

# Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

## IV. Mitteilung: Die Ultraviolettabsorption des 1,2,4,5-Dibenzpyrens und seiner Derivate.

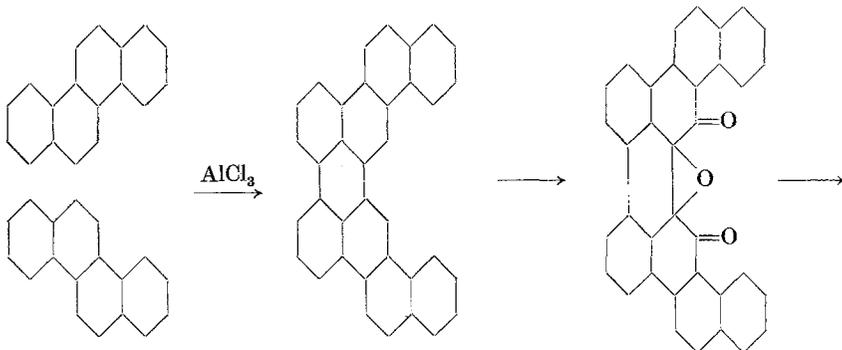
Von  
W. Berndt und E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der  
Universität Graz.

Mit 8 Abbildungen.

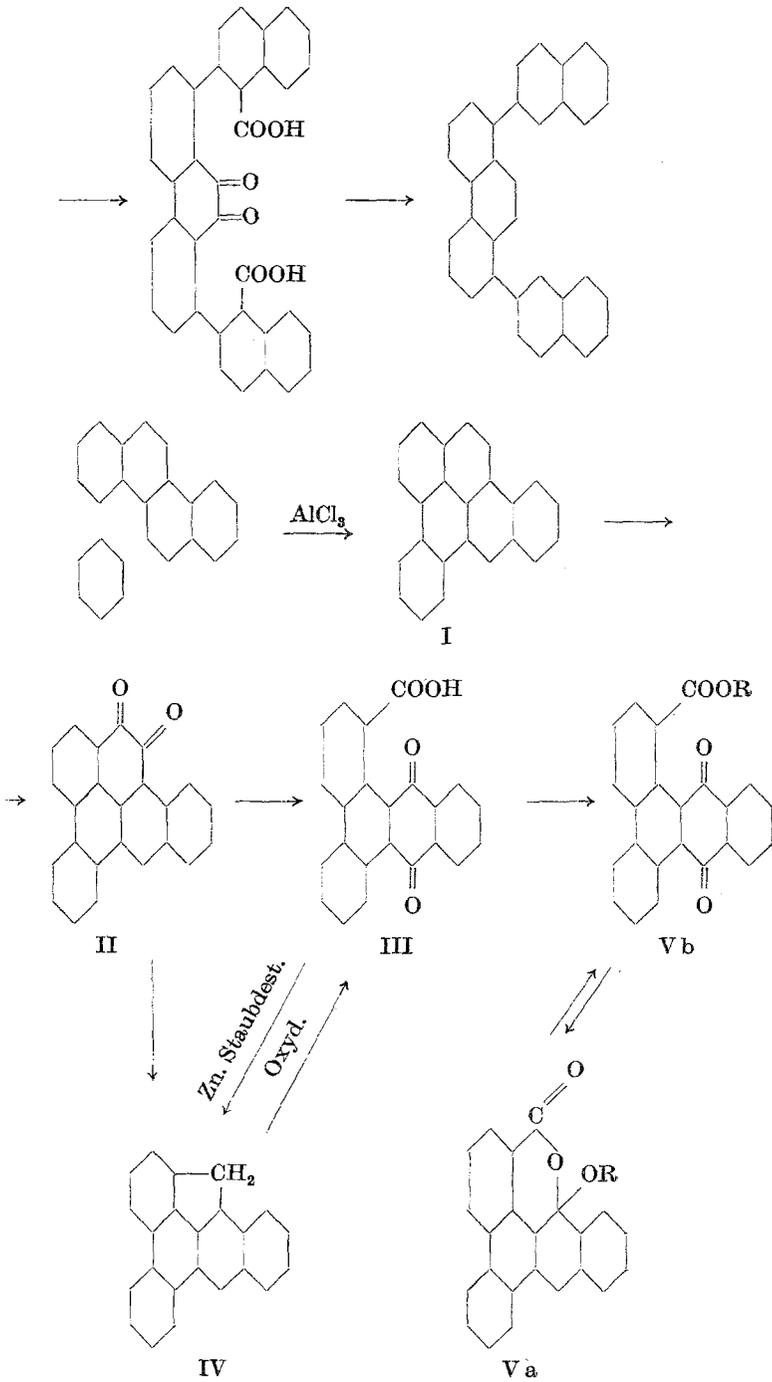
(Eingelangt am 19. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Nach *B. Schiedt*<sup>1</sup> entsteht beim Einwirken von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Chrysen in Benzol ein Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{36}H_{20}$ , dem bisher die Struktur eines Dinaphthoperylens zugeschrieben wurde. Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig führt zu einem Chinon und einer Dikarbonsäure. Letztere ergibt durch Alkalischmelze eine Phenanthrendikarbonsäure und eine Phenanthrenmonokarbonsäure-(1). An der Abbausäure durchgeführte Untersuchungen veranlaßten *A. Zinke*, *F. Bossert* und *E. Ziegler*<sup>2</sup> zu folgender Formulierung.



