

# Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

III. Mitteilung: Über ein Methyl-1,2,4,5-Dibenzpyren.

Von

A. Zinke, R. Ott und L. Pack.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

In den beiden ersten Mitteilungen<sup>1, 2</sup> dieser Reihe erbrachten wir den Nachweis, daß die Umsetzung von Chrysen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol entgegen der früheren Auffassung<sup>3, 4</sup> zu einem Dibenzpyren (I) führt. Auch das Ergebnis der von *E. Schauenstein*<sup>5</sup> und *W. Berndt* durchgeführten spektrographischen Untersuchung steht mit diesem Befund im Einklang.

Daß tatsächlich eine Umsetzung zwischen Chrysen und Benzol stattfindet, zeigen nun auch die Resultate von Versuchen, bei welchen wir an Stelle von Benzol Toluol p. a. verwendeten. Aus dem Reaktionsprodukt konnte ein Kohlenwasserstoff isoliert werden, der, wie sein Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit I dartun, *nicht* identisch ist mit dem aus Chrysen unter Verwendung von Benzol erhaltenen Dibenzpyren I. Die Analysenwerte stimmen mit den für das erwartete Methyl-dibenzpyren berechneten gut überein.

Daß die Kondensation in der Art erfolgt, wie sie von uns für die Reaktion zwischen Chrysen und Benzol angenommen und bewiesen wurde, zeigen die Absorptionskurve<sup>5</sup> des neuen Kohlenwasserstoffs

<sup>1</sup> *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); siehe auch *A. Zinke*, Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.

<sup>2</sup> *A. Zinke*, *W. Zimmer* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 348 (1951).

<sup>3</sup> *B. Schiedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).

<sup>4</sup> *A. Zinke*, *F. Bossert* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

<sup>5</sup> Mh. Chem. **82** (1951), im Druck.

und die Ähnlichkeit seiner Oxydationsprodukte (Chinon und Abbausäure) mit den aus Dibenzpyren I erhaltenen.

Bei der Kondensation von Chrysen mit Toluol könnten vier verschiedene Monomethyl-Dibenzpyrene (II, a bis d) entstehen. Mit Hilfe der von *F. Emich*<sup>6</sup> ausgearbeiteten mikropräparativen Arbeitsmethoden ist es uns gelungen nachzuweisen, daß der aus dem Umsetzungsprodukt des Chrysens mit Toluol isolierte Kohlenwasserstoff wahrscheinlich der Formel IIc entspricht. Neben diesem dürfte vielleicht im Rohprodukt noch eines der anderen Isomeren (IIa, b, d) vorhanden sein. Dies vermuten wir aus der Feststellung, daß aus der beim Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffs IIc anfallenden Acetonmutterlauge eine gut kristallisierende Substanz abscheidbar ist, deren Schmelzpunkt auch nach oftmaligem Umkristallisieren und Sublimieren höchst unscharf bleibt; ihre Analysenwerte stimmen aber gut mit den für einen Kohlenwasserstoff II berechneten überein.

Bei der Oxydation des neuen Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig entstehen ein Chinon und eine Säure. Diese beiden Verbindungen sind nicht identisch mit den auf gleichem Wege aus dem Dibenzpyren I gewonnenen Abbauprodukten<sup>3, 4, 1, 2</sup>, verhalten sich aber ähnlich wie diese. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auf Löslichkeit in organischen Mitteln, die Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure und die beim Verküpen auftretenden Farbübergänge. Unterschiede zeigen sich aber in den Schmelzpunkten; mit Hilfe der Mischschmelzpunkte konnte auch die Nichtidentität festgestellt werden. Die Analysen der neuen Verbindungen ergaben Werte, die mit den auf Grund der Ergebnisse der früheren Arbeiten<sup>1, 2</sup> erwarteten Formeln III und IV gut übereinstimmen.

Die aus dem Dibenzpyren I erhaltene Abbausäure gibt bei der Natronkalkdestillation Phenanthren<sup>3, 4, 1, 2</sup>. Es war deshalb vorauszusehen, daß auf gleiche Art aus der Abbausäure eines Methyl-dibenzpyrens (IIa bis d) ein Methylphenanthren entstehen wird. Da die vier möglichen Methylphenanthrene bekannt sind, eröffnete sich damit ein Weg, den Sitz der Methylgruppe im ursprünglichen Kohlenwasserstoff II zu ermitteln. Für diese Versuche standen uns nur wenige Milligramme der neuen Abbausäure zur Verfügung; wir führten sie deshalb nach den eleganten mikropräparativen Methoden *Emichs*<sup>6</sup> aus. Das erhaltene Destillat wurde mehrmals in der zugeschmolzenen Kapillare aus Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen weißen Nadeln ergaben bei der Bestimmung im *Koflerschen*<sup>7</sup> Mikroschmelzpunktsapparat einen Schmp.

