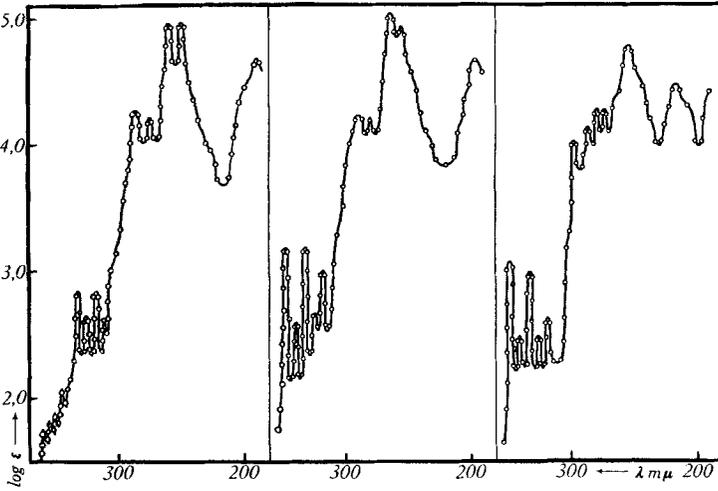


Fig. 1.
Triphenylen. Cyclopenteno-triphenylen. 2,3-Cyclopenteno-phenanthren.

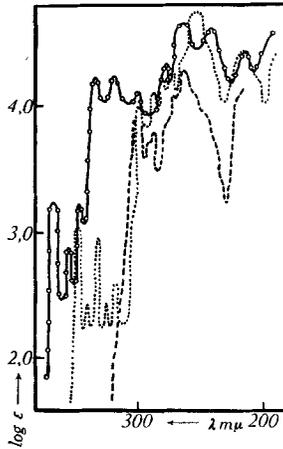


Fig. 2.
—○—○— 1, 2, 3, 4-Dibenz-fluoren.
..... 2, 3-Cyclopenteno-phenanthren.
----- Fluoren.

Das Spektrum von Cyclopenteno-triphenylen besitzt auch in anderer Beziehung mit dem des 2,3-Cyclopenteno-phenanthrens grosse Ähnlichkeit; die Maxima finden sich für beide Kurven auf denselben Wellenlängen, nur ist ihre Extinktion beim Cyclopenteno-

triphenylen etwas erhöht, da die Molekel des Triphenylens einen Sechsring mehr besitzt als Phenanthren und somit beim Triphenylen eine grössere Summation der Extinktionen resultiert.

2) 1,2,3,4-Dibenz-fluoren. Die Kurven von 1,2-Benzfluoren, 3,4-Benzfluoren und 1,2,5,6-Dibenz-fluoren wurden bereits von *Mayneord* und *Roe*¹⁾ mitgeteilt und können zum Vergleich mit der vorliegenden Substanz herangezogen werden.

Während beim 1,2-Benzfluoren drei Vorbanden im Gebiet von 330—350 $m\mu$ mit einem $\log \epsilon \sim 3,2$ auftreten, fehlen sie bei 3,4-Benzfluoren und 1,2,5,6-Dibenz-fluoren. Bei unserer Substanz sind diese drei Vorbanden vorhanden und besitzen ebenfalls die Extinktion $\log \epsilon \sim 3,2$, was demnach für das Vorhandensein eines Benzolkerns in 1,2-Stellung spricht. Gegenüber dem 1,2-Benzfluoren sind sie aber bei der gemessenen Substanz um $\sim 20 m\mu$ nach Rot verschoben und befinden sich zwischen 370 und 350 $m\mu$. In gleicher Weise liegt auch die Anfangsabsorption von 1,2,5,6-Dibenz-fluoren gegenüber der von 1,2- und 3,4-Benzfluoren um $\sim 20 m\mu$ langwelliger. Es dürfte sich daher bei der in Frage stehenden Substanz ebenfalls um ein Dibenz-fluoren handeln, wobei die 1,2,5,6-Stellung jedoch ausgeschlossen scheint.

Somit bleibt noch die Möglichkeit des Vorliegens eines 1,2,3,4- oder 1,2,7,8-Dibenz-fluorens. Um dies zu entscheiden, wurde die Kurve der Substanz mit den Kurven von Cyclopenteno-phenanthren und Fluoren verglichen, da sich die Absorptionsvorgänge dieser beiden Substanzen beim 1,2,3,4-Dibenz-fluoren überlagern sollten. Würde jedoch ein 1,2,7,8-Dibenz-fluoren vorliegen, so müsste die „Phenanthrengruppierung“ der Benzolkerne in der Molekel fehlen und infolgedessen auch keine Phenanthrenabsorption stattfinden. In Fig. 2 sind die Kurven von Cyclopenteno-phenanthren und Fluoren eingezeichnet; letztere wurde der Arbeit von *Mayneord* und *Roe*¹⁾ entnommen. Wie daraus hervorgeht, sind in der Tat die wesentlichen Absorptionsmaxima und -minima unserer Substanz in den Kurven der beiden Vergleichssubstanzen enthalten. Die teilweise Extinktionserhöhung des in Frage stehenden Dibenz-fluorens gegenüber den beiden anderen Substanzen ist durch Addition, die Rotverschiebung aus der Molekelvergrößerung erklärlich.

