

KARL FRIEDRICH LANG und HERBERT BUFFLEB

Die Pyrolyse des α - und β -Methyl-naphthalins

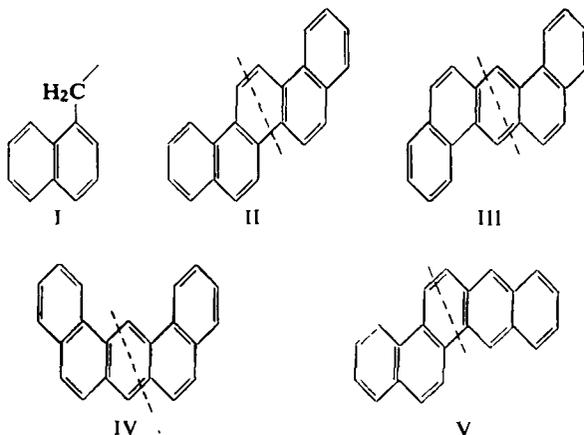
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-AG., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 6. September 1958)

Die Pyrolyse von α - und β -Methyl-naphthalin liefert im Gegensatz zu derjenigen des Naphthalins keine durch primäre Kernverknüpfung entstandenen Kohlenwasserstoffe. Aus α -Methyl-naphthalin wurden Picen (II), 1,2;5,6-Dibenzo-anthracen (III), 1,2;7,8-Dibenzo-anthracen (IV), und 3,4-Benzo-tetraphen (V) gewonnen. β -Methyl-naphthalin ergab hauptsächlich Dinaphthyläthan (VII), Dinaphthyläthylen (VIII) und Pentaphen (X). Alle diese Kohlenwasserstoffe dürften durch Kondensation von primär gebildeten α - und β -Naphthylmethyl-Radikalen entstanden sein.

Kürzlich wurde die Pyrolyse des Naphthalins untersucht¹⁾, um einen Einblick in die Bildung der polycyclischen Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer zu gewinnen. Es wurden β , β' -Binaphthyl, Perylen, 10,11-Benzo-fluoranthren, 11,12-Benzo-fluoranthren, Ternaphthyl, Terrylen und ein mit Terrylen isomerer Kohlenwasserstoff gewonnen. Alle diese Kohlenwasserstoffe sind durch direkte Kernkondensation entstanden. Der Reaktionsmechanismus ist bei Verwendung von α - bzw. β -Methyl-naphthalin ein völlig anderer.

α -Methyl-naphthalin, in einem mit Tonscherben gefüllten Rohr bei 725–750° pyrolysiert, lieferte bei der Vakuumdestillation zwei Fraktionen; zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen des Anthracen-Typus mit Maleinsäure-anhydrid behandelt, bildete die erste Fraktion statt eines Adduktes hauptsächlich β , β' -Binaphthyl, das durch Entmethylierung und Dimerisierung des α -Naphthyl-Radikals entstanden war.



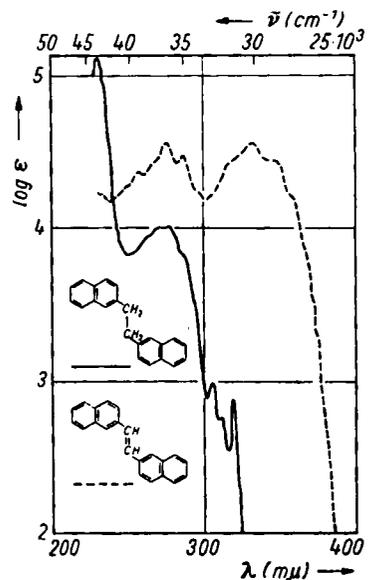
¹⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. 90, 288 [1957].

Das Maleinsäure-anhydrid-Addukt der zweiten Fraktion ergab nach der thermischen Spaltung 1.2;7.8-Dibenzo-anthracen (IV)²⁾, 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen (III)³⁾ und 3.4-Benzo-tetraphen (V)⁴⁾, die alle durch Chromatographie spektralrein und schmelzpunktrein isoliert werden konnten. Von diesen Kohlenwasserstoffen kann nur III durch direkte Kondensation des α -Naphthylmethyl-Radikals I entstanden sein, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet wird. Der Bildung von IV muß eine teilweise Isomerisierung des α -Naphthylmethyl-Radikals (I) zum β -Naphthylmethyl-Radikal (VI) vorangegangen sein. Dies gilt auch für die Bildung des 3.4-Benzo-tetraphens (V). In den beiden letzteren Fällen ist die Bildung aus den Radikalen ebenfalls durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

Aus dem Teil der zweiten Fraktion, der nicht mit Maleinsäure-anhydrid reagiert, konnte eine größere Menge Picen (II) gewonnen werden. Dieses kann wieder durch direkte Kondensation des α -Naphthylmethyls (I) entstanden sein. Das als Zwischenprodukt zu erwartende 1.2-Di- α -naphthyl-äthan und das entsprechende Äthylen konnten nicht isoliert werden. Offenbar geht die weitere Kondensation schneller als bei den entsprechenden β -Derivaten VII und VIII.

