

KARL FRIEDRICH LANG und HERBERT BUFFLEB

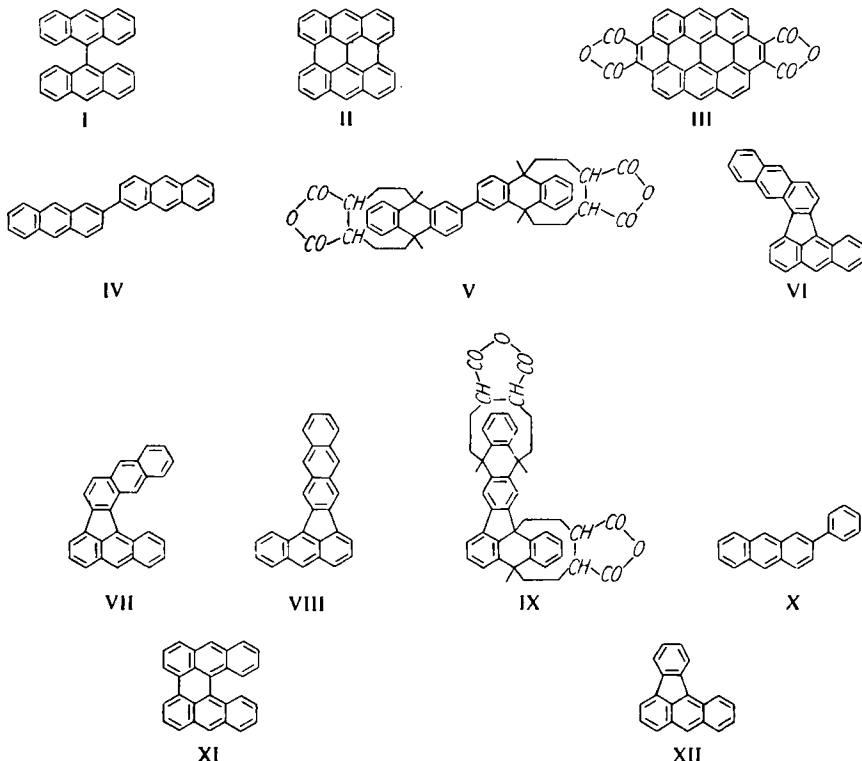
Die Pyrolyse des Anthracens

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 3. November 1960)

Die Pyrolyse des Anthracens ergab Bisanthen (II), Bianthryl-(2.2') (IV) sowie drei Benzo-naphthofluoranthene VI, VII, VIII. Zusatz von Benzol zur Pyrolyse bewirkte außerdem noch die Bildung von 2-Phenyl-anthracen (X) und 2.3-Benzo-fluoranthen (XII).

Die Pyrolyse des Anthracens am Glühdraht wurde von H. MEYER und A. H. HOFMANN¹⁾ studiert. Sie erhielten dabei Bianthryl-(9.9') (I). Wir haben diese Pyrolyse unter den wiederholt angewandten Bedingungen²⁾ durchgeführt. Da dabei ein mit

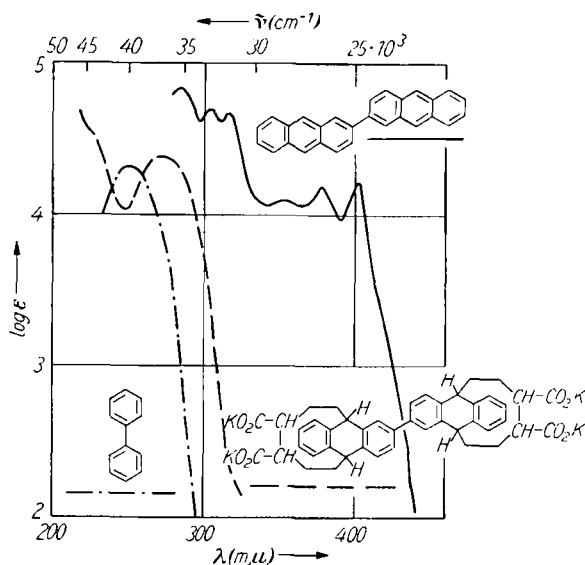


¹⁾ H. MEYER und A. H. HOFMANN, Mh. Chem. 37, 681 [1916].

