

KARL FRIEDRICH LANG und MAXIMILIAN ZANDER

Die Pyrolyse des Acenaphthens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Bei der Pyrolyse von Acenaphthen am elektrisch beheizten Draht wurden Biacenaphthyliden (I), Fluorocyclen (II) und Decacyclen (III) erhalten. — Über das Ultraviolettpektrum sowie die Dehydrierung des Biacenaphthylidens mit Chinonen wird berichtet.

Die Pyrolyse des Acenaphthens wurde zuerst von K. DZIEWONSKI¹⁾ studiert. Beim Destillieren von Acenaphthen durch ein mit Eisen- bzw. Kupferdraht beschicktes und auf Rotglut erhitztes Quarzrohr im Kohlendioxidstrom wurden Acenaphthylen sowie einige höherkondensierte Kohlenwasserstoffe — „Leukacen“, „Rhodacen“ und „Chalkacen“ — erhalten, deren Konstitution bisher nicht geklärt ist²⁾.

Wir haben im Rahmen unserer Arbeiten³⁾ die Pyrolyse des Acenaphthens an einer elektrisch auf helle Rotglut geheizten Drahtspirale nochmals untersucht. Der Fortgang der Dehydrierung ließ sich durch Messung des entstehenden Wasserstoffs verfolgen. Nachdem etwa 30% des eingesetzten Acenaphthens dehydriert waren (ber. aus 1 Mol H₂ für 1 Mol Acenaphthen), wurden die nichtkondensierten Anteile im Vakuum abdestilliert und der Destillationsrückstand der Heiß-Chromatographie⁴⁾ an Aluminiumoxyd in Xylol unterworfen. Dabei wurden die Kohlenwasserstoffe Biacenaphthyliden (I)⁵⁾, Fluorocyclen (II)^{6,7)} und Decacyclen (III)⁸⁾ erhalten. Einige der bei der Chromatographie anfallenden Decacyclenfraktionen enthielten rote Begleit-substanzen. Nach der Lage der Absorptionsbanden (545, 488, 455 m μ in Benzol) und der Schwefelsäurereaktion handelt es sich wahrscheinlich um Chalkacen, das aber allen Anzeichen nach kein einheitlicher Kohlenwasserstoff ist. Rhodacen konnten wir nicht nachweisen.

In dem bei der Vakuumdestillation des Pyrolysats erhaltenen Destillat war gaschromatographisch kein Acenaphthylen nachweisbar. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, daß es sich bei der Glühdrahtpyrolyse von Acenaphthen nicht

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 2173 [1920]; s. a.: K. DZIEWONSKI und G. RAPALSKI, ebenda **45**, 2493 [1912].

²⁾ s. hierzu E. CLAR, Chem. Ber. **81**, 52 [1948].

³⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. **90**, 2888 [1957]; K. F. LANG und H. BUFFLEB, ebenda **90**, 2894 [1957]; **91**, 2866 [1958]; K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, ebenda **93**, 303 [1960].

⁴⁾ R. MEIER und J. FLETSCHINGER, Angew. Chem. **68**, 373 [1956].

