

157. C. Liebermann und L. Spiegel: Ueber die Perhydrüre der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von Lucas am Anthracen, von uns¹⁾ am Chrysen beobachtete leichte Reducirbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe zu Perhydrüren, d. h. solchen Hydrogenirungsstufen, in denen alle doppelten Bindungen des Ausgangskohlenwasserstoffs durch einfache ersetzt sind, hat uns bestimmt, dieselbe Reaction noch auf einige weitere aromatische Kohlenwasserstoffe auszudehnen. Auf Veranlassung des Einen von uns hat Herr Lucas noch das Phenanthren, wir selbst haben das Reten, Picen, Fluoren und Acenaphten in dieser Richtung untersucht. In allen Fällen bis auf das Reten zeigte es sich, dass man unter denselben Bedingungen (12—16-stündiges Erhitzen von 1 Theil Kohlenwasserstoff, $1\frac{1}{4}$ Theil rothen Phosphors und 5—6 Theilen Jodwasserstoff von 1.7 sp. Gew. auf 250—260°) und zwar auffallenderweise fast nur das entsprechende Perhydrür erhält; bisweilen wird es auch von geringeren Mengen der nächstniedereren, um nur zwei Wasserstoffatome ärmerer Reductionsstufe begleitet, welche Stufe beim Reten die Oberhand gewinnt. Die Umwandlung geht ziemlich glatt vor sich. Alle erhaltenen Perhydrüre zeigten unter sich und mit den früher geschilderten Perhydrüren des Anthracens und Chrysens die grösste Aehnlichkeit der Eigenschaften, namentlich haben alle den Paraffincharakter gemein, der nur bei Anwesenheit von Fettseitenketten, wie im Reten, durch diese etwas modificirt wird.

Phenanthrenperhydrür $C_{14}H_{24}$. (Von Herrn L. Lucas dargestellt und untersucht). Dieser Versuch war zufällig bei etwas niedriger Temperatur, nämlich 6 Stunden bei 200° und 6 Stunden bei 250° verlaufen. Daher waren ausser dem am niedrigsten, bei 270—275°, siedenden Perhydrür noch etwas höher, bis 290°, siedende wasserstoffärmere Hydrüre vorhanden. Letztere wurden wegen ihrer geringeren Menge und der Schwierigkeit, sie von einander zu trennen, vorläufig nicht untersucht. Das Perhydrür erstarrte in der Kältemischung und schmolz bei —3°. Bei 20° zeigt es das spec. Gew. 0.933 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{14}H_{24}$ |
|---|----------|-------|-------------------------|
| C | 87.64 | 87.83 | 87.50 pCt. |
| H | 12.86 | 12.61 | 12.50 » |

Von rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure und Brom wurde es in der Kälte nicht angegriffen, von Eisessig und Chromsäure beim Kochen schwierig aber anscheinend zerstörend; Phenanthrenchinon wurde

¹⁾ Diese Berichte XXII, 135.

dabei nicht erhalten. Ueber Zinkstaub destillirt, verkohlte es zum Theil und gab neben wenig Phenanthren relativ mehr Anthracen, welche beide getrennt und durch die Chinone nachgewiesen wurden. Da diese Thatsache sehr auffällig erschien und zuerst den Argwohn nahe legte, dass das Phenanthren trotz sorgfältiger Reinigung und obwohl sich Anthracen in demselben kaum mehr nachweisen liess, noch anthracenhaltig gewesen sein möchte, wurde nun aus Phenanthrenchinon, welches durch Ueberführung in die Natriumbisulfidverbindung vollständig gereinigt war, mittelst Jodwasserstoff und Phosphor bei 250° Phenanthrenperhydrür dargestellt, das danach von Anthracenverbindungen frei sein musste. Da auch das so dargestellte Perhydrür bei der Destillation über Zinkstaub neben Phenanthren noch Anthracen ergab, so muss wohl angenommen werden, dass bei der Destillation über Zinkstaub, wobei, wie gesagt, schon ein grosser Theil des Materials Zerstörung erleidet, vielleicht Spaltungsproducte der Phenanthrenhydrüre, z. B. Dibenzyl, entstehen, die sich zu Anthracen wieder zusammenlagern.

