

Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

V., kurze Mitteilung: Über den Abbau des 1,2,4,5-Dibenzpyrens zu 1,2,3,4-Dibenzanthrazen.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka.

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

(Eingelangt am 14. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Bei der Oxydation des aus Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol sich bildenden 1,2,4,5-Dibenzpyrens mit Chromsäure in Eisessig entsteht über ein Chinon eine 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1'-carbonsäure I, die bei der Behandlung mit Natronkalk nicht nur dekarboxyliert, sondern zu Phenanthren abgebaut wird¹. Die Destillation mit Zinkstaub liefert den Kohlenwasserstoff IV¹.

Obgleich die Struktur der Säure (I) durch ihren Abbau zu Phenanthrenkarbonsäuren und Phenanthren hinreichend begründet sein dürfte, schien es doch wünschenswert, sie weiter durch Überführung der Säure in das 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-9,10 (II) bzw. in das 1,2,3,4-Dibenzanthrazen (III) zu sichern.

Da die Dekarboxylierung mit Natronkalk nicht gelang¹, versuchten wir mit Hilfe eines Verfahrens, das bei Perylenkarbonsäuren Erfolg brachte², dieses Ziel zu erreichen. Tatsächlich spaltet auch die Säure I beim Kochen mit Chinolin unter Zusatz von Kupfer-I-cyanid Kohlendioxyd ab und liefert in einer Ausbeute von etwa 70% das 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-9,10 (II). Aus diesem erhielten wir dann durch Zinkstaubdestillation den Kohlenwasserstoff III als ein im Rohzustand gelblichweißes, durch rote Beimengungen verunreinigtes Destillat. Zur Reinigung benutzten wir das chromatographische Verfahren. Wir erhielten den schon von E. Clar³ beschriebenen Kohlenwasserstoff in langen, rein weißen, seidig glänzenden Nadeln mit dem Schmp. 205 bis 206° (Clar: 205°).

Das von uns isolierte, ebenfalls schon von E. Clar³ beschriebene Chinon II bildet gelbe Nadeln, die bei 183 bis 184° (korr.; Clar: 179°)

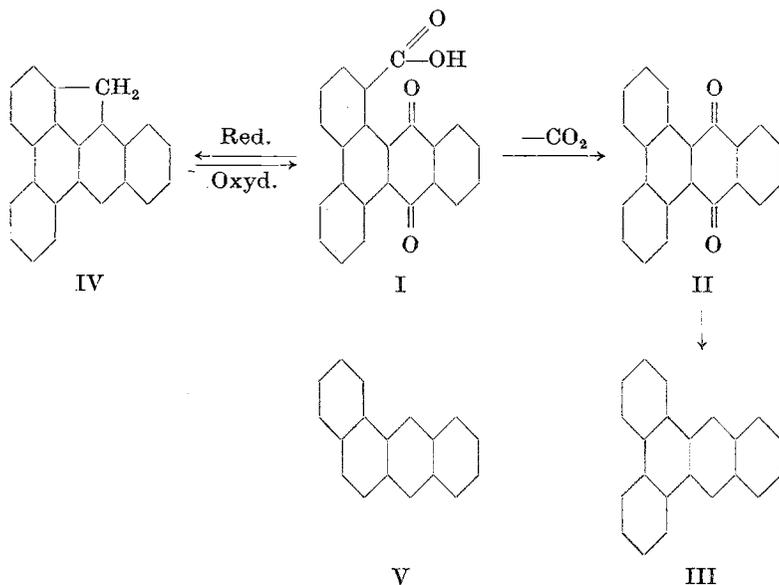
¹ A. Zinke, W. Zimmer, R. Ott und L. Pack, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 359, 387 (1951). — W. Berndt und E. Schauenstein, Mh. Chem. **82**, 480 (1951).

² A. Pongratz, Mh. Chem. **56**, 163 (1930).

³ E. Clar und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 350 (1929); **65**, 1411 (1932).

schmelzen. Die Küpe ist ausgesprochen orangefarben, nicht rot, wie *Clar* angibt.