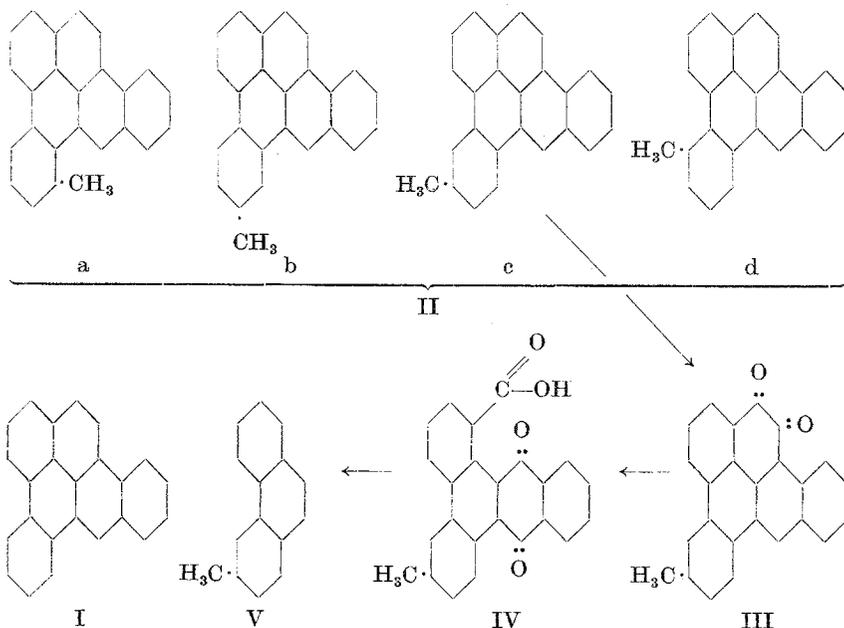
<sup>6</sup> *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, S. 29, 108ff. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

<sup>7</sup> *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikromethoden, S. 5. Innsbruck: Univ.-Verlag Wagner. 1948.

von 61 bis 62°, der einem 3-Methylphenanthren (V) entspricht. Letzteres schmilzt nach *R. Pschorr*<sup>8</sup> bei 65°, nach *R. D. Haworth*<sup>9</sup> aber bei 62 bis 63°. Die übrigen in Frage kommenden Methylphenanthrene weisen wesentlich andere Schmelzpunkte auf, so das 1-Methylderivat<sup>8</sup> 123°, die 2-Methylverbindung<sup>9</sup> 55 bis 56° und das 4-Methylphenanthren<sup>9</sup> 49 bis 50°. Demnach wird die von uns bei der Natronkalkdestillation der Abbausäure des Methylidibenzpyrens erhaltene Verbindung wohl das 3-Methylphenanthren (V) sein. Der aus Chrysen und Toluol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid sich bildende Kohlenwasserstoff entspricht dann Formel IIc. Bei seiner Entstehung reagiert das Toluol demnach zuerst in p-Stellung mit dem C<sub>1</sub>-Atom des Chrysens, worauf Ringschluß erfolgt.

Die oben erwähnte, aus der Acetonmutterlauge gewinnbare und aus einem Kohlenwasserstoffgemisch bestehende Substanz liefert bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls ein Chinon und eine Abbausäure. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton wurden bei letzterer Kristalle mit den Eigenschaften der Säure IV erhalten. Das als zweites Produkt anfallende Chinon ließ sich jedoch nicht auf den Schmelzpunkt des oben beschriebenen (III) bringen. Die Werte seiner Analysen stimmen nicht auf die Formel eines Methylidibenzpyrenchinons, besonders die Wasserstoffwerte wurden

## Formelübersicht.



<sup>8</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3106 (1906).

<sup>9</sup> J. chem. Soc. London **1932**, 1125; Chem. Zbl. **1932** II, 536.

viel zu hoch gefunden. Die unscharf schmelzende Ausgangssubstanz muß demnach ein Kohlenwasserstoffgemisch sein, das wohl zum größten Teil aus dem Methyltribenzpyren IIc und wenig eines der Isomeren IIa, IIb, II d oder auch Chrysen bestehen dürfte. Diese beigemengte Verbindung scheint nun schwerer oxydierbar zu sein als das Methyltribenzpyren II und dürfte deshalb als nicht leicht entfernbare Verunreinigung dem Chinon anhaften und so dessen Analysenwerte beeinflussen.

### Experimenteller Teil.

#### *Methyltribenzpyren IIc.*

25 g feingepulvertes Chrysen werden in 300 ccm Toluol p. a. verteilt und unter Rühren und Erhitzen auf 70° (Badtemp.) anteilweise im Laufe von 4 Stdn. 50 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugefügt. Nach beendeter Reaktion versetzt man das dunkelweinrote Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure und Eis, bläst das überschüssige Toluol mit Wasserdampf ab und behandelt den dunkelroten, zunächst klebrigen Rückstand zur Entfernung harziger Anteile zuerst mit Alkohol und dann mit Aceton und sublimiert das ockergelbe Rohprodukt (9 g) im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO<sub>2</sub>-Strom. Bis etwa 220° geht Chrysen über, dann folgt bis etwa 260° ein gelbes Destillat, das durch mehrfaches, abwechselndes Umkristallisieren aus Toluol-Alkohol und Aceton und eventuell nochmaliges fraktioniertes Sublimieren in schwach gelbstichig weißen Nadeln erhalten wird.