<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1248 (1938).

<sup>2</sup> Mh. Chem. 80, 204 (1949).



Bei Weiterführung der Versuche zeigte sich jedoch, daß der aus der Abbausäure durch Zinkstaubdestillation gewonnene Kohlenwasserstoff IV wieder durch Oxydation in die Säure III rückführbar ist. Bei der Zinkstaubdestillation kann also keine Dekarboxylierung stattgefunden haben. Im Verein mit Molekulargewichtsbestimmungen führte dies zu einer neuen Formulierung des bei der Reaktion zwischen Chrysen und Benzol entstehenden Produktes<sup>3</sup>. (Formeln siehe S. 481.)

Die eben angeführten Substanzen wurden von uns auf ihre Lichtabsorption im Ultraviolett untersucht. Da bekanntlich Stoffe ähnlicher Konstitution ähnliche selektive Absorptionseigenschaften zeigen, gibt uns die UV.-Untersuchung die Möglichkeit, an Hand von Analogieschlüssen an der Konstitutionsaufklärung mitzuwirken, so etwa in Zweifelsfällen zwischen mehreren chemisch miteinander vereinbaren Formulierungen die Entscheidung zu treffen.

Besonders bei den hochkondensierten aromatischen Systemen fällt die Zuordnung zu einer bestimmten Körperklasse an Hand der Lichtabsorption relativ leicht, da sich solche Systeme diesbezüglich ziemlich typisch verhalten. Beim Übergang vom Benzol zu kondensierten Systemen zeigt sich eine sehr eindeutige Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Absorptionseigenschaften. Bei der Anellierung erfährt die Absorption eine Rotverschiebung, wobei gleichzeitig die Höhe der Banden ansteigt<sup>4</sup>. Lineare Anellierung wurde von *E. Clar*<sup>5</sup> näher untersucht und gehorcht einer besonders einfachen Funktion. Bei höher Kondensierten sind die Verhältnisse nicht mehr so übersichtlich. Für die Lichtabsorption ist es nicht nur von Bedeutung, daß ein weiterer Ring eingebaut wird, es spielt auch eine Rolle, wo sein Einbau erfolgt. So unterscheiden sich z. B. die verschiedenen Dibenzpyrene<sup>5</sup> in ihren Absorptionseigenschaften beträchtlich. Bei allen findet sich aber der Typ des Grundkohlenwasserstoffs wieder.

Durch Einbau chromophorer Gruppen kann die Elektronenkonfiguration des Systems, und damit auch seine Absorption grundlegend verändert werden. So wirkt sich z. B. die Oxydation zum Chinon aus. Die chinoide Struktur äußert sich im Auftreten der typischen Chinonbande um 2500  $\mu$ . Um über ein solches System Aufklärung zu erlangen, müssen wir zum Vergleich ähnliche hochkondensierte chinoide Systeme wählen.

Von solchen Gesichtspunkten ausgehend, wurden die eingangs erwähnten Substanzen von uns untersucht. Wir kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

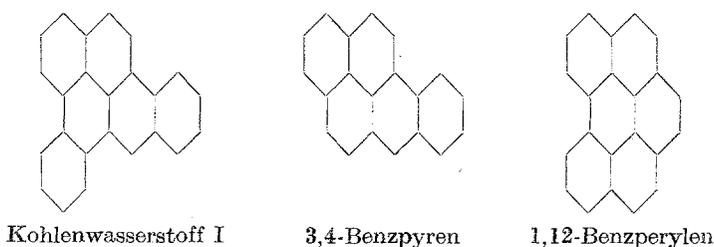
### I. Der Kohlenwasserstoff.