Analog wurde die Pyrolyse des β -Methyl-naphthalins durchgeführt. Die Aufarbeitung des Pyrolysates durch Vakuumdestillation und der kristallisierten Anteile der Fraktionen durch Chromatographieren ergaben zunächst reichliche Mengen von 1.2-Di- β -naphthyl-äthan (VII) und 1.2-Di- β -naphthyl-äthylen (VIII). Beide Kohlenwasserstoffe wurden bereits durch Dehydrierung von β -Methyl-naphthalin mit Schwefel erhalten⁵⁾. Ihre Absorptionsspektren, die anscheinend noch nicht aufgezeichnet worden sind, werden in der Abbild. wiedergegeben. In den weiteren Fraktionen folgt wieder β , β' -Binaphthyl. Die kristallisierten Anteile der Fraktionen wurden mit Maleinsäure-anhydrid behandelt, die Addukte mit Alkali extrahiert und sodann thermisch gespalten. Dabei ließ sich 3.4-Benzo-tetraphen (V) gewinnen, und 1.2-Benzo-tetracen (IX) wurde in einer Fraktion, in der es bis auf 26 % angereichert war, durch das Absorptionsspektrum erkannt⁴⁾.

3.4-Benzo-tetraphen (V) kann nicht durch direkte Kondensation des β -Naphthylmethyl-Radikals VI entstanden sein, sondern verlangt eine vorhergehende Isomerisierung.



UV-Spektren von (—) 1.2-Di- β -naphthyl-äthan (VII) und von (---) 1.2-Di- β -naphthyl-äthylen (VIII) in Dioxan.

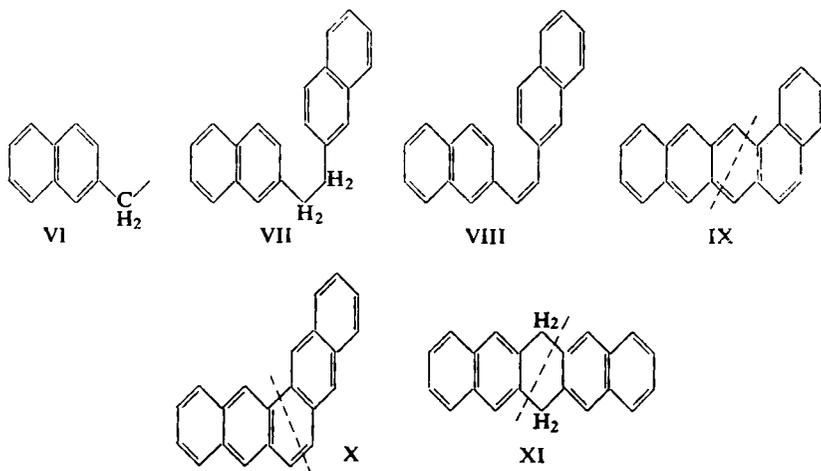
2) J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] 1932, 1472.

3) E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 350 [1929].

4) E. CLAR, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1574 [1929].

5) W. FRIEDMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 277, 1352 [1916].

Pentaphen (X) reagiert, obwohl es ein Anthracenderivat ist, nur schwer mit Maleinsäure-anhydrid^{6,7)}. Es verbleibt daher nach dem Ausziehen des Adduktes im Rückstand, aus dem es durch Chromatographie schmelzpunktrein und spektralrein gewonnen werden konnte.



Die öligen Anteile der höheren Fraktionen ließen bei vorsichtiger Dehydrierung mit Chloranil oder mit Nitrobenzol und Phenanthrenchinon die Absorptionsbanden des Pentacens bei 575.5 und 533.5 μ erkennen⁸⁾, so daß angenommen werden muß, daß bei der Pyrolyse auch Dihydropentacen (XI) entstanden ist.

