

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER H. FRANKE

Notiz über 1.2;6.7-Dibenzo-fluoren und Naphtho[2'.1':1.2]fluoren aus Steinkohlenteer

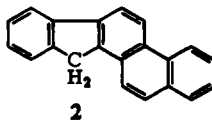
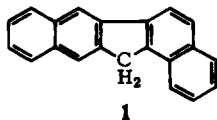
Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 29. April 1965)

Bei der Verkokung von Steinkohlenteerpech fällt ein hochsiedendes Öl an, das aus höher-kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen besteht. Die zwischen 480 und 500° siedende Fraktion des Pechkoksöls enthält hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe Perylen, 3.4-Benzo-pyren und 1.2-Benzo-pyren. — Wie wir fanden, sind in dem aus dieser Fraktion gewinnbaren 1.2-Benzo-pyren zwei Kohlenwasserstoffe als Begleiter (in der Größenordnung von einigen Prozent) vorhanden, die sich von der Hauptkomponente durch Säulenchromatographie abtrennen ließen, deren Trennung voneinander und Reindarstellung jedoch weder durch Chromatographie noch durch fraktionierte Kristallisation oder Vakuum-sublimation gelang. Dies wies darauf hin, daß es sich um sehr ähnliche Verbindungen handeln mußte. Die Chromsäure-Oxydation des Gemischs führte zu einem kristallisierenden Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O$, das sich mit Hydrazinhydrat in siedendem Diäthylenglykol wieder zu dem Kohlenwasserstoff-Gemisch reduzieren ließ. Dieses Verhalten legte nahe, daß es sich bei beiden Begleitstoffen um C_{21} -Fluorene handelt.

Die Trennung der beiden Fluorene und ihre Reindarstellung gelang aufgrund ihrer verschieden stark ausgeprägten Fähigkeit, Pikrate zu bilden. Durch Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffgemischs aus Xylol bei Anwesenheit größerer Mengen Pikrinsäure wird überwiegend nur das eine Isomere als Pikrat abgeschieden, während das andere in der Mutterlauge verbleibt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Pikrats bei Anwesenheit von Pikrinsäure läßt sich die Trennung vervollständigen.

Das als Pikrat abscheidbare Fluoren wurde zu seiner Charakterisierung durch Chromsäure-Oxydation in das entsprechende Fluorennon übergeführt. Dieses erwies sich aufgrund des Vergleichs mit einer authentischen Probe als identisch (Schmp., Misch-Schmp., UV-Spektrum) mit dem von *Martin*¹⁾ synthetisch erhaltenen 1.2;6.7-Dibenzo-fluorennon. Das jetzt aus Steinkohlenteer gewonnene 1.2;6.7-Dibenzo-fluoren (1) hatten *Cook* und *Preston*²⁾ schon durch Synthese erhalten. Das Ultraviolettpektrum von 1 ist in der Abbild. wiedergegeben.



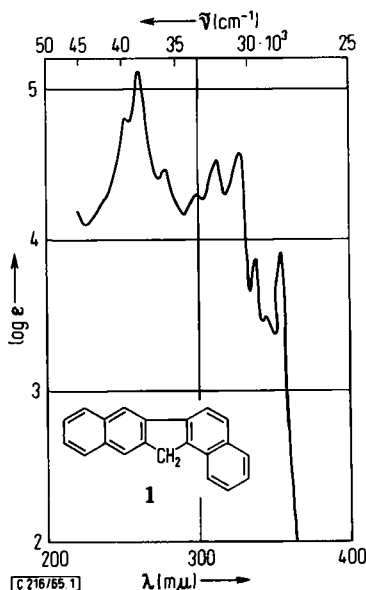
Bei dem nicht als Pikrat abscheidbaren, aus der Mutterlauge gewonnenen Fluoren handelt es sich um das von *Cook*³⁾ synthetisierte Naphtho[2'.1':1.2]fluoren (2). Das aus Steinkohlenteer isolierte Produkt stimmt im Ultraviolettpektrum⁴⁾ und Schmelzpunkt sowie in den Eigenschaften seiner 9-Keto-Verbindung vollkommen mit *Cooks* Naphthofluoren überein.

1) R. H. Martin, J. chem. Soc. [London] **1941**, 679; *Helv. chim. Acta* **30**, 620, 623 (1947).

2) J. W. Cook und R. W. G. Preston, J. chem. Soc. [London] **1944**, 553, 559.

3) J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] **1941**, 685.

4) W. F. Mayneord und E. M. F. Roe, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **152**, 299 (1935).



Absorptionsspektrum von 1,2;6,7-Dibenzo-fluoren (1) in Äthanol (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern): α : 355 (3.91), 344 (3.48), 338 (3.87); p : 328 (4.57), 312 (4.53), 299 (4.30); 278 (4.46); β : 261 (5.11), 252 (4.80)

Herrn Prof. R. H. Martin, Universität Brüssel, sind wir für die Überlassung einer Probe 1,2;6,7-Dibenzo-fluoren zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Abtrennung des Fluorengemischs 1/2 aus rohem 1,2-Benzo-pyren: 100 g rohes, aus einer zwischen 480 und 500° siedenden Pechkoksöl-Fraktion des Steinkohlenteers gewonnenes 1,2-Benzo-pyren wurden an Aluminiumoxyd (Al_2O_3 , „S“, standardisiert für Chromatographie, Riedel-de Haen) in Benzol chromatographiert. Aus den ersten Eluatn erhielt man 65 g reines 1,2-Benzo-pyren vom Schmp. 178–179°, während das Fluorengemisch (1/2), scharf getrennt vom 1,2-Benzo-pyren, in den darauffolgenden Fraktionen erschien; Ausb. 6 g. — Mehrere Ansätze dieser Größe wurden durchgeführt.

