

30. C. Liebermann und L. Spiegel: Ueber Chrysenhydrüre.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ganz entsprechend der weitgehenden Reduction, welche nach den von L. Lucas ¹⁾ im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen das Anthracen bei andauernder Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erleidet, wird auch das Chrysen in Hydrüre verwandelt, deren Hydrirungsstufe ein besonderes Interesse darbietet.

Das Chrysen galt bisher für durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor unreducirbar, wesentlich im Hinblick auf Versuche des Einen von uns ²⁾ und von Schmidt ³⁾, bei welchen Chrysen bei 200° und selbst bei 240° der Einwirkung dieser Reagentien widerstanden hatte. Offenbar war die frühere Erfolglosigkeit aber lediglich durch den relativ zu geringen Phosphorzusatz und die ungenügende Zeitdauer der Reaction bedingt.

Für die vorliegenden Versuche wurde 1 Theil Chrysen mit einem Theil rothen Phosphors und 5 Theilen Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gewicht 16 Stunden lang auf 250—260° erhitzt. Wegen des starken Drucks, welchen die Röhren nach dem Erhitzen zeigen, darf jedes Rohr nur mit 1 g Chrysen beschickt werden.

Nach beendeter Reaction schwimmt das Reductionsproduct als zähflüssige Masse auf der Jodwasserstoffsäure. Von letzterer nach dem Verdünnen mit Wasser durch Filtration und weiteres Auswaschen getrennt, reinigt man es zunächst durch Lösen in verdünntem Alkohol. Aus diesem krystallisirt ein fester Kohlenwasserstoff in feinen, schnee-weißen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol sich durch den constanten Schmelzpunkt von 115° als rein erwiesen.

	Gefunden		Ber. für C ₁₈ H ₃₀
C	87.06	87.31	87.80 pCt.
H	12.36	12.11	12.20 »

In heissem Alkohol ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, weshalb sie sich durch dieses Mittel leicht reinigen lässt. Der Siedepunkt der Verbindung wurde bei 353° (corrigirt) beobachtet.

Etwas schwieriger zu reinigen ist der flüssige Kohlenwasserstoff, welcher mit dem vorigen gleichzeitig entsteht und beim Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt. Durch Destillation lässt sich die Reinigung, namentlich die Trennung von gelösten Antheilen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2510.

²⁾ Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 158, S. 301.

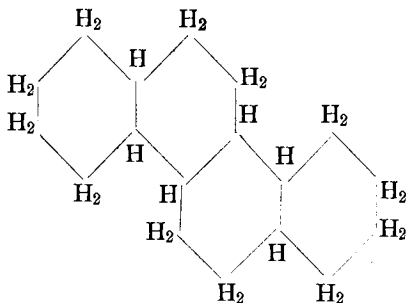
³⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., 9, 280.

des Vorigen, nicht bewerkstelligen, weil beide Verbindungen der Thermometergrenze ziemlich nahe sieden. Dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Beim Stehen in einer Kältemischung erstarrt der flüssige Kohlenwasserstoff salbenartig. Streicht man diese Salbe auf abgekühlte Thonplatten, so wird der flüssige Kohlenwasserstoff, in dem Maasse wie er sich bei Zimmertemperatur verflüssigt, in die Platte eingesaugt, während der feste an der Oberfläche zurückbleibt, von wo er sich bequem mechanisch fortschaffen lässt. Mit dem durch Aether dem Thon wieder entzogenen flüssigen Kohlenwasserstoff kann man die Operation noch einmal wiederholen, wobei aber nur noch Spuren des festen Körpers abgeschieden werden.