Die Absorptionsspektren wurden im opt. Laboratorium der Rütgerswerke-AG. in dankenswerter Weise von Dr. M. ZANDER und Fräulein E. KETZSCHER gemessen. Herrn GERHARD DEBUS sei für seine wertvolle Mitarbeit besonders gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Pyrolyse wurde in einem V4A-Stahlrohr von 1 m Länge und 5 cm \varnothing vorgenommen, das elektrisch auf 750° geheizt wurde. Die Rohrfüllung bestand aus Tonscherben. Um allzu starke Verkohlung zu vermeiden, wurde die Temperatur im Verlauf der Pyrolyse auf 725° gesenkt. Der Durchsatz betrug etwa $\frac{1}{2}$ –1 kg/Stde.

Die Pyrolyse des α -Methyl-naphthalins

Es wurden 8750 g α -Methyl-naphthalin durchgesetzt, die 7200 g Pyrolysat ergaben. Aus diesem wurden zunächst bei Normaldruck bis 300° flüchtige Anteile abdestilliert und die Destillation sodann bei 5 Torr weitergeführt. Die Vakuumdestillation lieferte zunächst bis 200° einen Vorlauf von 91 g, sodann ergab die erste Fraktion von 200–260° 167 g und eine zweite Fraktion von 260–310° 158 g. Es verblieb ein Rückstand von 51 g.

⁶⁾ E. CLAR und F. R. JOHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3021 [1929].

⁷⁾ E. CLAR und D. G. STEWART, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3215.

⁸⁾ E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 608 [1936]; E. CLAR und F. R. JOHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2968 [1930]; E. CLAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1679 [1931].

50 g der 1. Fraktion wurden im Verhältnis 1:1 in Xylol gelöst, wobei keine Kristallabscheidung stattfand. Nach Zusatz von 25 g Maleinsäure-anhydrid wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern des Extraktes schied sich kein Addukt aus. Die Xylollösung wurde nach dem Trocknen und Einengen an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus dem Eluat gewannen wir als einzigen kristallisierten Bestandteil β -*Binaphthyl*, das durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Die 2. Fraktion (158 g) wurde nach dem Auflösen in einer gleichen Menge Xylol der Kristallisation überlassen. Das Auskristallisierte (15 g) kochte man 15 Min. mit 45 g Maleinsäure-anhydrid. Nach dem Ausziehen mit verd. Natronlauge und Ansäuern des Extraktes wurden 1.5 g Addukt erhalten, die mit weiteren Addukten (s. u.) gemeinsam verarbeitet wurden. Die Xylollösung lieferte, nach dem Einengen und Trocknen an Aluminiumoxyd chromatographiert, *Picen* von Schmp. 354, das sich nach dem Absorptionsspektrum als rein erwies.

Eine xylolische Mutterlauge von Fraktion 2 wurde ebenfalls mit 50 g Maleinsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch mit verd. Natronlauge ausgezogen. Man erhielt nach dem Ansäuern 5 g Addukt, die zusammen mit den vorstehend erhaltenen 1.5 g durch Destillation i. Vak. gespalten wurden, und chromatographierte die regenerierten Kohlenwasserstoffe in einer Mischung von Benzol und Petroläther. Aus dem 1. Eluat ließ sich *1.2;7.8-Dibenzo-anthracen* (IV) vom Schmp. 195° spektralrein gewinnen. Die weiteren Eluate ergaben spektralreines *1.2;5.6-Dibenzo-anthracen* (III) vom Schmp. 261–262°. Aus dem letzten Eluat erhielt man *3.4-Benzo-tetraphen* (V) vom Schmp. 292–293°, das ebenfalls spektralrein war.

Die Pyrolyse des β -Methyl-naphthalins

Aus 15 kg β -Methyl-naphthalin erhielt man 12.24 kg Pyrolysat. Aus diesem wurden zunächst bei Normaldruck bis 300° flüssige Anteile abdestilliert. Die verbleibenden 940 g ergaben bei der Destillation bei 3 Torr die folgenden Fraktionen: 1. bis 200°: 145 g; 2. von 200–255°: 145 g; 3. von 255–265°: 325 g; 4. von 265–300°: 131 g; 5. von 300–320°: 66 g. Im Rückstand verblieben 102 g.

