

Mischungsverhältnis gewählt wurde, ergab sich das Molekulargewicht von V nach: Mol.-Gew. (V) = Mol.-Gew. (I) ($= 228$) $\times \Delta t$ (I, Perylen)/ Δt (V, Perylen). Die Schmelzpunkte der Mischungen und des reinen Perylens wurden nebeneinander im Schmelzpunktsapparat bestimmt. Zwei Meßreihen mit den Verdünnungen 1:15 und 1:20 wurden durchgeführt.

Das Phosphoreszenzspektrum von V wurde mit der l. c.⁷⁾ beschriebenen Methode gemessen. Zur Messung der Infrarot-Spektren diente das Perkin-Elmer-Spektrometer Mo. 21.

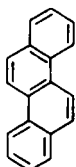
MAXIMILIAN ZANDER

Synthese von 1.2;3.4-Dibenzpyren und 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren

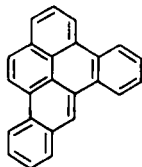
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel
(Eingegangen am 5. Mai 1959)

1.2;3.4-Dibenzpyren (IV) entsteht aus Tetraphen (III) durch Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid. 8.9-Benzotetraphen (1.2;5.6-Dibenzanthracen) (VII) gibt in dieser Reaktion das 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren (VI).

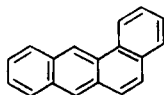
Nach A. ZINKE und Mitarbb.¹⁾ reagiert Chrysen (I) mit Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid zum 1.2;4.5-Dibenzpyren (II)²⁾. Analog entsteht aus Picen (V) das 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren (VI)³⁾.



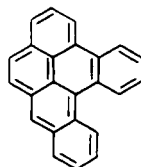
I



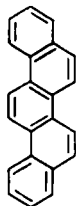
II



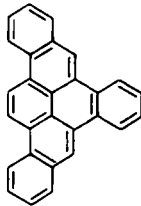
III



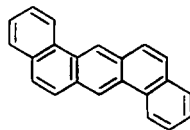
IV



V



VI



VII

¹⁾ A. ZINKE, W. ZIMMER und R. OTT, Mh. Chem. **81**, 783 [1950]; **82**, 348, 387 [1951]; W. BERNDT und E. SCHAUENSTEIN, ebenda **82**, 480 [1951].

²⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 609 [1943].

³⁾ A. ZINKE, R. OTT und O. SCHUSTER, Mh. Chem. **83**, 1100, 1497 [1952].

Es zeigte sich, daß diese präparativ wertvolle Reaktion nicht auf Kohlenwasserstoffe mit zwei linear anellierten Benzolkernen beschränkt ist. — Tetraphen (1.2-Benzanthracen) (III) reagiert mit Benzol und Aluminiumchlorid glatt zum 1.2;3.4-Dibenzpyren (IV).

Dieser Kohlenwasserstoff war schon früher auf anderem Wege von E. CLAR⁴⁾ synthetisiert worden. Das aus Tetraphen erhaltene Dibenzpyren (IV) stimmt in allen Eigenschaften mit dem von CLAR beschriebenen überein.

Es wurde erwartet, daß 8.9-Benzotetraphen (1.2;5.6-Dibenzanthracen) (VII) mit Benzol und Aluminiumchlorid analog wie Tetraphen unter Bildung des bisher nicht beschriebenen 1.2-Benz-[naphtho-2'.1':3.4-pyrens] reagiert. Als Reaktionsprodukt wurde jedoch überraschenderweise das 1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren (VI) mit einer Ausbeute von 54% d. Th. erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff kann aus VII nicht direkt entstehen. Wahrscheinlich erfolgt unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid intermediär Isomerisierung zu V, das dann mit Benzol in bekannter Weise zum Tribenzpyren VI weiterreagiert. Es kann auch zunächst Phenylierung von VII und anschließend Isomerisierung und Ringschluß zu VI stattfinden. Bisher sind nur wenig Beispiele für Isomerisierungen von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt geworden⁵⁾.

Herrn W. FRANKE danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1.2;3.4-Dibenzpyren (IV): 20 g Tetraphen (III), 27 g Aluminiumchlorid und 47 g Zinn(IV)-chlorid (als Dehydrierungsmittel⁶⁾) werden in 200 ccm trockenem Benzol unter Rühren 2½ Stdn. auf dem Wasserbad rückgekocht. Man zersetzt mit Eis/verd. Salzsäure und treibt das Benzol mit Wasserdampf ab. Das zurückbleibende Produkt wird mit Äther von schmierigen Anteilen befreit. Man erhält 8 g rohes Dibenzpyren, das durch Vakuumsublimation gereinigt wird. Ausb. 6.6 g (25% d. Th.). — 1.2;3.4-Dibenzpyren (IV) kristallisiert aus Benzol in langen, gelben Nadeln, die bei 222–224° (Lit.-Schmp. 224–226° (unkorr.)⁴⁾) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe, dann umschlagend nach Olivgrün lösen. — Das UV-Absorptionsspektrum stimmt mit dem von E. CLAR⁴⁾ publizierten Spektrum vollkommen überein. Absorptionsbanden (Benzol) in mμ mit log ε in Klammern: α, 455 (3.28), 435 (3.60); β, 402 (4.07), 380 (4.06), 362 (3.92); γ, 332 (4.31), 317 (4.25), 305 (4.52), 292 (3.56).