Besondere Vorsicht ist auf das Entwässern und Befreien des flüssigen Kohlenwasserstoffs von ungemein hartnäckig anhaftenden kleinen Mengen Jods und Jodwasserstoffs zu verwenden. Zu dem Zweck muss der Kohlenwasserstoff längere Zeit mit Natrium bei 200° digerirt werden. Ueber Natrium entwässertes Aether nimmt ihn dann vollkommen rein auf und hinterlässt ihn beim Verdunsten als ein farb- und geruchloses, schwach fluorescirendes, dickflüssiges Oel, welches bei ungefähr 360° siedet.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{28}$
C	88.42	88.60	88.52 pCt.
H	11.20	11.97	11.48 »

Die beiden vom Chrysen erhaltenen Hydrirungsstufen schliessen sich aufs Engste den unter den gleichen Versuchsbedingungen beim Anthracen entstehenden an. Hier wie dort besitzt der höchsthydrirte Kohlenwasserstoff die Zahl von Wasserstoffatomen, welche sich ergibt, wenn man in der Constitutionsformel des Ausgangskohlenwasserstoffs alle doppelten Bindungen in einfache umgewandelt denkt. Die feste Verbindung, das Chrysenoctokaidekahydrür, dürfte daher die Formel



besitzen und als Chrysenperhydrür zu bezeichnen sein. Die flüssige ist als Chrysenhekkadekahydrür zu benennen.

Auffallend könnte es erscheinen, dass in diesem Falle die wasserstoffreichere Verbindung fest ist, d. h. höher schmilzt als die um zwei Wasserstoff ärmere, während sonst im Allgemeinen der Schmelzpunkt

mit der weiteren Hydrirung sinkt. Der höhere Schmelzpunkt des Chrysenperhydrürs erklärt sich indessen jedenfalls daraus, dass in dem Perhydrür im Gegensatz zu der anderen Hydrirungsstufe, die volle Symmetrie des Moleküls hergestellt ist. In gleicher Weise schmilzt auch das Anthracenperhydrür höher als das wasserstoffärmere Anthracendodekahydrür.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe Reagentien gegenüber. Sie ähneln nämlich hierin gar nicht mehr dem Chrysen, sondern zeigen ungefähr die Indifferenz und den Charakter der Paraffine. Thatsächlich sind auch die Perhydrüre ringförmig geschlossene Paraffine. So wird das Chrysenperhydrür auch beim Lösen in flüssigem Brom nicht verändert; Salpetersäure (1.48) bleibt in der Kälte unwirksam; Chromsäure in Eisessig oxydirt die Substanz zwar beim Kochen, aber wesentlich unter weitgehender Zerstörung; Chrysochinon entsteht dabei nicht; concentrirte Schwefelsäure bildet nur spärlich Sulfosäure; Pikrinsäure giebt keine Doppelverbindung. Beim Destilliren über glühenden Bimstein geht die Substanz entweder, bei niederer Temperatur, unverändert über, oder verschmiert, bei höherer wahrscheinlich infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff, ohne Bildung von Chrysen. Dagegen erhält man beim Destilliren über glühenden Zinkstaub neben wenig unveränderter Substanz reichliche Mengen Chrysen, welches durch seinen Schmelzpunkt und durch die Umwandlung in Chrysochinon identificirt wurde.

Ganz ebenso verhält sich das Chrysenheksadekahydrür.

Ähnliche Indifferenz zeigen auch andere hochhydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe, namentlich das Perhydrür des Naphtalins und zum Theil auch noch die des Benzols und seiner Homologen, so dass sich hieraus eine allgemeinere Gruppencharakteristik der Per- und Polyhydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe ergibt.

Das zu vorstehender Arbeit verwendete Chrysen war theils Steinkohlentheerchrysen, theils ein hübsch krystallisirtes weisses Chrysen, welches wir der Theerproductenfabrik Erckner verdanken, welche dasselbe durch Ueberhitzen gewisser Theerölfractionen gewonnen hatte. Beide Chrysene verhielten sich wie im Uebrigen so auch bei den vorstehenden Versuchen vollständig gleich.

Die vorstehend skizzirten Eigenschaften der hochhydrirten Anthracene und Chrysene machen es von Neuem sehr wahrscheinlich, dass derartige Verbindungen in gewissen Antheilen des Stein- und Braunkohlentheers, namentlich auch solchen, die beim Ueberhitzen viel Chrysen und Anthracen geben ¹⁾, enthalten sein mögen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ C. Liebermann und O. Burg, diese Berichte XI, 725.