²⁾ 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].

Tonscherben gefülltes Rohr verwendet wurde, ließ sich I nicht nachweisen, da dieses sich dabei offenbar zum Bisanthen (II) weiterkondensiert. Dieses wurde spektroskopisch nachgewiesen. Bei der großen Empfindlichkeit dieser Verbindung und ihrer geringen Konzentration war ihre Isolierung in reinem Zustand von vornherein wenig aussichtsreich. Deshalb wurde die entsprechende Fraktion mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil behandelt, wobei Ovalen-tetracarbonsäure-dianhydrid (III)³⁾ entstand. Durch dessen Decarboxylierung wurde Ovalen erhalten, das durch sein charakteristisches Spektrum identifiziert wurde.

Als schwerlösliche Verbindung konnte verhältnismäßig leicht Bianthryl-(2.2') (IV) direkt oder über das Maleinsäureanhydrid-Diaddukt V isoliert werden. Das UV-Spektrum des Addukts weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Biphenyls auf (Abbild. 1).



Abbild. 1. Absorptionsspektren

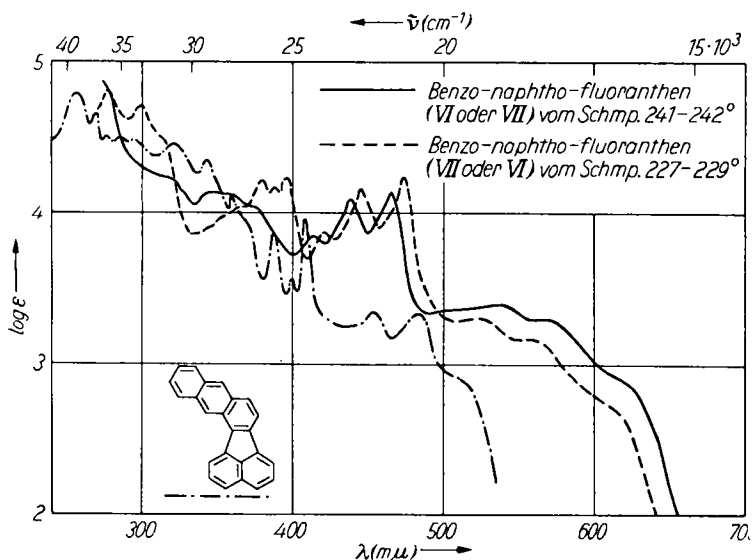
Bianthryl-(2.2') (IV) in Trichlorbenzol (—) (Maxima der Banden in mμ mit log ε in Klammern): α : 402 (4.21), 388 (4.19), 355 (4.05); β : 317 (4.67), 403 (4.71), 285 (4.84). Maleinsäureanhydrid-Diaddukt (V) (als Kaliumsalz der Tetracarbonsäure) in 50-proz. Äthanol (---): \sim 273 (4.38). Biphenyl in Dioxan: \sim 250 (4.32)

Außerdem wurden noch drei Kohlenwasserstoffe isoliert, die dem Fluoranthentypus angehören. Ihre Konstitutionsermittlung würde recht schwierig sein, wenn nicht durch einen besonders günstigen Umstand Schlüsse aus ihren UV-Spektren gezogen werden könnten. Die Absorptionsspektren von Naphtho-[2'.3':10.11]-fluoranthen und Naphtho-[2'.3':11.12]-fluoranthen sind recht verschieden (Abbild. 2 und Abbild. 4)⁴⁾,

³⁾ E. CLAR, Nature [London] **161**, 238 [1948]; Chem. Ber. **82**, 55 [1949].