Versuche mit dem nicht-getrennten Fluorengemisch 1/2

a) Zu einer gut gerührten Suspension von 13 g fein gepulvertem Fluorengemisch in 120 ccm Eisessig wurden unter Rühren in der Siedehitze 14 g Chrom(VI)-oxyd, gelöst in 30 ccm Eisessig und einigen Tropfen Wasser, gegeben und die Mischung noch 1 Stde. rückfließend erhitzt. Nach Absaugen von 4.8 g nicht umgesetzten Fluorengemischs aus der heißen Reaktionslösung kristallisierten aus der Mutterlauge beim Stehenlassen 4.2 g rohes Fluorennon-Gemisch,

*) Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind, soweit nicht anders angegeben, unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

das an Aluminiumoxyd (siehe oben) in Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert wurde. Man erhielt 2.5 g gelbe Kristalle.

$C_{21}H_{12}O$ (280.3) Ber. C 89.97 H 4.32 Gef. C 89.95 H 4.09

b) 0.5 g des vorstehenden *Fluorenon*-Gemischs, 0.5 ccm *Hydrazinhydrat* (80-proz.) und 0.4 g Natriumhydroxyd erhitzte man in 15 ccm Diäthylenglykol 1 Stde. unter Rückfluß, ließ dann auskristallisieren, verdünnte die Mischung mit Wasser, saugte ab und kristallisierte aus Xylol um. Das UV-Spektrum des erhaltenen Gemischs der *Fluorene* (1, 2) stimmt mit dem der in die Oxydation eingesetzten Ausgangsmischung überein.

Trennung und Reindarstellung der Fluorene 1 und 2: Die obige Fluorenmischung enthielt nach dem UV-Spektrum ca. 70% 2 und 30% 1. — 8 g des Gemischs und 80 g *Pikrinsäure* wurden in 600 ccm siedendem Xylol gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 28 g eines Gemischs von Pikraten und überschüss. *Pikrinsäure*, das mit weiterer *Pikrinsäure* auf ein Gesamtgewicht von 80 g aufgefüllt und aus 600 ccm Xylol umkristallisiert wurde. Nach insgesamt viermaliger Durchführung dieser Trennungsoperation erhielt man ein Pikrat/*Pikrinsäure*-Gemisch, das nach Zerlegung mit verd. Ammoniak, gründlichem Auswaschen der *Pikrinsäure* und Umkristallisieren des Rückstands aus Xylol 2.8 g einer Mischung von ca. 70% 1 und 30% 2 (nach dem UV-Spektrum) ergab. Die oben anfallenden vier Xylol-Mutterlaugen vereinigte man und zog sie erschöpfend mit verd. Ammoniak aus. Nach weitgehendem Einengen der von *Pikrinsäure* befreiten Lösung kristallisierten 2.9 g 2, aus Xylol 2.5 g spektralreines *Naphtho[2'.1':1.2]fluoren* (2). Farblose Platten vom Schmp. 332–333.5° (korr.) (Lit.³⁾: 335°, korr.). Charakteristische IR-Banden (KBr): 819, 757, 748/cm (γ -CH).

$C_{21}H_{14}$ (266.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.61 H 5.29

Naphtho[2'.1':1.2]fluorenon: Durch Oxydation von 2 mit *Chromsäure* in Eisessig orangefarbene Nadeln vom Schmp. 219.5–220° (korr.) (Lit.³⁾: 210°, korr.), die sich in Übereinstimmung mit der Literatur³⁾ mit Permanganatfarbe in konz. Schwefelsäure lösen.

$C_{21}H_{12}O$ (280.3) Ber. C 89.97 H 4.32 Gef. C 90.24 H 4.18

Zur weiteren Anreicherung des ca. 70-proz. Dibenzofluorens 1 wurde die oben beschriebene Reinigung über das Pikrat noch viermal durchgeführt. Das nach Zersetzen des Pikrats und Umkristallisieren des Rückstands aus Xylol erhaltene 1.2;6.7-Dibenzo-fluoren (1) erwies sich UV-spektroskopisch als rein; Ausb. 0.59 g. Farblose Platten vom Schmp. 307–308.5° (Lit.²⁾: 294–295°). Charakteristische IR-Banden (KBr): 876, 861, 821, 741/cm (γ -CH).

$C_{21}H_{14}$ (266.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.81 H 5.35

Dipikrat: Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 202.5–203.5° (aus Xylol).

$C_{21}H_{14} \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ (724.5) Ber. N 11.60 Gef. N 11.58

1.2;6.7-Dibenzo-fluorenon: Zu einer Suspension von 0.5 g gut pulverisiertem 1 in 5 ccm Eisessig wurden in der Siedehitze allmählich 0.5 g *Chrom(VI)-oxyd*, gelöst in 3 ccm Eisessig und einigen Tropfen Wasser, gegeben und die Mischung 2 Stdn. rückfließend erhitzt. Das beim Abkühlenlassen auskristallisierende *Fluorenon* (0.29 g) sublimierte man bei 220°/10⁻² Torr und kristallisierte das Sublimat aus Eisessig um, Ausb. 0.21 g. Gelbe Platten vom Schmp. 214.5–215.5° (Lit.¹⁾: 214°). Misch-Schmp. mit einer authent. Probe¹⁾ ohne Depression. Das aus Teer gewonnene und das synthetische Produkt¹⁾ haben übereinstimmende UV-Spektren. Die Verbindung löst sich mit kirschroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

$C_{21}H_{12}O$ (280.3) Ber. C 89.97 H 4.32 Gef. C 90.16 H 4.26

[216/65]