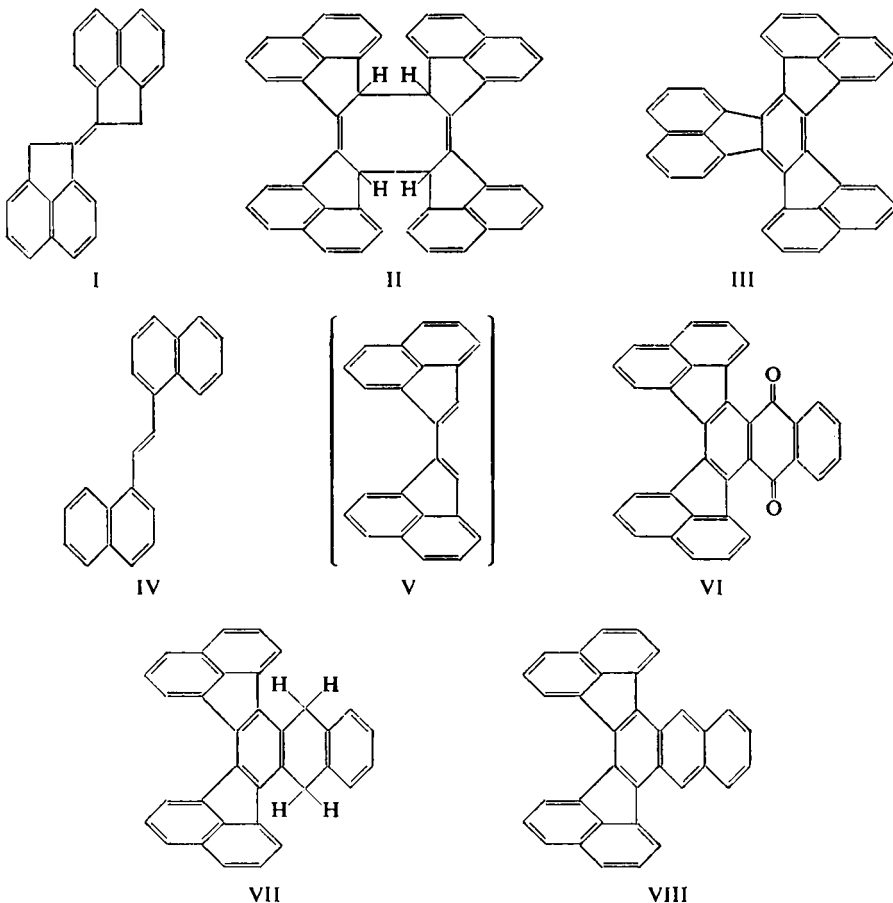
⁵⁾ J. DOLINSKI und K. DZIEWONSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1917 [1915].

⁶⁾ K. DZIEWONSKI und S. SUKNAROWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 457 [1918]; K. DZIEWONSKI und Z. LEYKO, ebenda **47**, 1679 [1914].

⁷⁾ H. RITTER, D. A. S. 1048911 vom 10. 5. 1957.

⁸⁾ K. DZIEWONSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 962 [1903]; P. REHLÄNDER, ebenda **36**, 1583 [1903].

bildet. In einem entsprechenden Parallelversuch wurde Acenaphthylen in überschüssigem Acenaphthen längere Zeit unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierbei wurde das Acenaphthylen quantitativ unter Bildung höherkondensierter Produkte umgesetzt. Bei der analog wie oben durchgeführten Aufarbeitung des Versuchs konnten wir ebenfalls I sowie geringe Mengen II und III isolieren. Der weitaus überwiegende Teil des Acenaphthylens dürfte „Polyacenaphthylen“⁶⁾ gebildet haben. Die thermische Dimerisierung von Acenaphthylen zu Biacenaphthyliden war bisher nicht bekannt. Dagegen sind Polyacenaphthylen, Fluorocyclen und Decacyclen beim Erhitzen von Acenaphthylen schon früher beobachtet worden⁶⁾.



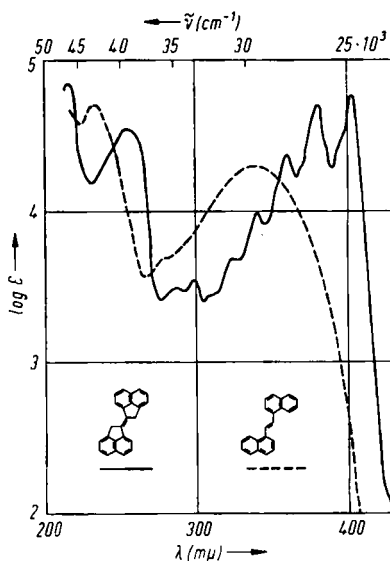
Die bei der Pyrolyse von Acenaphthen am Glühdraht anfallenden Kohlenwasserstoffe können teilweise aus primär gebildetem Acenaphthylen durch Polymerisation in der Lösung oder in der eigentlichen Pyrolysenzzone entstehen. Der überwiegende Prozeß ihrer Bildung dürfte jedoch — analog wie beim α -Methyl-naphthalin⁹⁾ — über

⁹⁾ K. F. LANG und H. BUFFLEB, Chem. Ber. 91, 2866 [1958].

Acenaphthyl-Radikale verlaufen. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint bei der Pyrolyse sowohl des α -Methyl-naphthalins wie des Acenaphthens die Entstehung von Kohlenwasserstoffen des Perylentyps keine oder nur eine geringe Rolle zu spielen.