Die Absorption des Ausgangskohlenwasserstoffs zeigt den Pyrentypus und hat große Ähnlichkeit mit dem 3,4-Benzopyren<sup>6</sup>. Gleich gute Übereinstimmung ergibt der Vergleich mit dem 1,12-Benzperylen<sup>7</sup>.

<sup>3</sup> *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. 81, 783 (1950); *W. Zimmer*, Dissertation Graz (1950).

<sup>4</sup> *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, S. 126. 1943.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1677, 1679 (1936).



Betrachten wir die Formelbilder, so wird uns diese Übereinstimmung verständlich. Sowohl das 3,4-Benzpyren als auch das 1,12-Benzperylene weisen einen dem *Zinkeschen* Kohlenwasserstoffe ähnlichen Grundaufbau auf. Mit zunehmendem Kondensationsgrade kann man bei den Pyrenen eine Rotverschiebung beobachten. Auch in dieser Hinsicht paßt sich der Ausgangskohlenwasserstoff sehr gut in die Reihe der Pyrene ein<sup>6</sup> (Abb. 1). Seine große Ähnlichkeit zum 3,4-Benzpyren spricht für eine Formulierung als 3,4,6,7-(= 1,2,4,5) Dibenzyren. Da die von uns untersuchte Substanz höchsten Reinheitsgrad aufwies, die meisten anderen Dibenzyrene ihre langwellige Bande aber

gegen Rot verschoben haben, müssen wir annehmen, daß der in 6,7-Stellung angefügte weitere Benzolring den Gesamtelektronenaufbau nur unwesentlich verändert, zumal der Dibenzyrencharakter auch chemisch bestätigt wurde. Wieso die Anellierung in 6,7-Stellung auf die

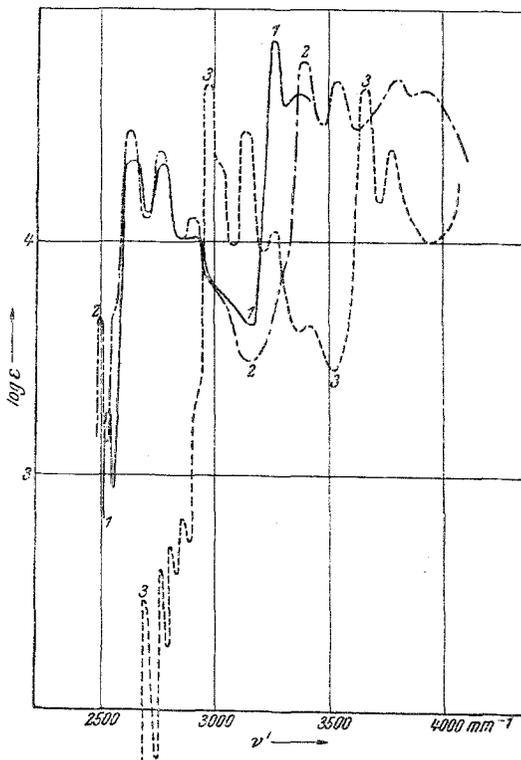


Abb. 1.

1: Kohlenwasserstoff I, 2: 3,4-Benzpyren, 3: Pyren.

<sup>6</sup> W. V. Mayneord und E. M. F. Roe, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 152, 323 (1935).

<sup>7</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 848 (1932).

<sup>8</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1677 (1936).

Elektronenkonfiguration ohne Einfluß blieb, können wir theoretisch nicht begründen. Kleinere Änderungen, wie die Einführung einer Methylgruppe, ändern die Absorption des Systems erwartungsgemäß nur geringfügig (Abb. 2). Der Kohlenwasserstoff ist offenbar identisch mit einer schon vor längerer Zeit von *Clar* auf anderem Wege gefundenen Verbindung, die der Synthese nach ein 1,2,4,5-Dibenzpyren sein muß. *Zinke*<sup>9</sup> hat auf diese Identität bereits hingewiesen, sie geht auch daraus hervor,

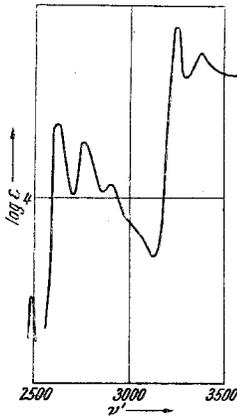


Abb. 2. Methylderivat des Kohlenwasserstoffes I.