Somit spricht auch der spektroskopische Befund beim vorliegenden Körper für ein 1,2,3,4-Dibenz-fluoren.

3) Methyl-benzpyren. Unsere Kurve von Methyl-benzpyren (Fig. 3) ist identisch mit der von *Mayneord* und *Roe*²⁾ für Benzpyren erhaltenen Absorptionskurve. Das von uns erhaltene Spektrum zeigt lediglich eine leichte Rotverschiebung der Maxima gegenüber Benz-

¹⁾ *W. F. Mayneord* und *E. M. F. Roe*, loc. cit. und Proc. Roy. Soc. **158**, 634 (1937).

²⁾ *W. F. Mayneord* und *E. M. F. Roe*, Proc. Roy. Soc. **152**, 299 (1935).

pyren, was auf die Anwesenheit der Methylgruppe zurückzuführen ist. Dasselbe beobachteten *Mayneord* und *Roe* bei Pyren und 2-Methyl-pyren. Ebenso wird durch die CH_3 -Gruppe das erste Band bei $\sim 404 \text{ m}\mu$ etwas erhöht. Seine Extinktion beträgt bei Benzpyren $\log \varepsilon = 3,6$ und bei Methyl-benzpyren $\log \varepsilon = 3,7$.

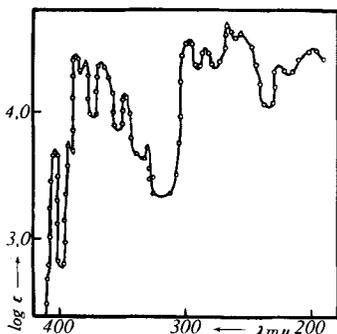


Fig. 3.

Methyl-benzpyren.

Ferner erhielten wir noch Maxima bei 390 und 330 $\text{m}\mu$, wo *Mayneord* und *Roe* für Benzpyren nur Inflexionen angeben sowie eine Aufspaltung der Bande bei 260 $\text{m}\mu$, was durch die Aufnahme der Substanz in Hexan bedingt sein kann. *Mayneord* und *Roe* haben in Alkohol gearbeitet.

Ob die Stellung des Methyls in 8 oder 9 anzunehmen ist, dürfte heute auf Grund des vorliegenden Vergleichsmaterials spektroskopisch kaum entscheidbar sein.

II. Gruppe.

Des weiteren wurde uns von Herrn Dr. *E. Bergmann* eine Substanz zur Verfügung gestellt, die bereits von *Cook* und Mitarbeitern¹⁾ bei der Dehydrierung des Strophantidins mit Selen erhalten worden war und die einen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt. Auf Grund der chemischen Eigenschaften dieser Substanz (insbesondere Löslichkeit und Schmelzpunkt) lag die Vermutung nahe, dass ein 7-Methyl-naphthafluoren vorliege. Wir erhielten die Substanz zusammen mit einem synthetischen 7-Methyl-naphthafluoren zur vergleichenden spektroskopischen Aufnahme.

4) 7-Methyl-naphthafluoren. Die Kurve dieser Substanz ist in Fig. 4 dargestellt; sie stimmt mit der Kurve des in Frage stehenden Körpers (Substanz X) vollkommen überein. Um einen weiteren Anhaltspunkt für die spektroskopische Identität zu erhalten, wurden die beiden Substanzen in gleicher Konzentration

¹⁾ *Cook, Hewett, Mayneord und Roe, Soc. 1934, 1727. Cook, Dansi, Hewett, Iball, Mayneord und Roe, Soc. 1935, 1319. Cook und Hewett, Soc. 1936, 62.*

auf dieselbe Platte aufgenommen. Die obere Schicht ergab das Spektrum des 7-Methyl-naphthafluorens, die untere Schicht das der zu vergleichenden Substanz und die mittlere Schicht das reine Lösungsmittel. Sowohl die beiden Banden bei ~ 356 und $350 \text{ m}\mu$ wie auch die Maxima bei ~ 280 und $270 \text{ m}\mu$ lagen genau übereinander.

