

MAXIMILIAN ZANDER und WALTER H. FRANKE

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

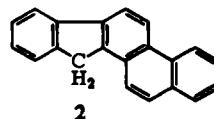
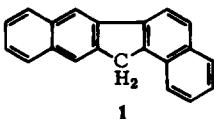
Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 29. April 1965)

Bei der Verkokung von Steinkohlenteerpech fällt ein hochsiedendes Öl an, das aus höherkondensierten 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 Vakuumsublimation gelang. Dies wies darauf hin, daß es sich um sehr ähnliche Verbindungen handeln mußte. Die Chromsäure-Oxydation des Gemisches 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 C₂₁-Fluorene handelt.

Die Trennung der beiden Fluorene und ihre Reindarstellung gelang aufgrund ihrer verschiedenen stark ausgeprägten Fähigkeit, Pikrate zu bilden. Durch Umkristallisieren des Kohlenwasserstoffgemisches aus Xylool 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 Fluorenon übergeführt. Dieses erwies sich aufgrund des Vergleichs mit einer authentischen Probe als identisch (Schmp., Misch-Schmp., UV-Spektrum) mit dem von Martin¹⁾ synthetisch erhaltenen 1.2;6.7-Dibenzo-fluorenón. Das jetzt aus Steinkohlenteer gewonnene 1.2;6.7-Dibenzo-fluoren (1) hatten Cook und Preston²⁾ schon durch Synthese erhalten. Das Ultraviolettspektrum von 1 ist in der Abbild. wiedergegeben.



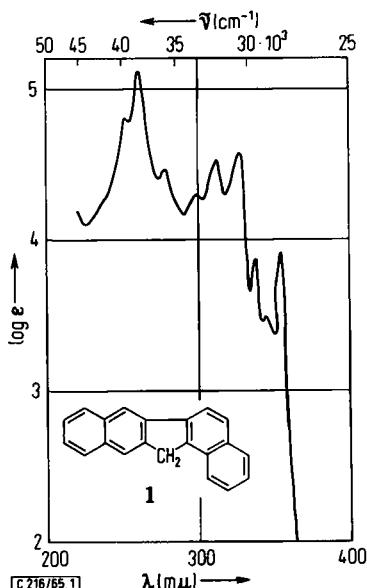
Bei dem nicht als Pikrat abscheidbaren, aus der Mutterlauge gewonnenen Fluoren handelt es sich um das von Cook³⁾ synthetisierte Naphtho[2'.1':1.2]fluoren (2). Das aus Steinkohlenteer isolierte Produkt stimmt im Ultraviolettspektrum⁴⁾ und Schmelzpunkt sowie in den Eigenschaften seiner 9-Keto-Verbindung 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 μ mit $\log \epsilon$ in Klammern): α : 355 (3.91), 344 (3.48), 338 (3.87); ρ : 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 Fluorengemisches 1/2 aus rohem 1,2-Benzo-pyren: 100 g rohes, aus einer zwischen 480 und 500° siedenden Pechkoksöl-Faktion 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 Eluaten 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 Fluorengemisches aus der heißen Reaktionslösung kristallisierten aus der Mutterlauge beim Stehenlassen 4.2 g rohes *Fluorenon-Gemisch*,

* Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmpp. sind, so weit 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° (korrig.) (Lit.³⁾: 335°, korrig.). 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]fluoren: Durch Oxydation von 2 mit *Chromsäure* in Eisessig orange-farbene Nadeln vom Schmp. 219.5—220° (korrig.) (Lit.³⁾: 210°, korrig.), 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).

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

1.2;6,7-Dibenzo-fluoren: 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 kirschröter 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]