⁴⁾ E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag Heidelberg 1952, S. 411 bis 412.

und zwar zeigt das letztere, bei dem der Anthracenkomplex senkrecht auf dem Naphthalinkomplex steht, eine recht scharfe Absorption auf der langwelligen Seite des Spektrums (siehe Abbild. 4). Hingegen ist das Absorptionsspektrum des ersteren auf der langwelligen Seite sehr verschwommen (siehe Abbild. 2). Diese Verhältnisse wiederholen sich genau bei den Kohlenwasserstoffen VI, VII, VIII, nur mit der Komplikation, daß es hier *zwei* Kohlenwasserstoffe (VI und VII) mit verschwommenem Spektraltypus und nur *einen* (VIII) mit der scharfen Absorption gibt. Wir



Abbild. 2. Absorptionsspektren

Benzo-naphtho-fluoranthene (VI oder VII), Schmp. 241–242°, in Benzol (—) (Maxima der Banden in mμ mit log ε in Klammern): ~620 (2.88), 570 (3.30), 535 (3.40); 465 (4.14), 438 (4.09), 414 (3.86); 375 (4.04), ~350 (4.14), 320 (4.23).

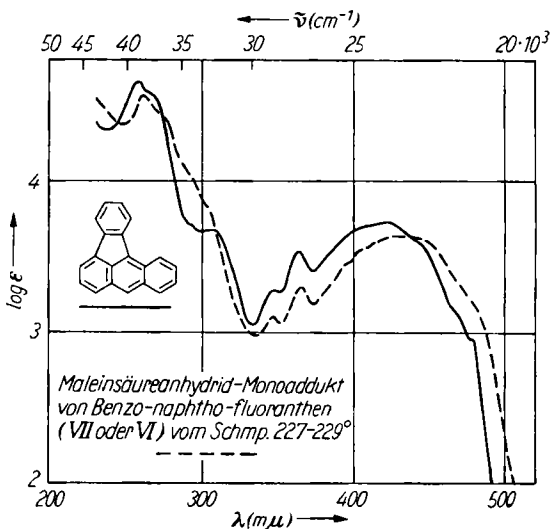
Benzo-naphtho-fluoranthene (VII oder VI), Schmp. 227–229, in Benzol (---): ~610 (2.73), 560 (3.16), 525 (3.30); 474 (4.24), 445 (4.16), 420 (3.87); 396 (4.24), 388 (4.16), 380 (4.20); 298 (4.70), 276 (4.81).

Naphtho-[2':3':10.11]-fluoranthene in Äthanol (nach E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, S. 411) (·-·-·): ~510 (2.90), 482 (3.33), 452 (3.34); 407.5 (3.96), 398 (3.55), 387 (3.86); 359 (4.10), 342 (4.34), 319 (4.46), 296 (4.48), 287 (4.50), 277 (4.50), 269 (4.66), 255 (4.78)

konnten daher zwischen den Kohlenwasserstoffen VI und VII nicht unterscheiden, obwohl beide wohl definiert sind und scharfe verschiedene Schmp. und stark deprimierte Misch-Schmp. haben. Hingegen ist die Konstitution des Benzo-naphtho-fluoranthens (VIII) durch den Vergleich mit dem Spektrum des Naphtho-[2':3':11.12]-fluoranthens sehr wahrscheinlich (Abbild. 4).

Alle diese Kohlenwasserstoffe addieren, da sie zwei Anthracenkomplexe enthalten, 2 Moll. Maleinsäureanhydrid. In Abbild. 5 ist das Absorptionsspektrum des Di-

addukts IX neben dem des Fluorens wiedergegeben. Beide Spektren stehen sich erwartungsgemäß sehr nahe. Wird eine ungenügende Menge von Maleinsäureanhydrid angewandt, so kann man auch ein Monoaddukt erhalten. Das Absorptionsspektrum des Monoaddukts aus dem Benzo-naphtho-fluoranthren vom Schmp. 227–229° zeigt Abbild. 3. Es ist dem Absorptionsspektrum des 2.3-Benzo-fluoranthens (XII)⁵ sehr verwandt. Die Addition muß demnach zuerst in dem Naphthokomplex des Benzo-naphtho-fluoranthens stattgefunden haben.