ÜBER BIACENAPHTHYLIDEN

Biacenaphthyliden (I)⁵ enthält das gleiche Konjugationssystem wie 1.2-Di-[naphthyl-(1)]-äthylen (IV)¹⁰. Die beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich dadurch, daß in IV freie Beweglichkeit der Naphthylkomplexe besteht, während I eine starre Molekel ist. Dies drückt sich deutlich in den UV-Spektren aus (Abbild. 1): Das



Abbild. 1. Absorptionsspektren. Biacenaphthyliden (I) in Benzol (—): Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: 403 (4.77), 380 (4.70), 360 (4.38), 340 (3.99), 323 (3.70), 298 (3.54), 286 (3.50), 254 (3.54), 216 (3.85) (ab 290 $m\mu$ in Cyclohexan)
1.2-Di-[naphthyl-(1)]-äthylen (IV) in Benzol (---): \sim 340 (4.30), 233 (4.72) (ab 280 $m\mu$ in Cyclohexan)

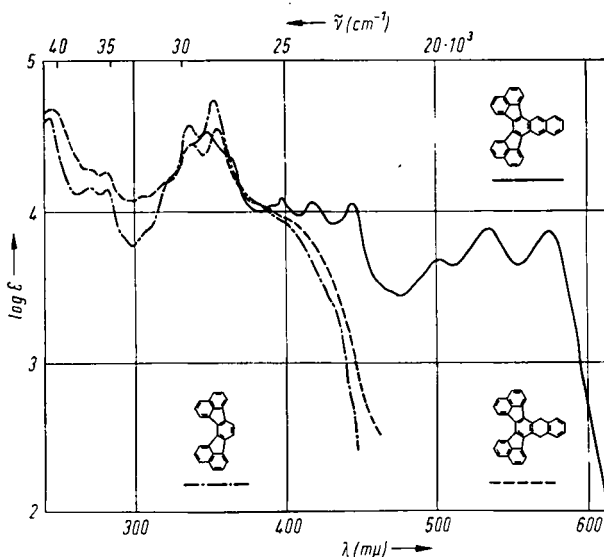
Spektrum des Dinaphthyläthylens (IV) hat keine Schwingungsstruktur, während das Spektrum von I eine besonders ausgeprägte Schwingungsstruktur aufweist. Hier liegt ein schönes Beispiel für den Zusammenhang zwischen Molekelstarrheit und Schwingungsstruktur des UV-Spektrums im Sinne der Theorie von G. KORTÜM und G. DRESEN¹¹) vor, besonders instruktiv deswegen, weil beide Kohlenwasserstoffe (in der *trans*-Form) eben gebaut sein dürften. Auf die auffällige Ähnlichkeit des UV-Spektrums von I mit den Spektren der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe — etwa vom Perylentyp — sei hingewiesen.

Bemerkenswert ist die leichte Dehydrierbarkeit von I. Aus den Folgereaktionen muß geschlossen werden, daß hierbei das Dinaphthylbutadien (V) gebildet wird. V konnte allerdings bisher nicht in Substanz isoliert werden. — Bei der Dehydrierung von I mit Phenanthrenchinon in siedendem Pyridin findet Dimerisierung des intermediär

¹⁰) J. H. WOOD, J. A. BACON, A. W. MEIBOHM, W. H. THROCKMORTON und G. P. TURNER, J. Amer. chem. Soc. 63, 1334 [1941].

¹¹) Chem. Ber. 84, 182 [1951]; G. KORTÜM, Naturwissenschaften 38, 274 [1951].

entstehenden Dinaphthylenbutadiens zu einem mit dem Fluorocyclen (II) isomeren Kohlenwasserstoff $C_{48}H_{28}$ statt. Der isomere Kohlenwasserstoff ist thermisch weniger stabil und chemisch reaktiver als II (Addition von Maleinsäure-anhydrid). — Mit *p*-Benzochinon reagiert das intermediär gebildete Dinaphthylenbutadien nach Art einer Diensynthese zum 1.2;3.4;5.6;7.8-Tetra-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon weiter¹²⁾. — Analog entsteht bei der Umsetzung von I mit Naphthochinon-(1.4) das 1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (VI). Das früher beschriebene Chinon gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Pyridin und Essigsäure¹³⁾ die Dihydro-Verbindung



Abbild. 2. Absorptionsspektren

1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VIII) in Trichlorbenzol (—): Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: 575 (3.85), 535 (3.86), 502 (3.67), 444 (4.04), 418 (4.05), 398 (4.08), 349 (4.52)

