

185. W. Ipatiew, W. Jakowlew und L. Rakitin: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.

[XV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. März 1908.)

Hydrogenisation von Anthracen und Phenanthren in Gegenwart von Nickeloxyd.

Bei der Hydrogenisation von Anthracen unter gewöhnlichem Druck erhielt Godchot¹⁾ in Gegenwart von reduziertem Nickel Tetrahydro- und Oktohydroanthracen. Das letztere erhält man auch bei einer mehrfachen Reduktion des Tetrahydroanthracens oder durch Reduktion von Anthrachinon. Die Hydrogenisation des Anthracens im Hochdruckapparat (Ipatiew) in Gegenwart von Nickeloxyd unter einem Wasserstoffdruck bis 100 Atm. gibt mit guter Ausbeute Perhydroanthracen, $C_{14}H_{24}$ ²⁾. Godchot³⁾ stellt das Perhydroanthracen aus Oktohydroanthracen mittels Jodwasserstoff und rotem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren bei 250° dar, oder bei gewöhnlichem Druck mittels Wasserstoff in Gegenwart von stark reduziertem Nickel. Wie es scheint, zieht er die Hydrogenisation des Anthracens mittels Jodwasserstoff vor, und bemerkt außerdem, daß in seinen Versuchen außer dem Perhydroanthracen noch ein flüssiges, von ihm nicht näher untersuchtes Produkt sich bildete.

Was die Hydrogenisation des Phenanthrens betrifft, so nimmt dasselbe nach den Versuchen von Schmidt und Mezger⁴⁾ bei der Reduktion in Gegenwart von reduziertem Nickel unter gewöhnlichem Drucke nur zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von Dihydrophenanthren auf; eine weitere Wasserstoffanlagerung konnte nur mittels Jodwasserstoff und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren erzielt werden. Aber auch in diesem Falle gelang es ihnen nicht, die Hydrogenisation des Phenanthrens bis zur Bildung des Perhydrophenanthrens zu führen; sie zeigten dabei, daß auch Liebermann und Spiegel⁵⁾, welche ebenfalls mit Jodwasserstoff und Phosphor arbeiteten, in ihren Händen kein Perhydrophenanthren hatten.

Die vorliegende Mitteilung enthält die Resultate der Hydrogenisation dieser Kohlenwasserstoffe mit Einführung neuer Faktoren, eines hohen Druckes und des Nickeloxyses als Katalysator. Die Hydrogenisation des Phenanthrens wurde in Gemeinschaft mit W. Jakow-

1) *Compt. rend.* **139**, 605 [1904]. 2) Diese Berichte **40**, 1289 [1907].

3) *Compt. rend.* **141**, 1028 [1906]. 4) Diese Berichte **40**, 4240 [1907].

5) Diese Berichte **22**, 779 [1889].

lew, die Hydrogenisation des Phenanthrens in Gemeinschaft mit I. Rakitin ausgeführt.

Hydrogenisation des Anthracens. Das Produkt der vollen Hydrogenisation des Anthracens wird nach einer dreimaligen Hydrogenisation erhalten.

Zur ersten Hydrogenisation wurden 25 g Anthracen mit 2 g Nickeloxyd unter einem Wasserstoffdruck von 100—125 Atm. bei 260—270° so lange erhitzt, bis keine Druckveränderung mehr zu bemerken war, was nach etwa 10—15 Stunden eintrat. Das feste Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert; da es nach dem Umkrystallisieren einen inkonstanten Schmelzpunkt (88—105°) zeigte, bestand es augenscheinlich aus einem Gemisch mehrerer Kohlenwasserstoffe. Mittels fraktionierter Destillation und Umkrystallisierens gelang es indes, eine ziemliche Menge eines Produktes mit dem Schmp. 103—105° auszuschcheiden, welches der Formel des Tetrahydro-anthracens nahe entsprach.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.96, 92.68, » 7.50, 7.55.

Zur zweiten Hydrogenisation wurde das Produkt der ersten Hydrogenisation, das, wie ersichtlich, zum größten Teil aus Tetrahydroanthracen bestand, genommen. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen; sie geht aber bedeutend energischer vor sich. Das feste Reaktionsprodukt krystallisiert gut aus Alkohol in Form von Tafeln, welche nach inren Äußern an Naphthalin erinnern, aber geruchlos sind und bei 73—74° schmelzen. Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffes, von verschiedenen Hydrogenisationsversuchen stammend, gab immer dieselben Zahlen.

$C_{14}H_{20}$. Ber. C 89.36, H 10.64.
Gef. » 89.11, 89.20, » 10.37, 10.50.

Wie diese Zahlen zeigen, ist das Produkt der zweiten Hydrogenisation Dekahydro-anthracen, $C_{14}H_{20}$. Sein Schmelzpunkt liegt nur 2° höher, als der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes, den Godchot¹⁾ durch Hydrogenisation des Anthracens bei gewöhnlichem Druck erhielt und als Oktohydroanthracen bezeichnete. Beide Kohlenwasserstoffe sind einander sehr ähnlich; daß aber in unseren Versuchen Dekahydroanthracen gebildet wird, beweisen die angeführten Analysen.