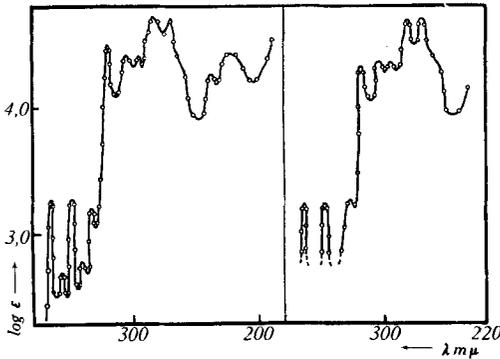


Fig. 4.
7-Methyl-naphthafluoren. Substanz X.

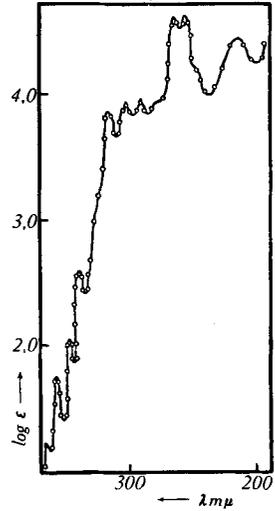


Fig. 5.
Dihydro-chrysen.

Beim 7-Methyl-naphthafluoren wurden im kurzwelligem Ultraviolett zwei unseres Wissens noch nicht bekannte Maxima bei $238 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 4,5$) und bei $222 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 4,4$) erhalten. Interessant ist ferner die auffallende Ähnlichkeit dieser Kurve mit der des oben diskutierten 1,2,3,4-Dibenz-fluorens, was zu erwarten war, da in beiden Fällen dem Absorptionseffekt der Fluorengruppe die Absorption von zwei angelagerten Benzolkernen überlagert ist. Da wir hier wieder eine dem Cyclopenteno-phenanthren analoge Gruppierung in der Molekel haben, so zeigt auch dessen Kurve mit der des 7-Methyl-naphthafluorens starke Ähnlichkeit, die besonders in der Struktur der Vorbanden zum Ausdruck kommt. Wie beim 1,2,3,4-Dibenz-fluoren sind auch hier die Banden gegenüber dem Cyclopenteno-phenanthren nach Rot verschoben, und auch hier hat das Hauptband bei $\sim 280 \text{ m}\mu$ eine Aufspaltung erfahren, die beim Cyclopenteno-phenanthren noch fehlt.

5) Dihydro-chrysen. Das Spektrum dieser Substanz (Fig. 5) interessierte besonders in Verbindung mit dem von *Mayneord* und *Roe*¹⁾ gemessenen Spektrum des Chrysens. Der Vergleich dieser

¹⁾ *Mayneord* und *Roe*, loc. cit.

beiden Absorptionskurven vermittelt einige Aufschlüsse über die Zugehörigkeit einzelner Bandensysteme zu bestimmten Gruppierungen in der Molekel.

Es interessiert auch hier hauptsächlich das Verhalten der Vorbanden. Eine Häufung der Benzoldoppelbindungen auf kleinem Molekelraum scheint eine Erhöhung und Rotverschiebung dieses Bandensystems zu bewirken. So liegen diese Banden für Benzopyren zwischen 410 und 360 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,8$), für Anthrazen zwischen 380 und 320 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,9$), für Chrysen zwischen 360 und 330 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,8$) und für Dihydro-chrysen zwischen 360 und 330 $m\mu$ ($\log \epsilon = 1,7-2,5$); letzteres könnte durch die teilweise Hydrierung des einen Ringes erklärt werden. Auch die starke Erniedrigung des Bandes bei $\sim 260 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,6$) würde dadurch bedingt, da die Höhe dieses Bandes auf additive Absorption der Benzolringe zurückzuführen sein dürfte, und der teilweise abgesättigte Ring im Dihydro-chrysen seinen Beitrag zu dieser Absorption nicht mehr leisten kann.

Falls, wie *E. Bergmann*¹⁾ annimmt, die Substanz an der 9,10-Doppelbindung des Phenanthrengerüsts addiert hat, so können wir die aus der teilweisen Absättigung des einen Benzolkerns resultierende Molekel als ein alkyliertes β -Phenyl-naphthalin auffassen²⁾. Auf diese Weise erklärt sich das Verschwinden der hohen, durch das Phenanthrengerüst bedingten Vorbanden ($\log \epsilon = 3,2$), die das Spektrum von Chrysen aufweist. Diese Vorbanden erscheinen hier stark erniedrigt und weniger ausgeprägt, als es beim Spektrum von Naphthalin der Fall ist. Letzteres zeigt in Übereinstimmung mit der Kurve von Dihydro-chrysen vier Vorbanden, deren $\log \epsilon$ -Werte 1,2, 2,4, 2,5 und 2,5 betragen. Die erste Bandenserie des Dihydro-chrysens erstreckt sich über dasselbe Gebiet und zeigt ebenfalls vier Maxima bei $\log \epsilon = 1,2, 1,75, 2,0$ und $2,55$. Die Vorbanden des Dihydro-chrysens sind gegenüber Naphthalin erwartungsgemäss langwelliger, was sich durch stärkere Belastung der ersteren Molekel erklären lässt.