Retendodekahydrür, $C_{18}H_{30}$. Dasselbe bildet ein bläulich fluorescirendes, farbloses Oel, welches bei 336° (uncorr.) siedet. In kaltem Eisessig ist es wenig löslich.

| | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{30}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 87.84 | 87.80 pCt. |
| H | 12.68 | 12.91 » |

Ueber Zinkstaub destillirt gab es in allerdings mangelhafter Ausbeute Reten.

Gegen Brom reagirt die Verbindung schon in Schwefelkohlenstofflösung heftig unter Bromwasserstoffentwicklung; rauchende Salpetersäure greift sie in der Kälte langsam, Chromsäure und Eisessig beim Sieden stark, aber ohne Bildung von Retenchinon, an. Die Abweichung von den Eigenschaften der Perhydrüre dürfte wohl weniger an den beiden fehlenden Wasserstoffatomen, als an dem Vorhandensein der Isopropyl- und Methylgruppe im Retenmolekül liegen.

Ob auch die niedrigere Hydrirungsstufe auf diese Gruppen zurückgeführt oder nicht vielmehr durch verlängerte Reaction auch hier das Perhydrür dargestellt werden kann, soll durch neue Versuche festgestellt werden.

Picenhydrüre. Das zur Verwendung gelangte reine Picen stammte noch aus der Arbeit von O. Burg ¹⁾ her. Es wurden zwei Hydrüre erhalten, von denen das krystallisirende Perhydrür der Menge nach den um zwei Wasserstoffatome ärmeren flüssigen Kohlenwasserstoff beträchtlich überwog.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1834.

Picenperhydrür, $C_{22}H_{36}$. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln, die bei 175° schmelzen und oberhalb 360° sieden.

| | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{36}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 87.93 | 88.00 pCt. |
| H | 12.61 | 12.00 » |

Im Verhalten schliesst es sich ganz dem früher geschilderten der Perhydrüre an. Ueber Zinkstaub destillirt giebt es Picen, Schmelzpunkt 330° .

Piceneikosihydrür, $C_{22}H_{34}$, flüssig, siedet über 360° .

| | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{34}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 88.52 | 88.59 pCt. |
| H | 11.85 | 11.41 » |

Acenaphtenperhydrür, $C_{12}H_{20}$, stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei $235-236^{\circ}$ (uncorr.) siedet und einen auffallenden süsslichen Modergeruch besitzt. Wie zu erwarten, erwies sich die Verbindung bei der Untersuchung im Polarisationsapparat als optisch inactiv.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{20}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 87.81 | 87.80 pCt. |
| H | 12.26 | 12.20 » |

Fluorenpershydrür, $C_{13}H_{22}$, farblose, bei 230° (uncorr.) siedende, der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit.

| | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{22}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 87.62 | 87.64 pCt. |
| H | 11.74 | 12.36 » |

Nicht unwahrscheinlich erscheint es, dass manche der vorbeschriebenen Per- und Polyhydrüre nicht allein in gewissen Theilen des Steinkohlen-, sondern auch des Braunkohlentheers vorkommen. Mit Bezug hierauf sei hier nur daran erinnert, dass ein um 300° siedendes öliges Destillat des Braunkohlentheers, welches s. Z. dem Einen von uns¹⁾ beim Ueberleiten über glühende Kohle recht gute Ausbeute an Benzol, Naphtalin, Anthracen und ähnlichen Steinkohlentheerkohlenwasserstoffen ergab, bei der Elementaranalyse die Zusammensetzung 88.9 pCt. Kohlenstoff und 11.2 pCt. Wasserstoff (l. c.) gezeigt hatte. Siedepunkt, Zusammensetzung und chemisches Verhalten dieser Braunkohlentheerfraction stehen daher denen der vorbeschriebenen Perhydrüre, deren Kohlenstoffgehalt nur innerhalb der Grenzen von 87.5—88.5 pCt. schwankt, schon recht nahe.

¹⁾ Diese Berichte XI, 723.