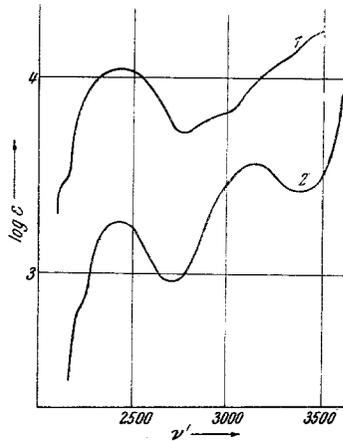


Abb. 3.  
1: Chinon II, 2: o-Phenanthrenchinon.

daß das von *Clar* aufgenommene Spektrum im wesentlichen unserem entspricht. Die auftretenden Divergenzen, die sich in einer Auffüllung des Minimums bei 3000 — 3200  $\nu'$  beim *Clarschen* Kohlenwasserstoff, sowie in geringen Verschiebungen der Absorptionshöhe zeigen, sind jedenfalls auf verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen zurückzuführen. Darauf, sowie auf Unterschiede im Schmelzpunkt hat *Zinke*<sup>9</sup> schon aufmerksam gemacht.

## II. Das Chinon.

Bei dem durch Oxydation des Ausgangskohlenwasserstoffs mit Natriumbichromat in Eisessig erhaltenem Chinon wäre nach der vorgeschlagenen Formulierung die Hauptbande eines o-Phenanthrenchinons zu erwarten. Die Messung ergibt nun tatsächlich ein entsprechendes Bild (Abb. 3). Die charakteristischen chinoiden Hauptbanden der beiden Stoffe decken sich hinsichtlich ihrer Wellenzahl quantitativ. Die Extinktionshöhe des von *Zinke* und *Zimmer* dargestellten Chinons liegt bedeutend höher, entsprechend einer größeren Übergangswahrscheinlichkeit in dem bedeutend größeren Molekül.

<sup>9</sup> Mh. Chem. im Druck.



In diesem Zusammenhange ist der Hinweis *M. Pestemers*<sup>10</sup> interessant, wonach bei koplanaren aromatischen Ringsystemen Wasserstoffbrücken zwischen Carbonyl- und Hydroxylgruppen an Hand

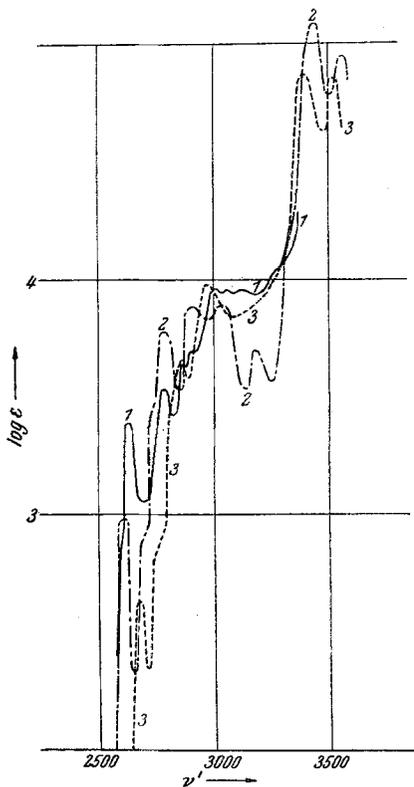
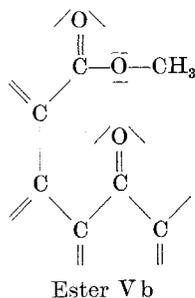


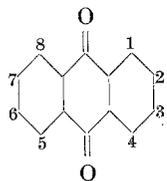
Abb. 5.

1: Kohlenwasserstoff IV, 2: Tetraphen,  
3: Dibenzanthracen.