Abbild. 3. Absorptionsspektren

2.3-Benzo-fluoranthen (XII) in n-Heptan (—) (Maxima der Banden in mμ mit log ε in Klammern): ~420 (3.72), 364 (3.52), 346 (3.27), 305 (3.68), 258 (4.65).

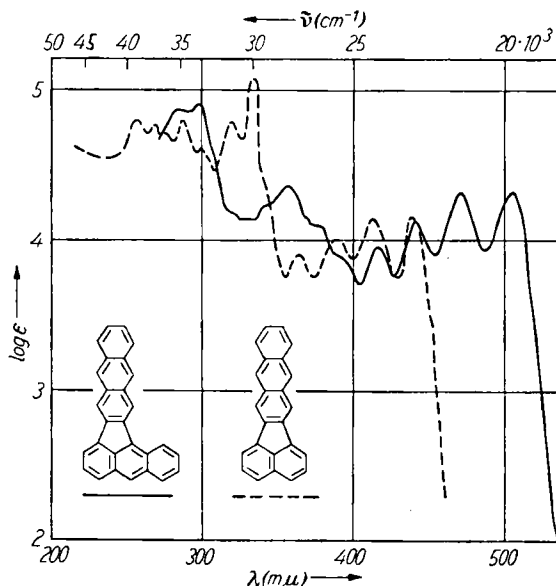
Maleinsäureanhydrid-Monoaddukt des Benzo-naphtho-fluoranthens (VII oder VI) vom Schmp. 227–229° (als Kaliumsalz der Dicarbonsäure) in 50-proz. Äthanol (---): ~430 (3.64), 365 (3.30), 347 (3.10), 262 (4.57)

Die Pyrolyse des Anthracens in Gegenwart von überschüssigem Benzol ergibt im wesentlichen dieselben Kohlenwasserstoffe. Außerdem wurde als der leichtestlösliche Teil des Pyrolyseproduktes das 2-Phenyl-anthracen (X) gewonnen. Infolge des schonenden Einflusses des Benzols bei der Pyrolyse konnte 1.2;11.12-Dibenz-perylen (XI) durch sein Spektrum wiederholt festgestellt, aber nicht in reiner Form gewonnen werden. Verhältnismäßig leicht ließ sich 2.3-Benzo-fluoranthen (XII)⁶ aus dem Pyrolysat gewinnen. Es dürfte dies seine einfachste Darstellungsweise sein.

Frau E. BROSIG und Herrn N. WITCZAK danken wir für die Messung der Absorptionsspektren.

⁵ E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“, Springer-Verlag Heidelberg 1952, S. 403.

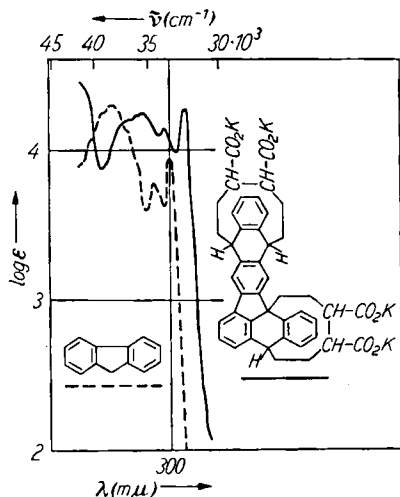
⁶ H. W. D. STUBBS und S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1951, 2939; N. CAMPBELL und A. MARKS, ebenda 1951, 2941.



Abbild. 4. Absorptionsspektren

2,3-Benzo-naphtho-[2',3':11,12]-fluoranthen (VIII) in Benzol (—) (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern): 505 (4.32), 472 (4.32), 441 (4.12), 416 (3.95); 380 (4.10), 357 (4.36); 298 (4.90), 284 (4.86).

