

KARL FRIEDRICH LANG und HERBERT BUFFLEB

DIE PYROLYSE EINES GEMISCHES VON BENZOL UND PYREN

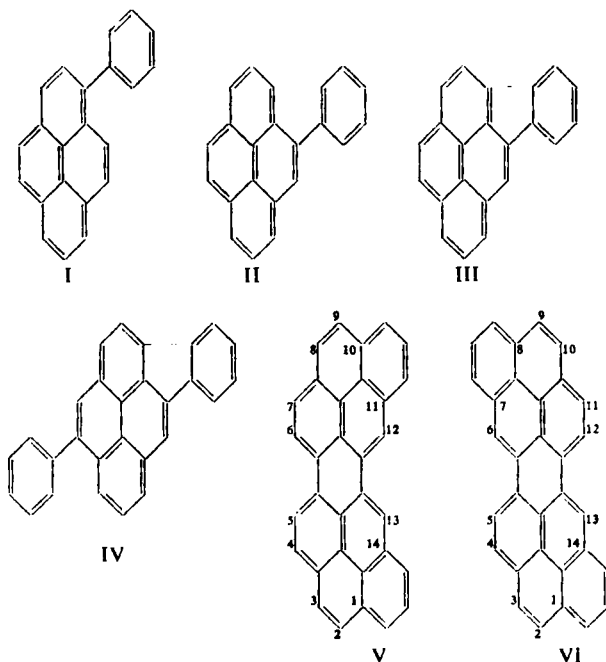
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-A.G., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 20. September 1957)

Die Pyrolyse eines Gemisches von Benzol und Pyren ergibt Biphenyl, 3-Phenylpyren (I), 1-Phenylpyren (II), 2,3-[*o*-Phenylen]-pyren (III), 2,3;7,8-Di-[*o*-phenylen]-pyren (IV), 1,14;10,11-Dibenzo-peropyren (V) und 1,14;7,8-Dibenzo-peropyren (VI).

Aus den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers haben wir einen leuchtend-gelben Kohlenwasserstoff isoliert, der sich nach einem eingehenden Vergleich als identisch erwies mit dem erst kürzlich von I. M. AITKEN und D. H. REID¹⁾ synthetisch dargestellten 2,3-[*o*-Phenylen]-pyren (III) (Indeno[1.2.3-cd]pyren).

Um einen Einblick in den Mechanismus seiner Bildung im Steinkohlenteer zu erhalten, haben wir, wie kürzlich²⁾ bei den Kondensationsprodukten des Naphthalins, die Pyrolyse als Modellreaktion zu Rate gezogen. Die gemeinsame Pyrolyse eines



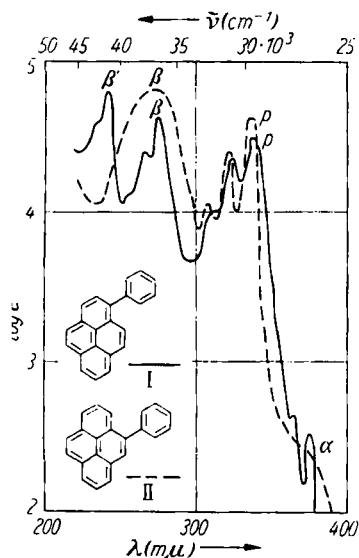
Gemisches von Benzol und Pyren bei 750° über Tonscherben ergibt ein Reaktionsprodukt, das durch Vakuumdestillation und Chromatographie des Destillationsrückstandes in verschieden flüchtige Fraktionen zerlegt wird. Der leichtflüchtigste

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 3487.

²⁾ K. F. LANG, H. BUFFLEB und J. KALOWY, Chem. Ber. 90, 2888 [1957], vorstehend.

Anteil enthält neben nichtumgesetztem Benzol Biphenyl und dann nichtumgesetztes Pyren. Die Vakuumdestillation bis 310° ergibt ein Destillat, das sich durch Chromatographie in Benzinlösung in folgende Kohlenwasserstoffe zerlegen läßt:

Zuerst ein leichtlöslicher, bei 132° schmelzender, farbloser Kohlenwasserstoff, der sich nach dem Absorptionsspektrum (Abbild. 1) als ein Pyrenderivat erweist. Es ist das 3-Phenyl-pyren (I), da es durch kurze Behandlung in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze in das leuchtend gelbe Phenylenpyren (III) übergeführt werden kann. Im weiteren Verlauf ergibt das Chromatogramm noch etwas Pyren und dann Phenylenpyren (III). Dieser Kohlenwasserstoff ist in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem aus Steinkohlenteer dargestellten. Im weiteren Verlauf kommt dann das schwachgelbe 1-Phenyl-pyren (II), das von H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STREECK³⁾ synthetisch dargestellt wurde. Zu seiner vollständigen Abtrennung von III ist jedoch außer der Chromatographie noch die fraktionierte Kristallisation nötig.



