

Bis-[3-hydroxy-3-carbäthoxy-6,7-benzo-oxindolyl]-(5,5') (XX): 15 g *Naphthidin* (Schmp. 198°), 21 g *Mesoxalsäure-diäthylester-hydrat* und 150 ccm Eisessig werden 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der nach zweitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur ausgeschiedene dunkle Ester (16 g) wird in 50 ccm Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 50–100 ccm Äthylenbromid scheiden sich in einer offenen Schale 9.5 g rosafarbene, rhombische Plättchen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 228–230° (Kofler-Schmelzpunktsapparat) schmelzen.

$C_{30}H_{24}O_8N_2$ (540.5) Ber. N 5.18 Gef. N 5.13

Das daraus in üblicher Weise bereitete *6,7;6',7'-Dibenzo-diisatyl-(5,5')* konnte trotz vieler Versuche¹³⁾ nicht rein und kristallin erhalten werden. Auch das aus *3,3'-Diamino-dinaphthyl-(1,1')*³¹⁾ dargestellte rohe *4,5;4',5'-Dibenzo-diisatyl-(6,6')* ließ sich nicht reinigen. *3,3'-Diamino-4,4'-dimethoxy-dinaphthyl-(1,1')*³¹⁾ bildet nach dem MARTINET-Verfahren kein Isatin.

4-Nitro-2-methoxy-naphthol-(1): Das Naphthol wird durch 2 stdg. Kochen von *4-Nitro-2-methoxy-acetnaphthalid-(1)*⁴³⁾ mit 10-proz. wäßrig-methanol. Kalilauge in guter Ausbeute erhalten (vgl. I. c.²⁾). Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 123–124° (Zers.).

$C_{11}H_9O_4N$ (219.2) Ber. C 60.27 H 4.14 N 6.39 Gef. C 60.06 H 4.22 N 6.31

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

DIE PYROLYSE DES NAPHTHALINS

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-A.G., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 14. September 1957)

Die Pyrolyse des Naphthalins wurde eingehender studiert, um Einblick in den Mechanismus der Bildung einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer zu erhalten. Neben den drei Binaphthylen wurden Perylen, 10,11-Benzofluoranten, 11,12-Benzofluoranten, ein dreifach kondensiertes Naphthalin, das Ternaphthyl, Terrylen und ein dem Terrylen isomerer Kohlenwasserstoff festgestellt.

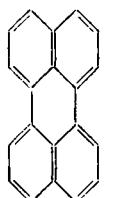
Die Pyrolyse des Naphthalins wurde bereits vor 80 Jahren studiert¹⁾. Dabei wurden β,β' -Binaphthyl als Hauptprodukt, daneben α,α' -Binaphthyl und α,β' -Binaphthyl festgestellt. Da Naphthalin einer der Hauptbestandteile des Steinkohlenteers ist, ist es wahrscheinlich, daß es durch Sekundär-Pyrolyse Anlaß zur Bildung polycyclischer Kohlenwasserstoffe geben könnte, die sich nur durch Kondensation mehrerer Naphthalinkomplexe zusammensetzen. Eine Wiederholung der Pyrolyse des Naphthalins bei Temperaturen von 700–800° bestätigte diese Vermutung.

Die Pyrolysat von mehreren Kilogramm Naphthalin ließen sich durch fraktionierte Destillation leicht in drei Fraktionen aufteilen. Die Destillation bei Normal-

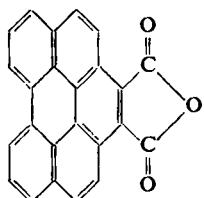
¹³⁾ W. BRADLEY und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1934, 1484.

¹⁾ W. SMITH, J. chem. Soc. [London] 32, 551, 553, 562 [1877]; P. FERKO, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 662 [1887]; H. MEYER und A. HOFMANN, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 125, 449, 474 [1916].