Naphtho-[2',3':11,12]-fluoranthen in Alkohol (---) (nach E. CLAR, „Aromatische Kohlenwasserstoffe“ 1952, S. 412): 438 (4.14), 413 (4.14), 390 (4.00), 364 (3.90); 334 (5.07), 319.5 (4.78) 298 (4.60); 287 (4.80), 277 (4.72), 268 (4.76), 256 (4.80)



Abbild. 5. Absorptionsspektren

Maleinsäureanhydrid-Diaddukt (IX) (als Kaliumsalz der Tetracarbonsäure) in 50-proz. Äthanol (—) (Maxima der Banden in $m\mu$ mit $\log \epsilon$ in Klammern): α : 310 (4.26), 396 (4.14); p : 282 (4.24).

Fluoren in Dioxan (---): α : 300 (3.94), 289 (3.78); p : 262 (4.28)

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Die Pyrolyse des Anthracens

3700 g Anthracen wurden bei 700–750° durch ein 1 m langes V₂A-Stahlrohr von 50 mm Ø, das Tonscherben enthielt, destilliert. Erhalten wurden 2935 g Pyrolysat. Davon wurde das nicht umgesetzte Anthracen soweit wie möglich abdestilliert. Von dem Rückstand von 350 g wurden 150 g genommen, fein gepulvert und dreimal mit je 750 ccm Xylol extrahiert. Es ergaben sich so die Auszüge „A“, „B“ und „C“.

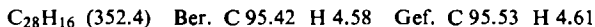
Der erste Auszug „A“ lieferte beim Erkalten 13.1 g Kristallisat (A). Dieses löste man in 2 l trockenem Xylol und chromatographierte an Aluminiumoxyd. Dabei ergaben die ersten Fraktionen nur Anthracen. Zum Schluß wurden 0.05 g tiefrote Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Xylol rein waren. Sie bestanden aus *Benzo-naphtho-fluoranth*en (VI oder VII) vom Schmp. 241–242° mit der ersten Absorptionsbande bei 467 mμ.

Die Mutterlauge dieses Kristallisates (A) ließ die Absorptionsbanden des *Bisanthens* (II) bei 662.5 und 603 mμ erkennen. Sie wurde mit 30 g Maleinsäureanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Zur Entfernung des überschüssigen Maleinsäureanhydrids wurde wiederholt mit heißem Wasser ausgeschüttelt. Dabei schieden sich an der Trennschicht 6.2 g einer unlöslichen Verbindung ab. Diese wurde abgesaugt und mit 750 ccm Xylol siedend extrahiert. Der Rückstand (0.9 g) wurde mit 10 g Maleinsäureanhydrid und 1.5 g Chloranil 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Schmelze wurde mit 30 ccm heißem Xylol versetzt und mit Xylol gewaschen. Das Produkt wurde nochmals mit Xylol ausgekocht und schließlich mit Äther gewaschen (0.8 g) (III). Dieses Produkt pulverte man mit 3 g Natronkalk und erhitzte i. Hochvak. auf 480°. Das braungelbe Sublimat lieferte nach dem Umkristallisieren orangebraune Nadelchen vom Schmp. 475–476°, die sich in konz. Schwefelsäure erst violett, dann braun lösten. Mit diesen Eigenschaften sowie mit seinem charakteristischen Absorptionsspektrum gab sich der Kohlenwasserstoff als *Ovalen* zu erkennen.

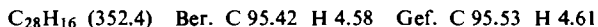
Die nach der Abtrennung der unlöslichen Verbindung, die auf Ovalen verarbeitet wurde, verbliebene Xylol-Mutterlauge wurde dreimal mit je 250 ccm 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt und die abgetrennte alkalische Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Insgesamt wurden dabei 27 g Maleinsäureanhydrid-Addukt erhalten.

Die Spaltung von 5 g dieses Adduktgemisches i. Vak. lieferte zuerst etwas Anthracen und dann ein rotes Sublimat, das sich als ein Gemisch der drei *Benzo-naphtho-fluoranthene* VI, VII und VIII erwies. Sie ließen sich durch Chromatographie trennen. Eines dieser *Benzo-naphtho-fluoranthene* vom Schmp. 241–242° war bereits oben erhalten worden.