9.10-Dihydro-1.2;3.4-di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VII) in Dioxan (---): ~ 400 (3.94), 355 (4.54), 337 (4.43), 282 (4.24), 270 (4.26), 246 (4.66)

1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-benzol in Benzol (- · - · -): ~ 400 (3.92), 354 (4.74), 337 (4.56), 282 (4.14), 272 (4.16), 244 (4.62) (ab 280 $m\mu$ in Äthanol)

VII, aus der durch Dehydrierung mit Kupferpulver das violette 1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VIII) erhalten wird (UV-Spektrum, Abbild. 2). Das Spektrum der Dihydro-Verbindung VII weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des 1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-benzols¹⁴⁾ auf (Abbild. 2).

Herrn W. FRANKE danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

¹²⁾ M. ZANDER, Chem. Ber. 92, 2740 [1959].

¹³⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 109, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

¹⁴⁾ S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1958, 1462; K. F. LANG und W. WILICKS, Rütgerswerke-AG, unveröffentlicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Pyrolyse von Acenaphthen: In einem elektrisch beheizten 2-l-Rundkolben wurden 500 g Acenaphthen unter Überleiten von CO₂ und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Auf dem Kolben befand sich ein weithalsiger Luftkühler, in dessen unterem Ende eine Heizspirale befestigt war (Ni-Cr-Draht, Durchmesser: 0.3 mm, Drahtlänge: ca. 53 cm). Die Heizspirale, die sich direkt im Dampfraum befand, wurde mit 4 A, 220 V Wechselstrom auf helle Rotglut gebracht. An das obere Ende des Luftkühlers schlossen sich über eine Brücke zwei Sicherheitsflaschen, ein Kolben mit konz. wäßriger KOH, ein Trockenturm mit fester KOH, schließlich eine Gasuhr und ein Blasenähler an. — Die Pyrolyse wurde 10 Stdn. betrieben. Dabei wurden ca. 20 l Wasserstoff entwickelt.

Aufarbeitung: 100 g des Pyrolysesates wurden bis 140°/1 Torr destilliert. Dabei wurden 41 g Destillat erhalten. Die gaschromatographische Untersuchung des Destillats ergab 96% Acenaphthen und 4% leichte Spaltprodukte. Acenaphthylen war nicht nachweisbar. Die Untersuchung des Destillationsrückstands ergab nur Acenaphthen und kein Acenaphthylen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Perkin-Elmer-Fraktometer 116 an einer 2-m-Säule mit Polyäthylenglykol 4000 (Sterchamol) bei 220° mit Helium als Trägergas durchgeführt. Wie Messungen an Testgemischen zeigten, lassen sich Acenaphthylen und Acenaphthen unter obigen Bedingungen gut trennen. — 10 g des Destillationsrückstandes wurden in Xylol an Aluminiumoxyd der Heiß-Chromatographie⁴⁾ unterworfen. In der folgenden Reihenfolge wurden eluiert:

Biacenaphthyliden (I): 0.9 g; gelbe, breite Nadeln vom Schmp. 272—273° (Lit.⁵⁾: 277°, korr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: im durchfallenden Licht blau, im auffallenden Licht rot. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen eine intensive blaue Fluoreszenz. Das IR-Spektrum (KBr) und das UV-Spektrum waren mit den Spektren einer authentischen Probe (dargestellt nach⁵⁾) identisch.

C₂₄H₁₆ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.74 H 5.36

Fluorocyclen (II): 0.4 g; hellgelbe Kristalle vom Schmp. 390—391° (Lit.⁶⁾: 396—397°). Schwer löslich in konz. Schwefelsäure. Die Lösungen in organ. Lösungsmitteln zeigen eine intensive blaue Fluoreszenz. Das IR-Spektrum (KBr) und das UV-Spektrum waren mit den Spektren einer authent. Probe (dargestellt nach⁷⁾) identisch. UV-Absorptionsbanden (Benzol) in m μ mit log ϵ in Klammern: 408 (4.67), 384 (4.58), 363 (4.22), 343 (3.77).

C₄₈H₂₈ (604.8) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.26 H 4.69

Decacyclen (III): 0.5 g; gelbe Nadeln vom Schmp. 375—376° (Lit.⁸⁾: 387°, korr.). Schwer löslich in konz. Schwefelsäure. Das IR-Spektrum (KBr) und das UV-Spektrum waren mit den Spektren einer authent. Probe (Rütgerswerke-AG) identisch.