Bei der Säure und ihrem Lactonester finden wir im Gebiete von 3200 bis 3500  $\nu'$  bereits sicher erkennbare Andeutungen einer Feinstruktur (Abb. 4, Kurven 1 u. 2). Es scheint demnach tatsächlich durch Ausbildung der Wasserstoffbrücke auch hier eine Fixierung der Hydroxylgruppen stattgefunden zu haben. Da jedoch, wie das *Stuart-Modell* deutlich erkennen läßt, aus sterischen Gründen ein vollständig ebener Bau des Moleküls nicht möglich ist, wird die auftretende Schwingungsfeinstruktur stark gedämpft.



einer Schwingungsfeinstruktur im UV. nachgewiesen werden können. Diese Feinstruktur tritt nämlich stets dann auf, wenn Gruppen, deren Schwingungen mit dem Elektronenübergang gekoppelt sind, in ihrer Position im Molekül fixiert werden. Dieser Effekt konnte von *Morton* und *Earlam* sehr deutlich bei Derivaten des Anthrachinons beobachtet werden, wobei sich erwartungsgemäß zeigte, daß Mono- und Dioxyderivate mit Hydroxylgruppen in der 1,4,5,8-Stellung diese Schwingungsfeinstruktur zeigten, nicht aber die Oxyderivate in der 2,3,6,7-Stellung.



<sup>10</sup> *M. Pestemer*, Vortragsbericht, Trans. Faraday Soc. 1950 (im Druck).

## IV. Der Abbaukohlenwasserstoff.

Zinkstaubdestillation der Säure III führt zu einem Kohlenwasserstoff IV, der nach *Zinke* und *Zimmer* dem Typus eines Tetraphens<sup>11</sup> oder Dibenzanthrazens<sup>12</sup> nahekommen müßte. Diese Annahme läßt sich auf Grund des Absorptionsspektrums sehr überzeugend stützen. Wie die Absorptionskurven (Abb. 5) zeigen, kommen alle spektralen Charakteristika der genannten beiden Körperklassen sowohl hinsichtlich Wellenzahl als auch Absorptionshöhe im Spektrum dieses Kohlenwasserstoffs deutlich zum Ausdruck.

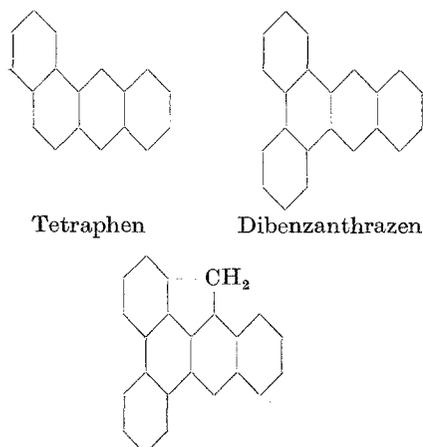
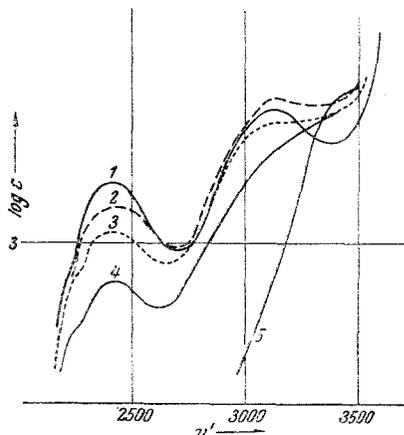
K. W. nach *Zinke* IV

Abb. 6. Umwandlung des *o*-Phenanthrenchinon.  
 1: *o*-Phenanthrenchinon, 2: Nach 7 Stdn.  
 3: Nach 25 Stdn., 4: Nach 73 Stdn. 5: Nach  
 264 Stdn. = Endprodukt.

Bei der Untersuchung des als Vergleichssubstanz benötigten *o*-Phenanthrenchinons konnten wir feststellen, daß dieser Stoff, in Benzol gelöst, eine Umwandlung erfährt<sup>13</sup>. Nach mehrtägigem Stehen war die ursprünglich intensiv gelbe Lösung entfärbt und zeigte nun bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht deutliche Fluoreszenz. Spektral äußerte sich dieser Vorgang in einem Absinken der Chinonbande bei 2400  $\nu'$  und einer Auffüllung des Minimums bei 3380  $\nu'$  (Abb. 6). Das Umsetzungsprodukt hat ganz offensichtlich den chinoiden Charakter verloren. Es zeigt einen ansteigenden Ast zwischen 3000 und 3500  $\nu'$ , der in seinem oberen Teil bereits zu einem Maximum ansetzt. Über 3500  $\nu'$  konnte wegen der starken Eigenabsorption des Lösungsmittels (Benzol) nicht gemessen werden. Wie Abb. 7 zeigt, besteht eine Divergenz zwischen dem sich aus den Extinktionsmaxima ergebenden Prozentgehalt an Phenanthrenchinon und den für die einzelnen Stadien experimentell erhaltenen

<sup>11</sup> *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 507 (1932).