Die neue Verbindung schmilzt bei 224 bis 225° (unkorr.), löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe, die nach kurzer Zeit nach grün umschlägt. In siedendem Benzol und Toluol ist sie leicht löslich, wenig löslich in der Kochhitze in Aceton, fast unlöslich in Alkohol. Der Schmp. mit Tribenzpyren I (Schmp. 241°) lag bei 195 bis 202°.

Aus den beim Umkristallisieren anfallenden Acetonmutterlaugen wurde durch Einengen ein Produkt gewonnen, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol-Alkohol und fraktioniertem Sublimieren in fast weißen, mikroskopisch kleinen Nadelchen anfiel, die in konz. Schwefelsäure mit der gleichen Farbe löslich sind wie der oben beschriebene Kohlenwasserstoff. Daß die Substanz nicht einheitlich ist, zeigt das langgezogene Schmelzintervall (168 bis 180°).

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub> (316,38). Ber. C 94,91, H 5,09. Gef. C 94,99, H 5,17.

Acetonmutterlaugenprodukt: Gef. C 94,91, H 5,23.

#### *Oxydation des Methyltribenzpyrens IIc.*

0,3 g des feingepulverten Kohlenwasserstoffs suspendiert man in 18 ccm Eisessig, fügt 2 g pulverisiertes Natriumbichromat hinzu und erhitzt 20 bis 30 Min. unter Rückfluß zum schwachen Sieden. Schon in wenigen Min. scheiden sich rote Kristalle ab. Zur vollständigen Abscheidung versetzt man nach beendeter Reaktion mit dem 2fachen Volumen heißem Wasser und saugt ab. Zur Isolierung der Säure wird der Rückstand mehrmals mit 1%iger wäßr. NaOH in der Siedehitze ausgezogen.

*Chinon III.* Der Rückstand (0,12 bis 0,16 g) wird mehrfach aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Orangebraune Nadeln, Schmp. 297°. Mischschmp. mit dem Tribenzpyrenchinon<sup>3, 4, 1, 2</sup>: 248 bis 250° Dunkelfärbung und sintern, 261° schmelzen.

Das Chinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe und küpt in alkalischer Suspension orangefarben. In kaltem Alkohol und Eisessig ist es unlöslich, in der Siedehitze wenig löslich; in kaltem und heißem Benzol wenig löslich; leicht löst es sich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin.

$C_{25}H_{14}O_2$  (346,36). Ber. C 86,69, H 4,07. Gef. C 86,38, H 4,19.

*Säure IV.* Die vereinigten alkalischen Auszüge werden mit verd. Salzsäure in der Siedehitze angesäuert und dadurch die Abbausäure in gelblichen Flocken abgeschieden. Zur Reinigung wurde die Rohsäure (etwa 0,16 g) in viel siedendem Aceton (etwa 350 ccm) gelöst und die Lösung durch Abdestillieren auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt; beim Erkalten scheidet sie sich in bräunlichgelben Kristallen ab. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt.

In den meisten organischen Mitteln ist die Säure wenig löslich, gut löslich aber in Nitrobenzol. Heiße, wäßr. NaOH löst mit zitronengelber Farbe, beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in gelben Kriställchen ab. Auf Zusatz von Küpensalz entsteht eine orangerote küpenartige Lösung, die beim Schütteln mit Luft wieder gelb wird. Konz. Schwefelsäure löst die Säure mit grünblauer Farbe.

Die reine Säure weist keinen eigentlichen Schmp. auf. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bräunt sich die Substanz ab  $245^\circ$  und zersetzt sich dann unter Dunkelwerden bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Mischung dieser Säure (IV) mit der aus dem Dibenzpyren (I) erhaltenen Abbausäure<sup>3, 4, 1, 2</sup> sintert beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bei  $225^\circ$  unter Braunfärbung und schmilzt bei  $230$  bis  $232^\circ$ .

Die gleiche Säure erhält man auch bei der Oxydation des oben erwähnten, aus der Acetonmutterlauge erhaltlichen Kohlenwasserstoffgemisches.

$C_{24}H_{14}O_4$  (366,35). Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 78,61, H 3,92.

Säure aus dem Mutterlaugenkohlenwasserstoff: Gef. C 78,98, H 4,09.

#### *Natronkalkdestillation der Abbausäure IV.*

Etwa 2 mg der Abbausäure wurden mit zirka der 10fachen Menge Natronkalk verrieben und das Gemenge, gleich der von *F. Emich*<sup>10</sup> angegebenen Methode der Mikrozinkestaubdestillation, in einem schwer schmelzbaren Glasröhrchen über eine vorgelegte,  $\frac{1}{2}$  cm lange Natronkalkschicht destilliert. Das schwach gelbliche, kristallin erstarrte Destillat wurde nach der von *Emich*<sup>6</sup> beschriebenen Methode in der zugeschmolzenen Kapillare 4mal aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. wurde im *Koflerschen*<sup>7</sup> Mikroschmelzpunktsapparat mit  $61$  bis  $62^\circ$  gefunden.

<sup>10</sup> *F. Emich*, l. c. S. 121.