C₃₆H₁₈ (450.5) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.77 H 4.07

Thermische Polymerisation von Acenaphthylen: 30 g Acenaphthylen wurden in 150 g Acenaphthen 11 Stdn. unter Kohlendioxyd und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog wie oben beschrieben. Bei der Chromatographie von 10 g Destillationsrückstand aus 37 g der Schmelze wurden I (ca. 0.4 g), II (ca. 0.03 g) und III (ca. 0.01 g) erhalten.

Dehydrierung von I mit Phenanthrenchinon: 3 g I⁵⁾ und 3 g Phenanthrenchinon wurden in 15 ccm Pyridin 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man ließ über Nacht auskristallisieren. Das abgesaugte Produkt wurde nach dem Waschen mit Pyridin, Benzol und Äther

*) Die Analysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. — Alle Schmp. sind unkor. und in evak. Kapp. genommen.

analysenrein erhalten (0.92 g). (Vakuumsublimation sowie Umkristallisieren aus Lösungsmitteln ist mit teilweiser Zersetzung verbunden). — Der Kohlenwasserstoff kristallisiert in gelben Rhomben, die sich bei ca. 300° zersetzen. Er ist in konz. Schwefelsäure schwerlöslich mit grünlicher Farbe. UV-Absorptionsbanden (Benzol) in μ mit $\log \epsilon$ in Klammern: 410 (4.68), 385 (4.62), 365 (4.28), 342 (4.14), 322 (4.28). Charakteristische IR-Banden (KBr): 11.79, 11.86, 12.17, 12.58, 12.69, 13.00 μ .

$C_{48}H_{28}$ (604.8) Ber. C 95.33 H 4.67 Gef. C 95.42 H 4.74 Mol.-Gew. 598 *)

*) Kryoskop. in Naphthalin (molare Depression = 6.9°).

Der Kohlenwasserstoff reagiert im Gegensatz zum Fluorocyclen mit siedendem Maleinsäure-anhydrid (unter CO_2).

9.10-Dihydro-1.2;3.4-di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VII): Zu 0.5 g 1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthrachinon (VI)¹²⁾ und 8 g Zinkstaub in 30 ccm Pyridin wurden in der Siedehitze zunächst 2 ccm Eisessig, dann innerhalb von 2 Stdn. weitere 9 ccm 80-proz. Essigsäure gegeben. Die Dihydroverbindung VII kristallisierte aus der insgesamt 3 Stdn. gekochten hellgelben Reaktionslösung in gelben Nadeln vom Schmp. 324–325° (unter Rotfärbung) (0.47 g).

$C_{34}H_{20}$ (428.5) Ber. C 95.30 H 4.70 Gef. C 95.13 H 4.60

1.2;3.4-Di-[naphthylen-(1.8)]-anthracen (VIII): 70 mg VII wurden mit Kupferpulver 1 Stde. im Kohlendioxidstrom auf ca. 400° erhitzt. Bei der anschließenden Vakuumsublimation erhielt man 43 mg VIII. Lange, violette Nadeln vom Schmp. 326–327° (aus Xylol), die sich in konz. Schwefelsäure zunächst blau, dann umschlagend nach Grün lösen.

$C_{34}H_{18}$ (426.5) Ber. C 95.75 H 4.25 Gef. C 95.91 H 4.34

KLAUS RÜHLMANN

Über die Si—N-Bindung, VI¹⁾

Silylierung von Aminosäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Die physikalischen Daten der Trimethylsilylderivate von Aminosäuren werden angegeben.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde die Silylierung der Monoaminomonocarbonsäuren und der Glutaminsäure beschrieben. Diese Arbeiten wurden nun durch die Silylierung aller uns zugänglichen Aminosäuren mit *N*-Trimethylsilyldiäthylamin³⁾ fortgesetzt. Die Ausbeuten der Reaktionen und die physikalischen

1) V. Mittel.: K. RÜHLMANN und W. GIESECKE, *Angew. Chem.* 73, 113 [1961].

2) K. RÜHLMANN, *J. prakt. Chem.* [4] 9, 86 [1959].

3) K. RÜHLMANN, *J. prakt. Chem.* [4] 9, 315 [1959].