Frakt. 1 bestand noch aus β -Methyl-naphthalin. Die 2. Frakt. wurde bei 100–125° mit einer gleichen Menge Benzin verrieben; aus diesem Gemisch schieden sich nach dem Erkalten 8.5 g Kristalle ab. Aus der Mutterlauge wurden 135 g harziger Rückstand gewonnen. Die 3. Frakt. ergab bei analoger Behandlung mit 1.5 Teilen Xylol 43 g Kristalle und 280 g harzigen Rückstand. Die Kristalle wurden noch aus 20 Teilen Benzol umkristallisiert und lieferten dabei 2 Fraktionen, zusammen 22 g. Eine entsprechende Behandlung von Frakt. 4 mit 2 Teilen Xylol ergab 24 g Kristalle und nach dem Umkristallisieren aus Toluol in 2 Fraktionen zusammen 12.5 g. Außerdem wurden aus der Mutterlauge 105 g harziger Rückstand gewonnen, der sich bei nochmaliger Behandlung mit Benzin in 10.5 g Kristalle und 95 g harzigen Rückstand zerlegen ließ.

Die kristallisierten Anteile der 2., 3. und 4. Fraktion und weitere 1 g Kristalle von der 5. Fraktion (s. u.), zusammen 54.5 g, wurden in 2.5 l Xylol gelöst und mit 50 g Maleinsäure-anhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Addukt wurde der Lösung mit verd. Natronlauge entzogen, mit Salzsäure gefällt (0.5 g), i. Vak. zersetzt und die regenerierten Kohlenwasserstoffe destilliert. Durch wiederholte Kristallisation ließ sich daraus *1.2-Benzo-tetracen* (IX) bis auf 10 % anreichern.

Die obige Xylollösung ergab nach dem fraktionierten Einengen 5 Kristallfraktionen (5 g vom Schmp. 230–245°, 5.5 g vom Schmp. 210–230°, 13 g vom Schmp. 160–190°, 7 g vom Schmp. 160–200° und 5 g vom Schmp. 140–170°).

Diese 5 Fraktionen wurden getrennt chromatographiert. Die ersten beiden Fraktionen lieferten nach wiederholtem Chromatographieren *1.2-Di- β -naphthyl-äthan* (VII) vom Schmp. 185–186° und *1.2-Di- β -naphthyl-äthylen* (VIII) vom Schmp. 252–253°. *UV-Spektren*: VII. λ_{\max} (log ϵ) 319 (2.88), 311 (2.75), 305 (2.98), 276 (4.01), 230 (5.11) m μ . VIII. λ_{\max} 332 (4.57), 286 (4.50), 276 (4.57), 256 (4.39) m μ .

Die Chromatogramme aus der 3., 4. und 5. Kristallfraktion ergaben nach wiederholter Reinigung *β , β' -Binaphthyl* vom Schmp. 186–187°.

Aus den harzigen Anteilen der 2. und 3. Fraktion der obigen Vakuumdestillation ließ sich nach dem Chromatographieren der Benzinslösung ebenfalls *β , β' -Binaphthyl* gewinnen, das auch direkt über das Pikrat erhalten werden konnte. Das Chromatogramm des harzigen Anteiles lieferte neben *β , β' -Binaphthyl* auch *Pentaphen* (X) und eine *1.2-Benzo-tetracen* (IX) enthaltende Fraktion. Die beiden letzteren Kohlenwasserstoffe ließen sich auch in derselben Weise aus dem harzigen Rückstand der 5. Fraktion (s. u.) der Vakuumdestillation erhalten.

Wiederholte Chromatographie der *Pentaphen*- und *Benzo-tetracen*-Fraktionen lieferte schließlich reines *Pentaphen* (X), das chromatographisch noch weiter gereinigt wurde und dann bei 257° schmolz. Das *1.2-Benzo-tetracen* (IX) konnte nur bis zu einem Gehalt von 26 %, wie durch das Absorptionsspektrum bestimmt, angereichert werden.

3.4-Benzo-tetraphen (V) ließ sich ohne den Umweg über das *Maleinsäure-anhydrid*-Addukt direkt aus der 5. Fraktion der Vakuumdestillation isolieren. Diese (66 g) wurde mit Xylol angerührt, wobei 5.5 g Kristalle und 60 g harziger Rückstand (s. o.) gewonnen wurden. Die Kristalle lieferten nach 2maligem Umlösen erst aus Toluol dann aus Xylol 1.5 g Kristallinat und aus der Mutterlauge noch 1 g Kristalle, die, wie oben angegeben, mit *Maleinsäure-anhydrid* umgesetzt wurden.

Der erste Kristallanteil (1.5 g) wurde in einer Lösung mit Benzin und Benzol chromatographiert. Aus den Eluaten schied sich *3.4-Benzo-tetraphen* (V) vom Schmp. 292–293° aus.