*Benzo-naphtho-fluoranth*en (VI oder VII) bildet tiefrote Nadeln vom Schmp. 241–242°. Mit konz. Schwefelsäure entsteht zuerst eine blaue Färbung, die dann nach Violett umschlägt. Die erste Absorptionsbande liegt bei 467 mμ (s. Abbild. 2).



Der nächste Kohlenwasserstoff, der aus dem Chromatogramm eluiert wird, ist das *Benzo-naphtho-fluoranth*en vom Schmp. 227–229° (VII oder VI) mit der ersten Absorptionsbande bei 474 mμ. In konz. Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff erst grünblau, blau, violett und schließlich weinrot werdend.



*2,3-Benzo-naphtho-[2.3':11.12]-fluoranth*en (VIII): Dieses Fluoranth-Derivat ist das letzte der drei, die aus dem Chromatogramm eluiert werden. Es kristallisiert in orangeroten

*) Die Elementaranalysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut, Mülheim (Ruhr), durchgeführt. — Alle Schmp. sind unkorrt. und in evak. Kapp. genommen.

Nädelchen vom Schmp. 319—320° und löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst grün, dann grünblau werdend.

$C_{28}H_{16}$ (352.4) Ber. C 95.42 H 4.58 Gef. C 95.62 H 4.71

Maleinsäureanhydrid-Diaddukt des Benzo-fluoranthens (VI oder VII) vom Schmp. 241—242°: 50 mg des *Benzo-naphtho-fluoranthens* vom Schmp. 241—242° wurden mit 300 mg *Maleinsäureanhydrid* 10 Min. verschmolzen und sodann mit Acetanhydrid versetzt. Das auskristallisierte Diaddukt wurde i. Vak. bei 150° getrocknet.

$C_{36}H_{20}O_6$ (548.5) Ber. C 78.82 H 3.68 Gef. C 77.20 H 3.93

Maleinsäureanhydrid-Diaddukt des Benzo-naphtho-fluoranthens (VII oder VI) vom Schmp. 227—229°: 50 mg des Kohlenwasserstoffes wurden in 3 ccm Xylol mit einem Überschuß an Maleinsäureanhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fielen Kristalle aus, die abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurden.

$C_{36}H_{20}O_6$ (548.5) Ber. C 78.82 H 3.68 Gef. C 78.15 H 3.99

Maleinsäureanhydrid-Diaddukt (IX) des 2.3-Benzo-naphtho-[2'.3':11.12]-fluoranthens (VIII): 50 mg des Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 319—320° wurden in 10 ccm Xylol und 0.5 g Maleinsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Diaddukt wurde noch warm abgesaugt und mit Benzol gewaschen und getrocknet.

$C_{36}H_{20}O_6$ (548.5) Ber. C 78.82 H 4.68 Gef. C 79.10 H 4.24

Im Verlauf weiterer Arbeiten mit Auszügen, die genau wie der Auszug „A“ dargestellt waren, zeigte sich, daß die drei Benzo-naphtho-fluoranthene auch direkt ohne den Umweg über die Diaddukte durch Chromatographie allein gewonnen werden können.

Die Extraktion „B“ (s. oben) lieferte beim Erkalten 1 g Kristalle, die nach dem Sublimieren und Umkristallisieren reines *Bianthryl*-(2.2') (IV) vom Schmp. 369—371° (Lit.⁷⁾: 355°) ergaben.

$C_{28}H_{18}$ (354.4) Ber. C 94.89 H 5.11 Gef. C 94.89 H 5.06

Die Extraktion „C“ lieferte 0.55 g Kristallisat und 27 g Rückstand, die nach dem Sublimieren 7.2 g Kristalle ergaben. Alle diese Fraktionen erwiesen sich nach der weiteren Reinigung durch wiederholte Kristallisation als IV. Aus allen Fraktionen ließ sich dieses auch vorteilhaft mit Hilfe seines Maleinsäureanhydrid-Diaddukts (V) gewinnen. Dieses wurde auch aus reinem Kohlenwasserstoff durch Verschmelzung mit Maleinsäureanhydrid und Waschen des Kristallisats mit Xylol und Benzol gewinnen.