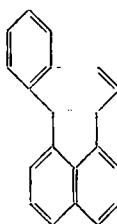
druck ergab zunächst etwa 90 % nichtumgesetzten Naphthalins. Bei der nun folgenden Vakuumdestillation wurde eine Fraktion erhalten, die aus Kohlenwasserstoffen mit zwei kondensierten Naphthalinkernen bestand. Der weitaus größte Bestandteil dieser Fraktion war β, β' -Binaphthyl. Nach dessen Abscheidung wurde aus der verbleibenden Fraktion das Perylen (I) durch Behandeln mit siedendem Maleinsäure-anhydrid und Chloranil nach E. CLAR²⁾ in das 1.12-Benzperlyen-dicarbonsäureanhydrid (II) übergeführt. Dabei wurde festgestellt, daß Perylen in einer 2 % nicht übersteigenden Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Naphthalin, erhalten wird. Durch diese Behandlung wird das Perylen bis auf wenige Bruchteile eines Prozentes, die sich durch das Ultraviolett-Spektrum nachweisen lassen, entfernt. Nach dieser Behandlung wurde die Mutterlauge vom sehr schwerlöslichen II abgetrennt und nach dem Einengen mit Pikrinsäure behandelt. Aus den kristallisierten Pikraten wurde das Pikrat des 10.11-Benzofluoranthens (III) und schließlich der Kohlenwasserstoff selbst rein gewonnen.



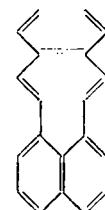
I



II

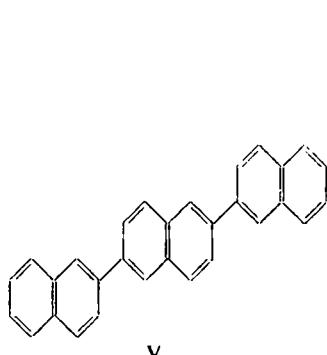


III

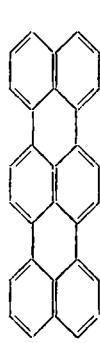


IV

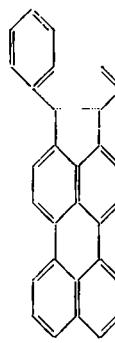
Der Destillationsrückstand von der Verflüchtigung der zweifach kondensierten Naphthalinkomplexe ergab durch Chromatographie in Trichlorbenzollösung an Aluminiumoxyd bei etwa 150° zunächst eine farblose schwerlösliche Verbindung, die nach ihrer Schwerflüchtigkeit, ihrem hohen Schmelzpunkt und nach der Moleku-



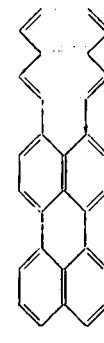
V



VI



VII



VIII

largegewichtsbestimmung ein System aus drei Naphthalinkernen enthalten muß. Ihre Farblosigkeit läßt nur die Möglichkeit der Konstitution eines Ternaphthyls offen. Von den zahlreichen möglichen Isomeren des Ternaphthyls scheint V in Analogie zur Bildung des β, β' -Binaphthyls als Hauptprodukt am wahrscheinlichsten.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 846 [1932]; Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 300.

Nach dem Ternaphthyl kommt aus dem Chromatogramm eine rote Fraktion mit einer Absorptionsbande bei $560\text{m}\mu$ (Benzol), die nach dem Spektrum mühelos als das Terrylen (VI) von E. CLAR, W. KELLY und R. M. LAIRD³⁾ zu erkennen war. Außerdem ließ sich noch der bei der Darstellung des Terrylens bisher immer beobachtete Kohlenwasserstoff von unbekannter Konstitution mit der Absorptionsbande von $516\text{ m}\mu$ (in Benzollösung) feststellen. In Analogie zur Bildungsweise des Perylens I neben den beiden Benzofluoranthenen III und IV könnte man für diesen Kohlenwasserstoff die Struktur eines 1'.2'-Naphthylen-3.4-perylens (VII) oder eines 2'.3'-Naphthylen-3.4-perylens (VIII) annehmen.