Abbild. 1. Absorptionsspektren.

1-Phenyl-pyren (II)
in Äthanol ———.

Maxima der Banden in $m\mu$

mit $\log \epsilon$ in Klammern:

$p = 337.5$ (4.63), 322 (4.41).

308 (4.06); $\beta = 274$ (4.82).

3-Phenyl-pyren (I)
in Äthanol ———.

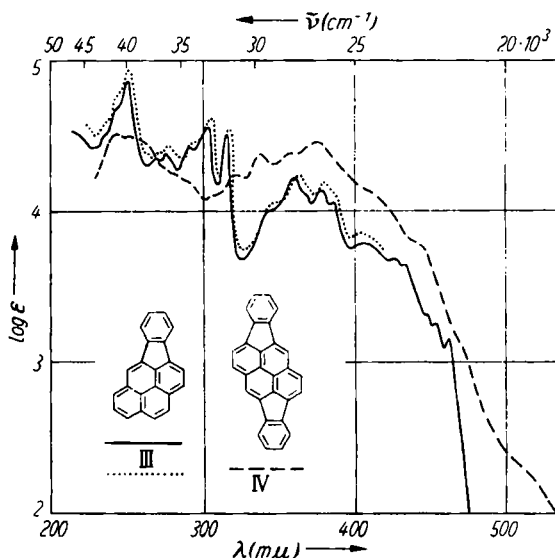
$\alpha = 375$ (2.53), 365 (2.65);

$p = 337.5$ (4.50),

324 (4.36), 313 (4.02);

$\beta = 276$ (4.64), 266 (4.41);

$\beta' = 242$ (4.81), 234 (4.60)



Abbild. 2. Absorptionsspektren.

2,3-Phenylen-pyren (III) in Cyclohexan ———
(nach AITKEN und REID¹⁾).

Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern:

462 (3.14), 454 (3.25), 434 (3.65), 408 (3.79), 386 (4.06),

378 (4.14), 361 (4.21), 316 (4.51), 304 (4.56), 292 (4.43),

276 (4.39), 270 (4.36).

2,3,7,8-Di-phenylen-pyren (IV) in Dioxan ———

375 (4.46), 338 (4.39), 322 (4.24), 244 (4.52)

³⁾ Liebig's Ann. Chem. 531, 112 [1937].

Chromatographiert man den Destillationsrückstand in Xylollösung an Aluminiumoxyd, so erhält man zuerst einen dunkelgelben hochschmelzenden Kohlenwasserstoff, dem wir nach seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise die Formel eines Diphenylenpyrens (IV) zuerteilen möchten. Er wird insbesondere in den folgenden Fraktionen vom 1.14;10.11-Dibenzo-peropyren (V) begleitet, das wir entsprechend den Angaben von E. CLAR und O. KÜHN⁴⁾ durch Behandeln mit Maleinsäureanhydrid aus dem Gemisch entfernt haben. Anschließende Heiß-Chromatographie ergibt (unter successivem Ersatz des Xylols durch 1.2.4-Trichlor-benzol) 1.14;7.8-Dibenzo-peropyren (VI), das schließlich die alleinige Fraktion bildet und zur Abtrennung von V mit Maleinsäureanhydrid behandelt werden kann.

In Abbild. 1 ist das Absorptionsspektrum der Isomeren I und II dargestellt. Wie nach dem Anellierungsprinzip⁵⁾ zu erwarten, bewirkt der Phenylrest im 1-Phenylpyren (II) eine Verbreiterung der α - und β -Banden, während im 3-Phenylpyren (I) die p -Banden verschwimmen. In Abbild. 2 ist das Absorptionsspektrum unseres Phenylen-pyrens (III) und das übertragene Originalspektrum von AITKEN und REID¹⁾ neben dem des Diphenylenpyrens (IV) dargestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Pyrolyse eines Gemisches von Benzol und Pyren