$C_{36}H_{22}O_6$ (550.5) Ber. C 78.53 H 4.03 Gef. C 77.39 H 4.29

Beim Erhitzen zerfällt V wieder in Maleinsäureanhydrid und IV.

Die Pyrolyse von Anthracen und Benzol

2750 g *Anthracen* und 1000 g *Benzol* wurden bei 650—700° durch ein 1 m langes V₂A-Stahlrohr von 50 mm Ø, das mit Tonscherben gefüllt war, destilliert. Es wurden 2000 g Pyrolysat erhalten, das bis zur Temperatur von 350° destilliert wurde. Vom Rückstand (345 g) wurden 100 g, fein gepulvert, mit 500 ccm Xylol ausgekocht. Der Extrakt ergab 50 g Kristalle. Nachdem diese, wie oben beschrieben, sublimiert und umkristallisiert wurden, erwiesen sie sich als *Bianthryl*-(2.2').

Die Mutterlauge wurde mit 1 l Xylol verdünnt und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die ersten Fraktionen ergaben 0.5 g weiße Plättchen, die sich in konz. Schwefelsäure orange-

⁷⁾ R. SCHOLL, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1829 [1919]; R. SCHOLL, E. SCHWINGER und O. DISCHENDORFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 2254 [1919].

farben lösten und bei 208–209° schmolzen. Nach diesen Eigenschaften und nach seinem Absorptionsspektrum handelte es sich um *2-Phenyl-anthracen* (X)⁸⁾.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.46 H 5.73 Mol.-Gew. 248 (in Campher)

Die weiteren Eluate des Chromatogramms gaben rote Kristalle, die nach dem Absorptionsspektrum etwa 1% *1,2;11,12-Dibenz-perylen* (XI) enthielten. In den letzten Fraktionen wurden wieder die drei isomeren *Benzo-naphtho-fluoranthene* isoliert.

Die Mutterlauge des zweiten und dritten Eluates, das die roten Kristalle lieferte, wurde ganz eingedampft, dann mit Benzin aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus dem ersten Eluat wurden 0.24 g goldgelbe Nadeln erhalten, die sich als *2,3-Benzo-fluoranthen* (XII)⁶⁾ erwiesen. Sie lösten sich in konz. Schwefelsäure gelb, schmolzen bei 143–144° und zeigten das Absorptionsspektrum von XII⁵⁾ (Abbild. 3). Es wurden noch drei weitere Chromatogramme mit frischen Extrakten und unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen, die jedoch keinen neuen Kohlenwasserstoff lieferten.

⁸⁾ J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1930, 1087.

MICHAEL HANACK

Organische Fluorverbindungen, III¹⁾

Umsetzung von reaktiven Verbindungen der Camphanreihe mit Fluorwasserstoff und Kaliumfluorid

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 4. November 1960)

Die Umsetzung von reaktiven Verbindungen der Camphanreihe (Alkoholen, Estern) mit Fluorwasserstoff verläuft unter Bildung von Camphen und anschließender Hydrofluorierung. Mit Kaliumfluorid wird nur Camphen gebildet.

Bei der Addition von Fluorwasserstoff an Camphen waren in der Hauptsache zwei Fluoride entstanden, die als Camphen-hydrofluorid und Isobornylfluorid angesprochen wurden¹⁾. Während das tertiäre Camphen-hydrofluorid in reiner Form faßbar war, erwies sich das Isobornylfluorid stets als mit Camphen-hydrofluorid verunreinigt¹⁾; in geringen Mengen konnte es bis jetzt nur durch präparative Gaschromatographie gewonnen werden.

Außer durch Addition von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen von bicyclischen Terpenkohlenwasserstoffen²⁾ boten sich verschiedene andere Möglichkeiten an,

¹⁾ II. Mitteil.: M. HANACK und W. KEBERLE, Chem. Ber. **94**, 62 [1961].

²⁾ Über die Addition von Fluorwasserstoff an Bornylen wird demnächst berichtet werden.