In einer weiteren Versuchsserie wurde etwas anders verfahren. Nach der destillativen Trennung in die zweifach und dreifach kondensierten Naphthalinsysteme wurde aus der zweiten Fraktion das Perylen als Doppelverbindung mit Borfluorid⁴⁾ abgeschieden, aus der das Perylen durch Behandlung mit Wasser oder Alkali leicht gewonnen werden konnte. Auch diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ und vermeidet eine Abscheidung der Benzofluoranthene.

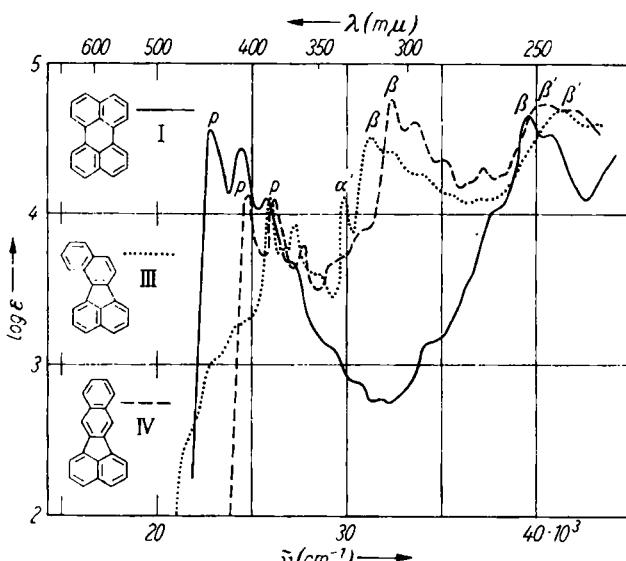


Abbildung 1. Absorptionsspektren. **Perylen (I) in Äthanol.** Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 22\ 980, 435 (4.56); 24\ 570, 407 (4.43); 25\ 900, 386 (4.08); 27\ 210, 367.5 (3.67); \beta = 39\ 680, 252 (4.66); 40\ 820, 245 (4.53)$

10,11-Benzofluoranthen (III) in Dioxan. Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 26\ 110, 383 (4.09); 26\ 660, 375 (3.78); 27\ 390, 365 (3.91); 28\ 770, 347.5 (3.60); \alpha' = 30\ 070, 312.5 (4.10); \beta = 31\ 440, 318 (4.50); 32\ 360, 309 (4.41); 34\ 010, 294 (4.26); \beta' = 41\ 320, 242 (4.68)$

11,12-Benzofluoranthen (IV) in Dioxane. Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 24\ 880, 402 (4.12); 26\ 320, 380 (4.09); 27\ 780, 360 (3.78); \beta = 32\ 460, 308 (4.76); 33\ 780, 296 (4.61); 35\ 210, 284 (4.36); 37\ 320, 268 (4.30); \beta' = 40\ 490, 247 (4.72); 42\ 020, 238 (4.70)$

³⁾ Mh. Chem. 87, 391 [1956].

⁴⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Hrn. CLAR, Glasgow.

Aus dem nichtumgesetzten Anteil dieser Fraktion ließ sich 11.12-Benzofluoranthen (IV) durch fraktionierte Kristallisation allein erhalten. Nach dessen Abscheidung war in der Mutterlauge α, α' -Binaphthyl nachweisbar. Die dritte Fraktion wurde, wie vorangehend beschrieben, durch Chromatographie aufgearbeitet.

Eine Trennung des Terrylens (VI) von den noch Ternaphthyl (V) enthaltenden Fraktionen kann auch hier über die Doppelverbindung mit Borfluorid erzielt werden⁴⁾.

Die Absorptionsspektren des Perylens (I), des 10.11-Benzofluoranthens (III) und des 11.12-Benzofluoranthens (IV) (Abbild. 1) belegen die Reinheit der gewonnenen Kohlenwasserstoffe. Es ist bemerkenswert, daß nur Perylen, dessen *p*-Bande gegenüber den anderen Kohlenwasserstoffen am meisten nach Rot verschoben ist, mit Borfluorid reagiert. In Abbild. 2 sind die Absorptionsspektren des β, β' -Binaphthyls,

