

KARL FRIEDRICH LANG und HERBERT BUFFLEB

Die gemeinsamen Pyrolysen von Naphthalin und Benzol und von Phenanthren und Benzol

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel
(Eingegangen am 4. Oktober 1961)

Die Pyrolyse von Naphthalin und Benzol liefert überwiegend Biphenyl, Quaterphenyl, Binaphthyl-(2.2'), 1-Phenyl- und 2-Phenyl-naphthalin, 2.6-Diphenyl-naphthalin und ein Diphenylnaphthalin von unbekannter Konstitution. Phenanthren und Benzol liefern Biphenyl und 2-Phenyl-phenanthren. Außerdem wurden noch 2.3;8.9- und 2.3;10.11-Dibenzperylen nachgewiesen.

Die Pyrolyse von Naphthalin und Benzol: Um Einblick in die Bildung der polycyclischen Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer zu erhalten, wurden die systematischen Pyrolysen fortgesetzt¹⁾. Die Pyrolyse eines Gemisches von Benzol und Naphthalin wurde in der üblichen Weise durch Destillation über Tonscherben bei über 700° durchgeführt. Zur Aufarbeitung wurden wiederholt fraktionierte Destillationen angewandt. Die einzelnen Fraktionen und auch der Destillationsrückstand wurden dann auch chromatographiert. Nach der Rückgewinnung großer Mengen Benzol und Naphthalin lieferte die Destillation zunächst Biphenyl und dann in den Fraktionen zwischen 335 und 357° 1- und 2-Phenyl-naphthalin. Das letztere konnte durch Kristallisation rein erhalten werden, während für das tiefschmelzende 1-Phenyl-naphthalin wiederholtes Chromatographieren nötig war. In dieser Fraktion befand sich auch Fluoranthren, das nur durch Gaschromatographie nachgewiesen werden konnte. Es ist auffallend, daß dieser Kohlenwasserstoff, der ein Hauptbestandteil des Steinkohlenteeres ist²⁾, nur in so geringen Mengen nachgewiesen werden kann. Die Fraktion zwischen 357 und 380° ergab nach dem Chromatographieren neben 2-Phenyl-naphthalin Binaphthyl-(2.2'), Terphenyl und 11.12-Benzofluoranthren, die spektrographisch nachgewiesen wurden.

Aus dem Rückstand der 1. Destillation wurde 2.6-Diphenyl-naphthalin erhalten, während der Rückstand der 2. Destillation ein Diphenylnaphthalin vom Schmp. 212 bis 213° lieferte, dessen Konstitution nicht ermittelt werden konnte.

Die Pyrolyse von Phenanthren und Benzol wurde unter ähnlichen Bedingungen wie die vorangehende durchgeführt. Größere Mengen Benzol, Biphenyl und Phenanthren ließen sich durch Destillation abtrennen. Aus dem Rückstand wurden durch Kristallisation und Sublimation 2-Phenyl-phenanthren und ein nicht identifizierter Kohlenwasserstoff vom Schmp. 88–89° erhalten. Die schwerstflüchtigsten Anteile lieferten ein Kohlenwasserstoffgemisch, das sich optisch als ein Gemisch von Biphenanthrylen erwies.

¹⁾ 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]; 94, 523 [1961]; K. F. LANG und H. BUFFLEB, ebenda 94, 1075 [1961]; K. F. LANG und M. ZANDER, ebenda 94, 1871 [1961].

²⁾ O. KRUBER, Angew. Chem. 61, 59 [1949].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Die Pyrolyse von Naphthalin und Benzol: 3 kg Naphthalin und 9 l Benzol wurden über ein 1 m langes V₂A-Stahlrohr von 50 cm Ø, das mit Tonscherben gefüllt war, bei 730 bis 750° destilliert. Es wurden 9120 g Pyrolysat erhalten. Dessen Destillation mittels einer 20-cm-Kolonne ergab bis 100° 5300 g, von 100 bis 240° 2005 g und von 240 bis 270° 175 g. Die letztere Fraktion zeigte gaschromatographisch einen Gehalt von 39% Naphthalin, 58% Biphenyl und 3% 1-Phenyl-naphthalin.

Es folgten Fraktionen von 270 bis 355°, die alle Biphenyl, 1- und 2-Phenyl-naphthalin enthielten. Außerdem wurden noch durch Destillation bis 183°/20—50 Torr 183 g einer weiteren Fraktion erhalten. Diese wurden zusammen mit den vier vorangehenden Fraktionen, zusammen 316 g, in einer 60-cm-Kolonne redestilliert. Man hielt 3 Fraktionen bis 335°, die nicht verwendet wurden. Die Mengen der folgenden Fraktionen betragen:

1.	335—340°	23 g
2.	340—345°	58.5 g
3.	345—350°	45 g
4.	350—355°	52.7 g
5.	355—357°	18.5 g

Ohne Kolonne gingen als 6. Frakt. bei 357 bis 380° 32.2 g und von 380—400° als 7. Frakt. 28 g über. Der Rückstand betrug 32.4 g.