Experimenteller Teil.

Die zu den spektroskopischen Aufnahmen verwendeten Substanzen wurden uns von Herrn Dr. *E. Bergmann*, Rehovoth, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt und direkt verwendet. Sie besaßen folgende Daten³⁾:

Triphenylen war umkristallisiert aus Butylalkohol. Smp. 198^o ⁴⁾.

Cyclopenteno-triphenylen. Die Substanz wurde über das gut kristallisierende Pikrat gereinigt und aus Benzin umkristallisiert. Smp. 115—116^o.

1,2,3,4-Dibenz-fluoren wurde nach Reinigung über das Pikrat aus Butylalkohol umkristallisiert und schmolz bei 157,5—158,5^o.

¹⁾ Briefliche Mitteilung von *E. Bergmann*.

²⁾ *Pieser und Hershberg*, Am. Soc. **60**, 944 (1938).

³⁾ Briefliche Mitteilung von *E. Bergmann*.

⁴⁾ *E. Bergmann*, Amer. Soc. **59**, 1441 (1937).

Methyl-benzpyren wurde über das Pikrat gereinigt und schmolz nach Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 171—172,5°. Der Mischschmelzpunkt mit Benzpyren ergab keine Depression.

7-Methyl-naphtafluoren. Die Substanz wurde nach *Cook*¹⁾ synthetisch gewonnen und aus Dibutyläther umkrystallisiert. Smp. 301°. Der damit zu vergleichende Körper besass nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Dibutyläther denselben Schmelzpunkt.

2,3-Cyclopenteno-phenanthren war ein synthetisches Produkt²⁾, das nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Smp. 85—85,5°.

Dihydro-chrysen war nach folgender Vorschrift hergestellt worden³⁾: 2,3 g Chrysen wurden in einer *Schlenk*-Röhre in Stickstoffatmosphäre in 250 cm³ Äther mit einem Überschuss von Lithium geschüttelt. Die dabei gebildete tief braunschwarze Organo-Lithiumverbindung wurde vom überschüssigen Metall unter Stickstoff in eine zweite *Schlenk*-Röhre abdekantiert und vorsichtig mit Alkohol versetzt. Nach eingetretener Entfärbung wurde in verdünnte Schwefelsäure eingegossen und die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der feste Rückstand wurde aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Smp. 167—169°. Ausbeute 90%.

$C_{18}H_{14}$	Ber. C 93,9	H 6,1%
	Gef. „ 93,1	„ 6,7%

Alle Substanzen wurden in Hexan gemessen. Die Aufnahmetechnik wurde früher mitgeteilt⁴⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

30. Chemische Kampfstoffe XII.

Lichtabsorption von Nasen- und Rachenreizstoffen, Lungengiften und Hautgiften im kurzwelligen Ultraviolett

von H. Mohler und J. Sorge.

(30. XII. 38.)

In den Arbeiten II⁵⁾ und III⁶⁾ wurden Spektren der vier Kampfstoffklassen mitgeteilt, deren Aufnahme bis ins Gebiet von 215 m μ reichte. Die aus den Messungen sich ergebenden charakteristischen Eigenschaften wurden in vier Tabellen zusammengestellt. In vorliegender Arbeit sollen einige neue Messungen mitgeteilt werden, die sich hauptsächlich auf das Gebiet zwischen 250 und 185 m μ erstrecken. Ein grosser Teil der gemessenen Kampfstoffe zeigt auch in diesem Gebiet selektive Absorptionseffekte, die unter Umständen zur Identifizierung und analytischen Bestimmung der betreffenden Körper herangezogen werden können.

¹⁾ *Cook* und Mitarbeiter, loc. cit.

²⁾ *E. Bergmann* und *O. Blum-Bergmann*, Amer. Soc. **58**, 1678 (1936).

³⁾ Diss. *E. Bograchov*, Jerusalem 1938.

⁴⁾ *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 283 (1936) und *H. Mohler*, Helv. **20**, 282 (1937).

⁵⁾ *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 1222 (1936).

⁶⁾ *H. Mohler* und *J. Pólya*, Helv. **19**, 1239 (1936).