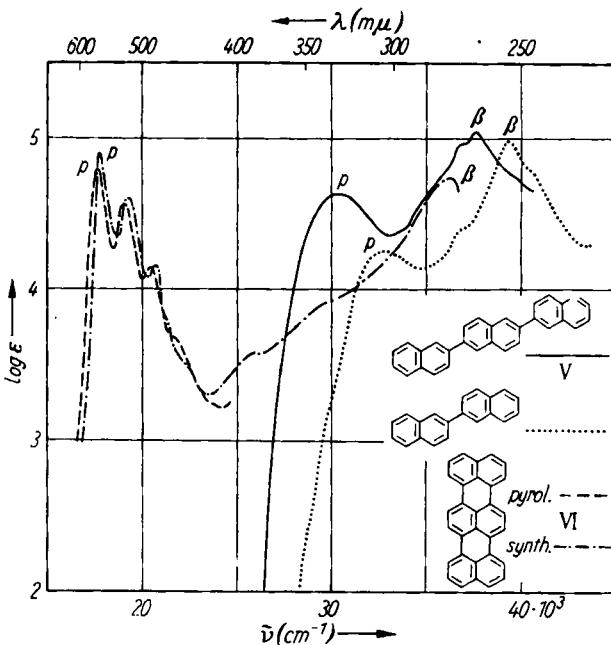


Abbildung 2. Absorptionsspektren. β, β' -Binaphthyl in Äthanol. Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 32\,670, 306 (4.24)$; $\beta = 39\,370, 254 (4.99)$
 2.2'.6'.2'-Ternaphthyl (V). Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 30\,300, 330 (4.63)$ in Benzol; $\beta = 37\,590, 266 (5.03)$ in Dioxan
 Terrylen (VI) (synthet.) in Benzol. Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern: $p = 17\,860, 560 (4.90)$; $19\,270, 519 (4.60)$; $20\,700, 483 (4.14)$. $\beta = 36\,100, 277 (4.74)$
 Terrylen (pyrolyt.) in Trichlorbenzol. Maxima der Banden in cm^{-1} und $\text{m}\mu$: $p = 17\,690, 565$; $19\,100, 525.5$; $20\,510, 487.5$

Ternaphthyls, synthet. Terrylens³⁾ und des hier mit Borfluorid gewonnenen Konzentrats von Terrylen dargestellt. Obwohl die letztere Verbindung nicht ganz rein erhalten wurde, ist ihre Identität mit VI außer Zweifel.

Die Absorptionsspektren wurden in dankenswerter Weise von Fräulein U. SCHIMPF, opt. Laboratorium der Rüterswerke-A.G., gemessen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Methode

Der Überhitzer bestand aus einem elektrischen Ofen, in dem sich ein V2A-Stahlrohr von 1 m Länge und 5 cm Ø befand. Dieses war mit Silicagel gefüllt und auf 800° geheizt. Destillierte man pro Stunde 1 kg Naphthalin, so lieferten 3 kg Naphthalin 2760 g Pyrolysat, aus dem bis zu 300° 2315 g Naphthalin abdestilliert wurden. Der Rückstand (445 g) ergab bei der Destillation bei 30 Torr zunächst 60 g eines Vorlaufs bis 270°. Sodann wurden 272 g einer zweiten Fraktion und 93 g Rückstand erhalten.

β,β'-Binaphthyl: Die zweite Fraktion, die nach dem Absorptionsspektrum 1.8 % Perylen enthielt, wurde in 1.5 l Benzol gelöst und der Kristallisation überlassen. Nach dem Erkalten wurden 93 g blaßgelbes *β,β'-Binaphthyl* erhalten. Sie ließen sich durch wiederholte Kristallisation leicht rein vom Schmp. 184–186° erhalten.

1,12-Benzperylene-dicarbonsäureanhydrid (II): Die Mutterlauge vom *β,β'-Binaphthyl* ergab nach dem Abdestillieren des Benzols 170 g Rückstand, der mit 50 g *Maleinsäure-anhydrid* auf 200–210° erhitzt und dann mit 30 g Chloranil versetzt wurde. Es wurde noch 15 Min. auf 200–220° gehalten, dann auf 150° abkühlen gelassen und 300 ccm heißes Xylool hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Man erhielt 18 g Kristallisat, das aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert wurde und 6 g *1,12-Benzperylene-dicarbonsäureanhydrid (II)* lieferte. Die Xylool-Mutterlauge wurde mit verdünnter warmer Natronlauge und heißem Wasser ausgewaschen.