Die 1. und 2. Frakt. ergaben 2-Phenyl-naphthalin, das direkt auskristallisierte und dann, wiederholt aus Äthanol umgelöst, einen reinen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 101.5—102.0° ergab. Die Mutterlaugen dieser beiden Fraktionen enthielten 84% 1-Phenyl-naphthalin, das durch Chromatographie in Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd einen Kohlenwasserstoff lieferte, der nach dem UV-Spektrum rein war. Aus den Frakt. 3 und 4 erhielt man weitere 45 g reines 2-Phenyl-naphthalin. Auch Frakt. 7 ergab bei derselben Aufarbeitung noch 5 g 2-Phenyl-naphthalin. In der Mutterlauge ließ sich jedoch hier 20% Fluoranthren nachweisen. Frakt. 8 wurde nicht aufgearbeitet.

Frakt. 6 lieferte beim Chromatographieren in Benzol/Benzin-Lösung Fraktionen, die 2-Phenyl-naphthalin, Binaphthyl-(2.2'), Terphenyl und Spuren von 11.12-Benzofluoranthren enthielten. Diese wurden spektrographisch nachgewiesen. Ein ähnliches Ergebnis lieferte Frakt. 7.

Der Rückstand von der 1. Destillation (70 g) wurde in Xylol gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Hierbei ergaben sich zunächst Binaphthyl-(2.2'), Schmp. 180°, sodann 2.6-Diphenyl-naphthalin vom Schmp. 236—236.5° (Lit.³⁾: 233—234°) und zum Schluß Quaterphenyl vom Schmp. 283—285°. Der Rückstand von der 2. Destillation (32.4 g), ebenfalls in Xylollösung chromatographiert, ergab neben Binaphthyl-(2.2') ein Diphenyl-naphthalin vom Schmp. 212.5—213°.

C₂₂H₁₆ (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.19 H 5.75 Mol.-Gew. 291

Die Pyrolyse von Phenanthren und Benzol wurde in derselben Weise wie mit Benzol und Naphthalin ausgeführt. Aus 3 kg Phenanthren und 6 l Benzol wurden 6700 g Pyrolysat gewonnen. Davon wurden bis 100° 3839 g Benzol, von 100 bis 310° 263 g einer Biphenylfraktion

*) 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.

³⁾ E. S. POKROVSKAYA und T. G. STEPANTSEVA, J. allg. Chem. (U.d.S.S.R.) 9, 1953 [1939]; C. C. PRICE, H. M. SHAFER, M. F. HUBER und C. BERNSTEIN, J. org. Chemistry 7, 517 [1942]; C. C. PRICE und A. J. TOMISEK, J. Amer. chem. Soc. 65, 439 [1943].

und von 310 bis 375° 2260 g einer Phenanthrenfraktion abdestilliert. Der Rückstand betrug 338 g. Er wurde heiß in Xylol gelöst und lieferte nach dem Abkühlen 27 g Kristallinat. Dieses gab bei der Vakuumsublimation bis 210° 0.3 g und bis 400° 0.85 g. Das letzte Produkt, das nach dem Spektrum aus einem Gemisch von Biphenanthrylen bestand, ließ sich nicht in reine Komponenten aufspalten.

Das 1. Sublimat, 0.3 g, lieferte nach Kristallisation und erneuter Sublimation reines *2-Phenylphenanthren* vom Schmp. 192—193°⁴⁾.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.5 Gef. C 94.31 H 5.76 Mol.-Gew. 278

Die Mutterlauge des Destillationsrückstandes wurde mit 100 g Maleinsäure-anhydrid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt ließ sich beim Behandeln mit Chloranil in das bereits bei der Pyrolyse des Phenanthrens⁵⁾ beschriebene 1.12;2.3;10.11-Tribenzperylen-dicarbonsäureanhydrid überführen. Es muß also auch hier *2.3;10.11-Dibenzperylen* entstanden sein.

Aus dessen Mutterlauge konnte nach Entfernung der Maleinsäure und Chromatographie erwartungsgemäß auch *2.3;8.9-Dibenzperylen* gewonnen werden. Die davon verbliebene Mutterlauge ergab nach dem Eindampfen ein Öl, aus dem sich ein Pikrat gewinnen ließ. Dessen Zerlegung führte zu einem unbekanntem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 88—89°.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.20 H 5.61 Mol.-Gew. 256

Der Kohlenwasserstoff bildete ein Pikrat vom Schmp. 110—111°.

⁴⁾ M. S. NEWMAN, J. org. Chemistry **9**, 518 [1949].

⁵⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. **93**, 303 [1960].