Die Pyrolyse wird in einem mit Tonscherben gefüllten V2A-Stahlrohr von 125 cm Länge und 5 cm Dicke vorgenommen. Nachdem dieses in einem elektrischen Ofen auf 730–750° vorgeheizt worden ist, läßt man ein auf 80° vorgeheiztes Gemisch von 670 g Pyren und 1030 g Benzol tropfenweise einlaufen. Auf diese Weise werden 1520 g Pyrolysat erhalten, aus dem das nicht umgesetzte Benzol abdestilliert wird. Der Rückstand wird mit 1500 ccm Xylol ausgekocht; nach Erkalten wird vom Ungelösten (A) (108 g, Aufarbeitung s. u.) abgesaugt, das Filtrat durch Destillation bei Normaldruck (bis 270°) von Xylol und Biphenyl (80 g) befreit. Die weitere Destillation bei 2–3 Torr ergibt (bis 220°) 285 g Pyren, von 220 bis 310° 70 g weiteres Destillat neben 50 g Rückstand (B) (Aufarbeitung s. u.).

Die Rohfraktionen von 80 g Biphenyl und 285 g Pyren liefern, nochmals über eine 30 cm lange beheizte Perlkolonnen destilliert, 70 g Biphenyl, 279 g Pyren und 14 g Rückstand.

Die erwähnte, von 220–310°/1–2 Torr übergegangene Fraktion von 70 g liefert, in trockenem Benzin (Sdp. 100–125°) an aktivem Aluminiumoxyd chromatographiert, folgende Produkte:

3-Phenyl-pyren (I): Die ersten 1.5 l ergeben nach dem Einengen 5 g farblose Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin konstant bei 132–133° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure schwachgelb mit grüner Fluoreszenz.

$C_{22}H_{14}$ (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.78 H 5.34

Bei raschem Verschmelzen mit Natriumchlorid und Aluminiumchlorid bei 120° erhält man 2.3-[*o*-Phenylen]-pyren (III) (s. u.).

*2.3-[*o*-Phenylen]-pyren (III):* Die folgenden Fraktionen ergeben zunächst 9.5 g Pyren, dann wird das Eluat gelb und liefert 2 g gelber Nadeln, die nach dem Umkristallisieren bei

⁴⁾ Liebig's Ann. Chem. 601, 181 [1956].

⁵⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 32, 83.

163–164° (Lit.¹⁾: 161.5–163°) schmelzen und mit dem Kohlenwasserstoff aus Steinkohlenteer keine Depression ergeben. Der Kohlenwasserstoff löst sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure. In der Wärme löst er sich gelblich.

$C_{22}H_{12}$ (276.3) Ber. C 95.62 H 4.38 Gef. C 95.70 H 4.29

1-Phenyl-pyren (II): Die weiteren Fraktionen liefern 6 g Kristalle, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin konstant bei 170–171° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure rosa mit zinnoberroter Fluoreszenz in Übereinstimmung mit VOLLMANN, BECKER, CORFILL und STREECK³⁾, welche einen Schmp. von 169° angeben.

$C_{22}H_{14}$ (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.76 H 5.24

Die Chromatographie der Rückstände (A) und (B)

Die 108 g Rückstand (A) von der Extraktion mit Xylol und die 50 g Destillationsrückstand (B) werden zusammen gepulvert und mit siedendem Xylol extrahiert. Der trockene Xylol-extrakt wird an einer elektrisch beheizbaren Kolonne mit Aluminiumoxyd chromatographiert. Man erhält zunächst etwas farbloses Eluat und dann eine rote Fraktion.

2,3; 7,8-Di-[o-phenylen]-pyren (IV): Das rote Eluat, das nach dem Absorptionsspektrum *1.14*; *10.11-Dibenzo-peropyren (V)* enthält, ergibt nach dem Eindampfen 7.2 g Kohlenwasserstoff. 3.3 g davon werden zum Zwecke der Befreiung von V mit 20 g Maleinsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von 5 g Chloranil $\frac{1}{2}$ Stde. rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wird bei 150° mit 50 ccm Xylol versetzt. Es wird abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen. Das Filtrat, das noch Absorptionsbanden bei 545, 475 und 447 m μ zeigt, wird mit warmer Natronlauge im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Der Kohlenwasserstoff, der sich als Zwischenschicht abscheidet, wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet (0.5 g). Durch Vakuumsublimation erhält man daraus das *Diphenylenpyren* in hellroten Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol dunkelgelbe Nadeln bilden. Diese zeigen nicht mehr die oben erwähnten Banden. Der Kohlenwasserstoff schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 371–375° und gibt keine Färbung mit kalter konz. Schwefelsäure.