10,11-Benzofluoranthen (III): Das Xylool wurde gänzlich abdestilliert und der Rückstand (140 g) bei 270–295°/30 Torr destilliert. 50 g des Destillates (erhalten 120 g) wurden in 100 ccm Benzol gelöst und mit 30 g Pikrinsäure versetzt. Es kristallisierten 38 g Pikrat aus, die aus 150 ccm Benzol umgelöst wurden. Dabei kamen zuerst 7 g unreines *β,β'-Binaphthyl* vom Schmp. 182° heraus, nach dessen Entfernung kristallisierten 15 g Pikrat aus. Wiederholte Umlösung aus 70 ccm Benzol ergab zuerst wieder 2 g *β,β'-Binaphthyl* vom Schmp. 182 bis 183° und dann 9 g Pikrat, das mit Ammoniak zerlegt wurde. Man erhielt 3 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 179–182°, der sich wiederum als *β,β'-Binaphthyl* erwies.

Die gesamten Mutterlasuren von der Pikratbildung ergaben, vereinigt und eingeeignet, 19 g Pikrat. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol wurden 7 g Pikrat vom Schmp. 166–180° in roten Nadeln erhalten. Nochmaliges Umkristallisieren aus 50 ccm Benzol lieferte 4 g rote Nadeln vom Schmp. 190–191°. Zerlegung mit Ammoniak ergab 1.5 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 158–162°. Noch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzin lieferte schließlich 0.8 g reines *10,11-Benzofluoranthen* vom Schmp. 165° (Lit.⁵⁾: 164°).

2,2',6',2"-Ternaphthyl (V): Der gepulverte Rückstand (93 g) von der Destillation der zweiten Fraktion wurde mit 750 ccm siedendem Xylool verrührt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Das Ungelöste (5 g) wurde nochmals in 1 l heißem Xylool suspendiert, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die erhaltenen 4 g wurden in 1 l siedendem Trichlorbenzol gelöst und an einer Aluminiumoxydsäule, die auf 160° geheizt war, chromatographiert. Aus dem farblosen Eluat wurden zunächst 1.3 g farblose Blättchen erhalten, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 300° (evak. Kap. unkor.) schmolzen. Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 294 bis 295°.

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.31, 94.59, 94.22 H 5.09, 5.22, 5.19

Terrylen (VI): Nach der farblosen Fraktion kam eine rote Fraktion, die aber noch beträchtliche Mengen Ternaphthyl enthielt. Zur Abtrennung des Terrylens wurden die roten

⁵⁾ O. KRÜBER, R. OBERKOBUSCH und L. RAPPEN, Chem. Ber. **86**, 534 [1953].

Mischkristalle in Trichlorbenzol gelöst und bei Zimmertemperatur Borfluorid eingeleitet. Der schwarzgrüne Niederschlag wurde wiederholt mit Trichlorbenzol und schließlich mit Benzol gewaschen. Die Zerlegung des Adduktes mit Ammoniak ergab hochangereichertes Terrylen, dessen Absorptionsspektrum in Trichlorbenzol in Abbild. 2 wiedergegeben ist.

Das Ausgangsmaterial für obige Chromatographie zeigt im Absorptionsspektrum auch die Anwesenheit des mit Terrylen isomeren Kohlenwasserstoffs mit der ersten Absorptionsbande bei $516\text{ m}\mu$ ³⁾ (in Benzol, in Trichlorbenzol bei $524\text{ m}\mu$). Da das hier verwendete Aluminiumoxyd sehr aktiv war, ging dieser Kohlenwasserstoff im Chromatogramm zum größten Teil verloren.