$C_{24}H_{14}$ (302.4) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.15 H 4.48

1.2;4.5;8.9-Tribenzpyren (VI): 20 g 1.2;5.6-Dibenzanthracen (VII), 40 g Aluminiumchlorid und 80 g Zinn(IV)-chlorid⁶⁾ werden in 600 ccm trockenem Benzol unter Rühren 4½ Stdn. auf dem Wasserbad rückgekocht. Man arbeitet wie oben auf, wobei man 17 g

⁴⁾ E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 112 [1930]; E. CLAR und D. G. STEWART, J. chem. Soc. [London] **1951**, 687.

⁵⁾ A. DASI und E. SALVIONI, Gazz. chim. ital. **71**, 549 [1941]; E. CLAR und D. G. STEWART, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4783; siehe auch: G. SCHRÖTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1990 [1924].

⁶⁾ Siehe hierzu: E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 [1932]; E. CLAR und M. ZANDER, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1861; E. CLAR, C. T. IRONSIDE und M. ZANDER, Tetrahedron **1959**, im Druck.

^{*)} Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), durchgeführt. Alle Schmp. sind uncorr. und in evak. Kapp. genommen.

rohes VI erhält, das durch Vakuumsublimation gereinigt wird. Ausb. 13.6 g (53.5% d. Th.). — 1.2:4.5:8.9-Tribenzpyren (VI) kristallisiert aus Xylol oder Trichlorbenzol in blaßgelben Nadeln, die bei 320–321° (Lit.-Schmp. 322–323° (unkorr.)³⁾) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur nur wenig mit grüner Farbe, beim Erwärmen besser mit roter Farbe lösen. Der Misch-Schmp. mit VI aus Picen³⁾ gab keine Depression. Das UV-Absorptionsspektrum stimmt vollkommen mit dem des nach ZINKE³⁾ synthetisierten VI überein. Desgleichen sind die IR-Spektren (KBr-Methode) identisch. UV-Absorptionsbanden (Benzol, ab 280 m μ Cyclohexan) in m μ mit log ϵ in Klammern: α , 418 (2.87); ρ , 388 (4.69), 368 (4.54), 349 (4.20); β , 324 (4.21); β' , 310 (4.69), 298 (4.89), 288 (4.67), 268 (4.68); β'' , 227 (4.86).

C₂₈H₁₆ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.24 H 4.66

*Reinigung des verwendeten 1.2:5.6-Dibenzanthracens*⁷⁾: Dibenzanthracen wurde in heißes Maleinsäure-anhydrid eingetragen und die Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten. Anschließend wurde die Schmelze noch heiß in Wasser gegeben und kurz aufgekocht. Das Addukt wurde abgesaugt, in wäßrigem Alkali gelöst, filtriert und aus der Lösung mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Das umgefällte Addukt wurde i. Vak. zersetzt und der absublimierte Kohlenwasserstoff aus Xylol umkristallisiert, Schmp. 263° (Lit.-Schmp. 262°). — Zur Reinheitsprüfung wurden das UV-Absorptionsspektrum und das Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektrum⁸⁾ gemessen. Letzteres gestattet, wie Vergleichsmessungen zeigten, weniger als 2% Picen im Dibenzanthracen sicher nachzuweisen. Unser Produkt erwies sich als vollkommen rein.

⁷⁾ J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] 1931, 3273.

⁸⁾ E. CLAR und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 749 [1956].

KARLHEINZ FRIEDRICH und HEINZ MIRBACH¹⁾

Über die Darstellung aromatischer Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarbonsäuren, IV²⁾

Über die Einwirkung von Butyl-lithium auf Bromderivate der Gallussäure³⁾

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 6. Mai 1959)

Zum Studium der „Halogen-Metall-Austauschreaktion“⁴⁾ werden durch Umsetzung einer Reihe bromierter Derivate der Gallussäure mit Butyl-lithium neue Polyhydroxycarbonsäuren und ihre Lactone sowie Methylierungsprodukte dargestellt.

Unter der Zahl der zur Verfügung stehenden Methoden zur Darstellung metallierter Gallussäuren erschienen uns nur zwei als aussichtsreich. Vor allem schied der sonst

¹⁾ Jetzige Anschrift: Marburg/Lahn, Chemisches Institut der Universität.

²⁾ III. Mitteil.: K. FRIEDRICH und H. MIRBACH, Chem. Ber. 92, 2574 [1959].

³⁾ Aus der Diplomarbeit H. MIRBACH, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

⁴⁾ Übersicht bei R. G. JONES und H. GILMAN, Org. Reactions VI, 340 [1951].