$C_{28}H_{14}$ (350.4) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.40 H 4.13

Eine weniger reine Portion des Kohlenwasserstoffes (aus dem in Xylol Unlöslichen) kann durch Extraktion mit verdünntem Kaliumhydroxyd in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser erhalten werden. Das Unlösliche wird, wie oben angegeben, sublimiert und umkristallisiert. Auch hier bleiben die Absorptionsbanden bei der Reinigung in der Mutterlauge.

Aus den alkalischen Extrakten läßt sich durch Ansäuern das schon von CLAR und KÜHN⁴⁾ beschriebene [*Naphtho-pyreno-2'.8': 10.2; 2''.10''; 5.7-pyren*]-dicarbonsäure-(3.4)-anhydrid gewinnen.

1.14; 7,8-Dibenzo-peropyren (VI): Die Chromatographiersäule wird sodann elektrisch auf 150° geheizt und das Xylol durch trockenes Trichlorbenzol ersetzt. Die Bande bei 525 m μ des Kohlenwasserstoffes V wird allmählich schwächer, die des Kohlenwasserstoffes VI bei 495 m μ stärker, bis sie allmählich nur allein vorhanden ist. Aus den heißen Eluaten kristallisiert VI aus und kann durch Umkristallisation aus α -Methylnaphthalin noch weiter gereinigt werden. Es beginnt über 400° langsam zu verkohlen, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen und löst sich violett in konz. Schwefelsäure⁶⁾.

$C_{32}H_{16}$ (400.5) Ber. C 95.97 H 4.03 Gef. C 95.33 H 3.84

⁶⁾ Vgl. L. AMMERER und A. ZINKE, Mh. Chem. **84**, 25 [1953].

Aus den Gemischen von V und VI kann VI durch Behandeln mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol rein erhalten werden. Das aus V gebildete Addukt wird mit wäßrig-alkoholischem Kaliumhydroxyd entfernt.

Die Absorptionsspektren wurden von Fräulein U. SCHIMPF im optischen Laboratorium gemessen.

THEODOR SEVERIN

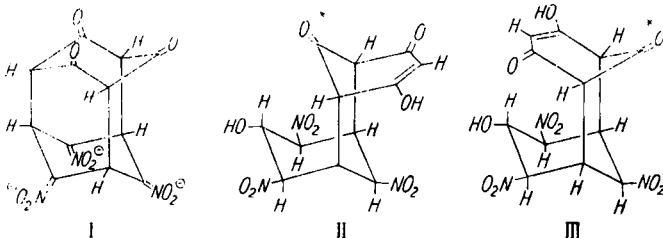
ÜBER EINE UMSETZUNG VON 1.3.5-TRINITRO-BENZOL MIT PHLOROGLUCIN IN ALKALISCHER LÖSUNG, I

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg

(Eingegangen am 27. September 1957)

1.3.5-Trinitro-benzol und Phloroglucin setzen sich in alkalischer Lösung zu einer tricyclischen Verbindung um; deren Konstitution wird diskutiert.

Es ist seit langem bekannt, daß sich eine Reihe aromatischer Polynitrokörper bei Gegenwart von Alkalien mit CH-aciden Verbindungen zu intensiv roten Produkten chinolidartiger Struktur umsetzen¹⁾. Da 1.3.5-Trinitro-benzol einem Angriff nucleophiler Reagenzien an drei zueinander metaständigen C-Atomen zugänglich ist, und Phloroglucin in gleicher relativer Lage drei reaktionsfähige C-H-Bindungen besitzt, schien es möglich, diese beiden Substanzen in der durch Formel I wiedergegebenen Weise zu vereinigen.



Tatsächlich entsteht beim Versetzen einer konzentrierten Methanol-Lösung von Trinitrobenzol und Phloroglucin im Mol.-Verhältnis 1:1 mit starker wäßriger Kalilauge eine zunächst rote, rasch farblos werdende Lösung. Läßt man diese in Säure eintropfen, so erhält man nicht die Ausgangssubstanzen zurück, sondern eine kristalline farblose Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{10}N_3$, die somit aus je einer Molekel Trinitrobenzol, Phloroglucin und Wasser aufgebaut ist.

Da in wäßriger Lösung keine Dissoziation in die Ausgangsstoffe eintritt, kann es sich nicht um eine einfache Additionsverbindung handeln, wie sie z.B. beim Auflösen von Trinitrobenzol und Phloroglucin in vielen organischen Lösungsmitteln mit intensiv gelboranger Färbung entsteht.

¹⁾ J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 323, 220 [1902].