2. Methode

Weitere Versuche wurden mit derselben Apparatur, aber mit einer Füllung des Katalysatorrohres mit Tonscherben an Stelle von Silicagel bei $750 - 770^\circ$ durchgeführt. Aus insgesamt 15.5 kg Naphthalin wurden nach dem Abdestillieren des nichtumgesetzten Naphthalins 990 g einer zweiten Fraktion, die bei $270 - 350^\circ/30$ Torr überging, erhalten, und es verblieb insgesamt ein Rückstand von 361 g dreifach und höher kondensierten Naphthalinen. Die 990 g der zweiten Fraktion wurden in 5 l Toluol gelöst, woraus sich nach dem Abkühlen 334 g schwach-gelbes β, β' -Binaphthyl vom Schmp. $184 - 186^\circ$ abschieden.

Perylen (I) kristallisierte beim Abkühlen aus der Mutterlauge. Zur weiteren Reinigung löste man es in Toluol und sättigte mit Borfluorid bei Zimmertemperatur. Die Mutterlauge wurde von der dunkelgrünen Doppelverbindung abgegossen, diese wiederholt mit Toluol gewaschen, mit Ammoniak zerlegt und mit Toluol aufgenommen. Die filtrierte Lösung ergab beim Einengen 1 g reines *Perylen* vom Schmp. $267 - 270^\circ$. Die Mutterlauge von der Abscheidung des Rohperylens wurde ebenfalls mit Borfluorid kalt gesättigt, die Borfluorid-Doppelverbindung wie oben gewaschen, zerlegt, in Toluol aufgenommen und konzentriert. Dabei wurden weitere 2.7 g I vom Schmp. $268 - 270^\circ$ erhalten.

11.12-Benzofluoranthen (IV): Die Mutterlauge von der Abscheidung der Perylen-Borfluorid-Doppelverbindung wurde eingedampft und der Rückstand (510 g) mit Benzol angerührt. Ausb. 360 g Kristalle vom Schmp. $65 - 85^\circ$. 100 g davon ergaben bei der Vak.-Destillation 92 g krist. Destillat, das mit je 200 ccm Benzin ($60 - 80^\circ$) heiß ausgezogen wurde. Der erste Extrakt ergab beim Erkalten 8.5 g Kristallisat (Schmp. $130 - 135^\circ$), das durch weitere Extraktionen mit Benzin in drei weitere Extrakte zerlegt wurde. Der erste Extrakt lieferte 1.4 g (Schmp. $128 - 135^\circ$), der zweite 0.2 g (Schmp. $201 - 210^\circ$) und der dritte 0.1 g (Schmp. $212 - 213^\circ$). Die beiden letzten Kristallitate wurden noch zweimal aus Benzin umkristallisiert und ergaben dann reines *11.12-Benzofluoranthen* vom Schmp. 217° (Lit.⁶⁾: 217°). Aus den weiteren Auszügen des obigen Destillates ließen sich durch fraktionierte Kristallisation mit Methanol noch etwas β, β' -Binaphthyl und etwa auf 92% angereichertes α, α' -Binaphthyl erhalten.

Ternaphthyl (V), *Terrylen* (VI) und Isomere: Der Rückstand von der Destillation des Pyrolyses, insgesamt 261 g, wurde, wie bei der ersten Methode angegeben, wiederholt mit Xylol ausgezogen und in Trichlorbenzollösung bei 120° chromatographiert. Dabei wurde wiederum in der Hauptsache reines *Ternaphthyl*, eine sehr geringe Zwischenfraktion mit den Absorptionsbanden bei 524 und $487\text{ m}\mu$, dann Terrylen mit den Banden 564, 524 und $487\text{ m}\mu$ erhalten, das, wie oben beschrieben, aufgearbeitet wurde; zuletzt kam das rot-braune Isomere des Terrylens mit den Absorptionsbanden bei 524, 487 und $460\text{ m}\mu$, das aus dieser Fraktion nicht rein zu gewinnen war, obwohl die Absorptionsbanden mit den in der Literatur beschriebenen³⁾ übereinstimmen.

⁶⁾ O. KRÜBER und R. OBERKOBUSCH, Chem. Ber. **85**, 434] 1952].