<sup>12</sup> *E. Clar* und *L. Lombardi*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1415 (1932).

<sup>13</sup> *W. Berndt*, Dissertation, Universität Graz (1951).

Kurven. Die gemessene Absorption von  $2600 \nu'$  gegen kürzere Wellen liegt bedeutend höher als die additive Zusammensetzung der Kurven auf Grund der jeweiligen Prozente an Chinon und Umwandlungsprodukt erwarten ließe. Wir müssen daraus schließen, daß die Umwandlung des *o*-Phenanthrenchinons nicht direkt zum endgültigen Umsetzungsprodukt führt, sondern über einen gleichfalls absorbierenden Zwischenkörper verläuft. Es erschien von Interesse, aus der Absorption dieses Zwischen-

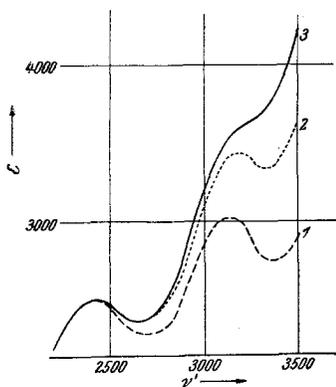


Abb. 7. Aufteilung der nach 31stündiger Umsetzung gemessenen Gesamtabsorption in ihre Komponenten.

1: Absorption des Chinonanteils, 2: Chinonanteil + Zwischenkörper, 3: Chinonanteil + Zwischenkörper + Endprodukt, also die gemessene Gesamtabsorption.

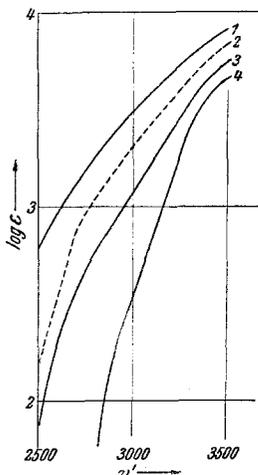


Abb. 8. Umwandlung des Zwischenkörpers in das Endprodukt.

1: 7 Stdn., 2: 25 Stdn., 3: 73 Stdn., 4: 264 Stdn. nach Auflösen der *o*-Phenanthrenchinons in Benzol.

körpers Rückschlüsse auf seine Konstitution zu ziehen. Aus diesem Grunde wurden die Differenzkurven gebildet, wie sie Abb. 8 für einige Umwandlungsstadien zeigt<sup>14</sup>. Da das Endprodukt unter  $2900 \nu'$  praktisch keine Absorption aufweist, beruht die Divergenz zwischen  $2500$  und  $2900 \nu'$  auf einer Absorption des Zwischenkörpers, der somit im Gegensatz zum Endprodukt noch chinoide Resonanzstruktur aufweisen dürfte. Untersuchungen der Zeitabhängigkeit zeigen, daß der Zwischenkörper verhältnismäßig stabil ist und nach mehreren Tagen noch in erheblichen Anteilen (etwa 20%) auftritt. Die Absorption des Endproduktes weist auf einen normalen Benzolchromophor hin. Nach Literaturangaben<sup>15</sup> haben wir als Umwandlungsprodukt Diphensäure zu erwarten, was mit der Absorption unseres Endproduktes ohne weiteres vereinbar ist.

<sup>14</sup> Die Differenzkurven wurden so ermittelt, daß die Gesamtabsorption in eine Absorption des chinoiden Anteils, des Zwischenkörpers und des Endproduktes zerlegt wurde. In den Kurven der Abb. 8 ist die laufende Nachlieferung des Zwischenkörpers aus dem chinoiden Anteil bereits berücksichtigt.

<sup>15</sup> A. Benrath und A. v. Meyer, J. prakt. Chem. (2) 89, 258 (1914); Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2707 (1912).