

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB
und JOSEF KALOWY

2-Phenyl-phenanthren und Binaphthyl-(2.2') aus Steinkohlenteer

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 4. Oktober 1961)

Die Chrysenfraktion des Steinkohlenteers enthält neben Chrysen Tetraphen, Triphenylen und Benzocarbazol. Am leichtesten läßt sich das Chrysen durch Anrühren des Destillats mit Xylol abscheiden. In dem kristallisierten Material sind aber schon beträchtliche Mengen Tetraphen und manchmal auch Triphenylen vorhanden.

Die Mutterlauge hat wenig Neigung zur Kristallisation. Man erhält aber noch reichliche Mengen kristallisierter Produkte, wenn man die öligen Stoffe bei 300° mit Luft in Gegenwart von Kobaltoleat oxydiert. Die nachfolgende Destillation gibt wieder bedeutende Mengen Kristallgut, die im wesentlichen aus Triphenylen bestehen, das sich von Begleitstoffen durch Verrühren mit konz. Schwefelsäure befreien läßt. Triphenylen wird dabei nicht angegriffen.

Die nach der Abscheidung des Triphenylens verbleibende Mutterlauge wird unter milden Bedingungen in Benzol-Lösung mit konz. Schwefelsäure verrührt, wobei wieder kristallisierte Produkte erhalten werden, die nach Chromatographie und wiederholter Kristallisation zuerst Binaphthyl-(2.2') und sodann 2-Phenyl-phenanthren ergeben. Beide Stoffe wurden durch Analyse, Molekulargewicht und durch ihre Spektren identifiziert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die verwendete Chrysenfraktion wurde durch wiederholte Destillation von Steinkohlenteeranteilen, die bei 218 bis 237°/3 Torr sieden, gewonnen. Eingesetzt wurden 43.5 kg. Nach dem warmen Verrühren mit zwei Teilen Xylol schieden sich 19.8 kg krist. Material ab. Aus diesem wurde durch Behandlung mit Maleinsäure-anhydrid und Zersetzung des Adduktes in bekannter Weise¹⁾ 3 kg Tetraphen erhalten. Der nicht umgesetzte Anteil ergab nach dem Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur 310 g Triphenylen.

Die Xylolmutterlauge lieferte beim Eindampfen 22.4 kg öliges Produkt, von dem 16 kg in einer eisernen Blase unter Zusatz von 1% Kobaltoleat 12 Stdn. mit Luft geblasen wurden. Danach wurden durch Destillation bei normalem Druck 8.6 kg Destillat gewonnen. Dieses liefert beim Anrühren mit Benzol 4570 g krist. Produkt. Daraus läßt sich beim Verrühren mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur Triphenylen isolieren.

Die obige benzolische Mutterlauge gab nach dem Eindampfen 3465 g Rückstand. 200 g davon wurden mit 200 ccm Benzol verdünnt und mit 400 g Schwefelsäure bei Raumtemperatur 1 1/2 bis 2 Stdn. verrührt. Die Benzolschicht ergab beim Eindampfen 43 g eines zähen Öles. Durch Verrühren wurden daraus erst 6.2 g Kristalle vom Schmp. 128 bis 138° und dann nochmal 0.6 g vom Schmp. 136 bis 159° erhalten. Die vereinigten Kristallisate wurden nochmals mit 68 g Schwefelsäure verrührt. Das nicht angegriffene Material (6.1 g) schmolz nun bei 131–139°. Da durch Kristallisation allein sich keine weitere Trennung erreichen ließ, wurde

¹⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und E. SCHWEYM, Brennstoff-Chem. 40, 369 [1959].

es in Benzin gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Dabei ergeben sich folgende Fraktionen:

	g	Schmp. °C	
1. Eluat	0.7	192—194	farblose Nadeln
2. Eluat	1.0	179—189	farblose Nadeln mit Blättchen
3. Eluat	0.5	159—165	Blättchen und Nadeln
4. Eluat	0.2	170—172	Blättchen und Nadeln
5. Eluat	0.2	184—184.5	Blättchen
6. Eluat	0.1	188—189	Blättchen
7. Eluat	0.3	192—195	Blättchen

Die Eluate 3 und 4 liefern nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 100—125°) zuerst 0.25 g Nadeln, die als Triphenylen erkannt wurden, und dann 0.2 g Blättchen vom Schmp. 183—184°, die nach dem Misch-Schmp. (183—184°), dem Absorptionsspektrum, dem Infrarotspektrum und durch die Unlöslichkeit in konz. Schwefelsäure als *Binaphthyl-(2.2')* identifiziert wurden.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.51 H 5.55

Die Fraktionen 5, 6 und 7 ergaben, wiederholt aus Benzin (Sdp. 100—125°) umkristallisiert, 0.4 g Kristalle vom Schmp. 191.5—192.5°. Der Misch-Schmp. dieses Produktes mit *2-Phenyl-phenanthren*, das durch Pyrolyse gewonnen wurde²⁾, lag bei 192—193°. Auch die Infrarotspektren beider Produkte erwiesen sich als identisch. Das Ultraviolettpektrum stimmte ebenfalls mit der Literaturangabe³⁾ überein. *2-Phenyl-phenanthren* ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.03 H 5.57 Mol.-Gew. 265

²⁾ K. F. LANG und H. BUFFLEB, Chem. Ber. **95**, 1049 [1962], vorstehend.

³⁾ R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, Ultraviolet spectra of aromatic Compounds, Spectr. No. 382, J. WILEY & Sons, Inc., New York 1951.