Nach Nomenklaturvorschlägen von *E. Clar*⁴ sollen eine Reihe angularer Kohlenwasserstoffe vom Phenanthren abgeleitet und als „Phene“ bezeichnet werden. So nennt *Clar*⁴ den unter dem Namen 1,2-Benzanthrazen (früher Naphthanthrazen) bekannten Kohlenwasserstoff V Tetraphen, das Dibenzanthrazen III auch 5,6-Benztetraphen⁴. Für eine zweckmäßige Nomenklatur muß wohl das chemische Verhalten der zu bezeichnenden Verbindungen maßgeblicher sein als formale Beziehungen. Das „Tetraphen“ ist ebenso wie der Kohlenwasserstoff III ein charakteristischer Anthrazenabkömmling. Beide liefern z. B. bei der Oxydation Anthrachinonderivate und nicht *o*-Chinone. Diese Tatsache ist jedenfalls bei der Namengebung mehr zu berücksichtigen als der formale Zusammenhang mit Phenanthren. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch eine Reihe weiterer Benennungen dieser Art, die *Clar* in seinem Buch⁴ bringt, abzulehnen und zu ändern. Die Bezeichnung „Phene“ könnte unseres Erachtens nur für typische Phenanthrenabkömmlinge, wie Chrysen, 1,2-Benzchrysen, 3,4-Benzphenanthren, Picen und ähnliche, Verwendung finden.



Experimenteller Teil.

Decarboxylierung der Säure I zum 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-9,10 (II).

1 g Säure, 1 g Kupfer-I-cyanid und 10 g Chinolin werden erwärmt, wobei das Reaktionsgemenge zu einem festen Brei wird. Unter kräftigem Rühren erhitzt man weiter, bis die Masse schmilzt, wobei Gasentwicklung auftritt, und läßt 3 Stdn. gelinde sieden. Die beim Erkalten ausgeschiedenen festen

⁴ *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2137 (1939); Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 6. Berlin: Springer-Verlag. 1941.

Anteile werden abgesaugt, mit etwas Chinolin und hierauf mit Alkohol ausgewaschen, das Filtrat am Wasserbad vom Alkohol befreit und dann das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben. Den gepulverten, festen, dunklen Rückstand zieht man zur Entfernung unveränderter Säure mit verd. Natronlauge aus. Der Rückstand wird verküpt und das aus der orangefarbigem Küpe durch Einblasen von Luft in gelben Flocken ausgeschiedene, schon sehr reine Chinon (0,6 g) einmal aus wenig Eisessig und dann aus viel (für 0,2 g etwa 150 ccm) Alkohol umkristallisiert.

Gelbe, feine, zu Ballen vereinigte Nadeln; Schmp. 183 bis 184° (korr.). In Eisessig in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht löslich; Alkohol löst kalt wenig, heiß ziemlich, Benzol und Homologe lösen schon bei Zimmertemp. leicht mit gelber Farbe. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte grünstichig blau; die Lösung wird beim Erwärmen braungrau.

$C_{22}H_{12}O_2$ (308,3). Ber. C 85,70, H 3,92. Gef. C 85,88, H 4,26.

1,2,3,4-Dibenzanthrazen (III) durch Zinkstaubdestillation von II.

Eine Mischung von 0,5 g Chinon II mit der 10fachen Menge Zinkstaub wird in der üblichen Weise im Wasserstoffstrom destilliert. Das kristalline Rohprodukt wird in 150 ccm Benzol-Benzin-Gemisch (1:20) gelöst und die orangegelbe, stark blaugrün fluoreszierende Lösung durch eine „Frankonit-KL“-Säule (10 × 1 cm) gesaugt. Das farblose, schwach violettblau fluoreszierende Filtrat wird eingengt, worauf das Dibenzanthrazen in langen, haarfeinen, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigten, weißen Nadeln auskristallisiert. Zur Analyse wurde nochmals aus viel Alkohol umkristallisiert.

$C_{22}H_{14}$ (278,3). Ber. C 94,93, H 5,07. Gef. C 95,01, H 5,15.

Seidenglänzende, lange, feine, weiße Nadeln; Schmp. 205 bis 206°. In Eisessig in der Kälte wenig, heiß leicht löslich; Benzol und Homologe lösen schon kalt leicht, Benzin und Alkohol kalt wenig, heiß ziemlich. Die Lösungen sind farblos, mit schwacher violettblauer Fluoreszenz. Im Licht der Analysenquarzlampe fluoresziert das reine 1,2,3,4-Dibenzanthrazen entgegen den Angaben *Clars* violettblau, seine Lösungen violett. In konz. Schwefelsäure ist es in der Kälte wenig und nur langsam löslich, wobei erst eine violettblaue Fluoreszenz auftritt und nach einigem Stehen schwache violette Farbe; beim Erwärmen verschwinden Farbe und Fluoreszenz. Aus der schwefelsauren, fast farblosen Lösung tritt auf Zusatz von Wasser keine Abscheidung ein (Sulfonierung?).

Erratum.

In der Arbeit „Zur Kenntnis der Sulfosäureester. IV.“ von *F. Drahowzal* und *D. Klamann* [Mh. Chem. 82, 594 (1951)] soll es in Fußnote 8 (S. 596) richtig heißen: Mh. Chem. 82, 588 (1951).