

ZUR SYNTHESE UND IDENTIFIZIERUNG DES 5,5'-BISBENZPYRENYLS.

Manfred Wilk, Günter Wagner, Jürgen Rochlitz, Wolfgang Girke,
Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt

(Received 5 September 1966)

Das nach unserer neuen Reaktion von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen entstandene Bis-3,4-benzpyrenyl ¹⁾ konnte inzwischen in seiner Konstitution endgültig geklärt werden. Es gelang die Synthese des 5,5'-Bis-3,4-benzpyrenyls nach Ullmann aus 5-Brombenzpyren. Dieses erwies sich nach Dünnschichtchromatogramm, UV- und IR-Spektrum als identisch mit dem durch Oxydation mit Jod entstandenen dimeren 3,4-Benzpyren.

Bei diesen Untersuchungen konnten wir weiterhin beobachten, daß bei der "Jod-Reaktion" außer diesem 5,5'-Dimeren noch ein weiterer ähnlicher Körper entstanden ist. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um ein trimeres 3,4-Benzpyren; dafür spricht ein Signal im Massenspektrum des Jod-Reaktionsproduktes bei 750.

Einen weiteren Beweis für die 5,5"-Verknüpfung im dimeren 3,4-Benzopyren lieferten die Massenspektrogramme von diesem und vom 9,9"-Bianthryl (I), einem dimeren Anthracen. Berücksichtigt man nur die Intensitäten der unmittelbaren Umgebung des Molekülpeaks, dann erhält man folgende relative Intensitäten für Bisbenzopyrenyl (II), I und 3,4-Benzopyren (III):

TABELLE

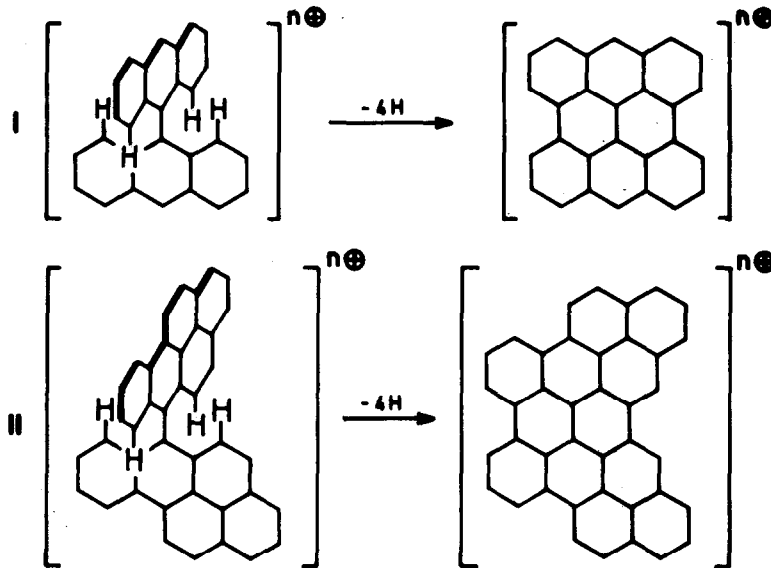
Relative Intensitäten der Massen im Molekülpeakbereich.

	$\frac{M+1}{e}$	$\frac{M}{e}$	$\frac{M-1}{e}$	$\frac{M-2}{e}$	$\frac{M-3}{e}$	$\frac{M-4}{e}$	$\frac{M-5}{e}$	$\frac{M-6}{e}$
I	1x 40,3/100/12			11	23	23	2	3
	12x 34	100	22	85	85	243	34	91
II	1x 43	100	4	9	14	22	3	3
	12x 39	100	48	113	100	204	44	74
III	1x 22	100	6	17	4	4	-	-
	12x 19	100	15	74	13	31	-	-

$M_I = 354, M_{II} = 502, M_{III} = 252; 1/2x = \frac{M+n}{2e}$

In den beiden ersteren Fällen beobachtet man eine erhöhte Intensität bei der Masse M-4; im Falle des III dagegen nicht. Extrem stark ist die Intensität der Masse M-4, wenn die Moleküle doppelt geladen sind (zweite Reihe der Tabelle mit 1/2x).

Es ist naheliegend, diesen Befund mit einer gleichartigen "Einebnungsreaktion" von I und II unter Verlust von 4 Protonen zu erklären:



Eine solche Reaktion ist nur möglich bei einer Verknüpfung in der Mesostellung; ihr Eintreten beweist eine meso-meso"-Bindung. In einigen anderen Fällen ist eine derartige Reaktion auf thermischem Wege und mit $AlCl_3$ realisiert worden ²⁻⁶). Insbesondere ist die Reaktion bevorzugt bei den doppelt geladenen Molekülen. Diese

scheinen entweder zu dissoziieren in Benzpyrenionen oder die formulierte Reaktion einzugehen, wodurch die doppelte Ladung durch Mesomerie stärker stabilisiert ist. So kommt die mehr als doppelt so hohe relative Intensität der M-4/2-Masse gegenüber der M/2-Masse zustande.

Synthese von II:

1,91 g 5-Br-3,4-Benzpyren ⁷⁾ wurden in einem großen Reagenzglas in einem Metallbad auf 230° erhitzt. In die Schmelze wurde etwa alle 5 min eine Spatelspitze frisch bereiteter Kupferbronze ⁸⁾ unter Rühren eingetragen. Die Temperatur des Bades wurde langsam erhöht und betrug nach 22 min 260°, nach 27 min 280°; sie mußte aber wieder auf 230° gesenkt werden, um Sublimationsverluste zu vermeiden. Nach 33 min wurde die Reaktionsmischung bei 230° fest. Der daraufhin abgekühlte Reaktionskuchen wurde pulverisiert und im Soxhlet mit Benzol 20 h extrahiert: 1,24 g dunkelbraunes Rohprodukt. Durch Chromatographie an Kieselgel-PF-Dünnschichtplatten (1,5 mm Schichtdicke) konnten pro Platte 3 mg (in Benzol gel.) des Rohprodukts getrennt werden. Allerdings waren jeweils erst nach 5-maligem Laufen in Benzol/Petroläther die Zonen gut getrennt. Auf diese Weise konnten aus 100 mg Rohprodukt 5 mg Bis-3,4-benzpyrenyl erhalten werden.

Nimmt man die Ullmann-Reaktion bei höheren Temperaturen vor, dann wird zwar das Brombenzpyren vollständig zur Reaktion gebracht; doch entsteht ein Spektrum weiterer

Produkte (s. Dünnschichtchromatogramm). Unter diesen wären sicherlich auch Produkte von Einebnungsreaktionen des Bisbenzopyrenyls zu finden. Eigentümlicherweise befinden sich immer beachtliche Mengen 3,4-Benzpyren unter den Reaktionsprodukten. Der Frage, ob dies durch eine RH-Reaktion von Benzopyren-Radikalen (aus dem Bisbenzopyrenyl) bedingt ist, gehen wir augenblicklich auch nach.

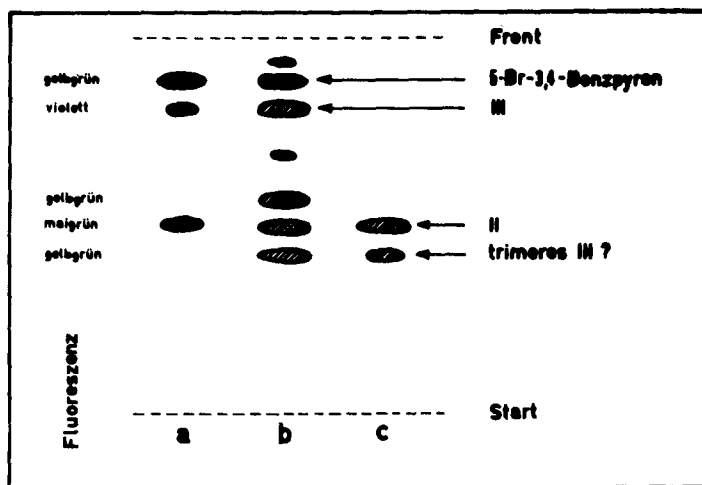


FIG. 1

Dünnschichtchromatogramm von Ullmannreaktionsprodukten
des 5-Brom-3,4-Benzpyrens;

a: Reaktionstemp.: 240°C, b: 280°C, c: Produkte der
Jod-Oxydation von 3,4-Benzpyren (1); Laufmittel:
1x 95 Benzol/ 5 Methanol, 12x Petroläther.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die
Bereitstellung von Sachbeihilfen, der Firma MAT, Bremen für
die Aufnahme der Massenspektren.

- 1) M.Wilk, W.Bez, J.Rochlitz Tetrahedron 22, im Druck (1966)
- 2) R.Scholl Ber. dtsh.chem. Ges. 43, 2202 (1910)
- 3) E.Clar, W.Kelly, J.W.Wright J.chem.Soc. 1954, 1108(London)
- 4) E.Clar, W.Willicks Liebigs Ann. 601, 193 (1956)
- 5) M.Zander, W.Franke Chem. Ber. 91, 2794 (1958)
- 6) L.Ammer, A.Zinke Monatsh. 84, 25 (1953)
- 7) K.F.Lang, M.Zander Chem. Ber. 97, 218 (1964)
- 8) A.I.Vogel, Textbook of pract.org.chem., Sect.II, 50,
London, 1957