Das Dekahydroanthracen war schon früher von Lucas²⁾ dargestellt worden, aber seine Angaben sind kurz und nicht ganz klar.

¹⁾ Compt. rend. **139**, 605 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **21**, 2510 [1888].

Die Analysen von Lucas entsprechen ebenso gut der Formel des Dodekahydroanthracens.

$C_{14}H_{20}$.	Ber. C 89.36,	H 10.64.
$C_{14}H_{22}$.	» » 88.42,	» 11.58.
(Lucas.) Gef.	» 88.61,	» 11.01.

Da außerdem der Kohlenwasserstoff von Lucas den Schmp. 52—53° hatte, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß Lucas kein Dekahydroanthracen in Händen hatte.

Zur dritten Hydrogenisation diente das Dekahydroanthracen aus den eben beschriebenen Versuchen. Die Reaktionsbedingungen blieben dieselben. Das Reaktionsprodukt war zunächst eine Flüssigkeit, mit einem eigenartigen Geruch, aus der sich bald Krystalle ausschieden. Bei der Destillation ging sie zwischen 272° und 277° über; ihre Analyse gab folgende Resultate:

$C_{14}H_{24}$.	Ber. C 87.50,	H 12.50.
	Gef. » 87.30,	» 12.62.

Nach dieser Analyse besteht die Flüssigkeit aus Perhydroanthracen. Die Ausbeute ist befriedigend: 23 g Dekahydroanthracen gaben 18 g reines Produkt. Beim Stehen schieden sich aber aus der Flüssigkeit in großer Menge Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 88—89° schmolzen; der Teil der Flüssigkeit, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisierte, erstarrte im Kältegemisch zu einer bei —3° schmelzenden festen Masse.

Das feste, krystallinische Reaktionsprodukt mit dem Schmp. 88—89° ist reines Perhydroanthracen, was durch seine Analyse bewiesen wird,

$C_{14}H_{24}$.	Ber. C 87.50,	H 12.50.
	Gef. » 87.41, 87.43,	» 12.39, 12.52,

dann auch durch seine völlige Unfähigkeit, mit einem konzentrierten Nitrierungsgemisch und mit Brom zu reagieren. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; aus letzterem läßt es sich sehr gut krystallisieren. Die Bestimmung seines Molekulargewichtes im Apparat von Beckmann gab die Zahl 192 (theoretischer Wert).

Was das flüssige Produkt mit denselben Eigenschaften, wie das feste, betrifft, so kann man über seine Struktur augenblicklich nichts Bestimmtes sagen.

Theoretische Ausbeuten können nach dieser stufenweisen Hydrogenisationsmethode nicht erhalten werden; ein Teil der Kohlenwasserstoffe wird dabei unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Methan zerstört. Die Analyse der Gase bei den nacheinander folgenden Hydrogenisationen gab folgende Resultate.

	Gasmenge l	Wasserstoff %	Methan %
1. Hydrogenisation	4.8	83.0	16.1
2. »	8.0	79.5	21.0
3. »	16.0	88.0	11.5

Was das Nickeloxyd betrifft, so war es trotz der hohen Temperatur und des hohen Druckes noch lange nicht bis zu metallischem Nickel reduziert¹⁾.

Hydrogenisation des Phenanthrens. Die Hydrogenisation wurde unter denselben Bedingungen wie beim Anthracen vorgenommen, nur mußte die Temperatur hier bedeutend höher gehalten werden: sie stieg in einzelnen Fällen bis 400°, ohne daß Kohlenstoffabscheidung beobachtet wurde oder die Gase Methan enthielten.

Die Resultate der nach einander folgenden Hydrogenisationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Hydrogenisation	Substanz	Temperatur	P Anfang	P max.	P Ende	Produkt	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Pikrat	Zeit in Stunden
	g		Atm.	Atm.	Atm.				Schmp.	
1.	C ₁₄ H ₁₀ 25 g	320°	100	162	53	Flüssigkeit C ₁₄ H ₁₂ und C ₁₄ H ₁₄	310—318°	Erstarrung in Eis	105—106° und 135—137°	17
2.	C ₁₄ H ₁₂ u. C ₁₄ H ₁₄ 25 g	360°	100	168	63	Flüssigkeit C ₁₄ H ₁₈	290—300°	Erstarrung in Eis und Kochsalz	—	24
3.	C ₁₄ H ₁₈ 20 g	370°	100	152	60	Flüssigkeit C ₁₄ H ₂₄	270—276°	—	—	12

Bei der ersten Hydrogenisation des Phenanthrens wurde eine farblose Flüssigkeit mit theoretischer Ausbeute erhalten; an der Luft nimmt sie eine gelbliche Färbung an, sie entfärbt Brom und Kaliumpermanganat. Beim Stehen scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff aus, der sich als Dihydro-phenanthren erwies.

0.1750 g Sbst.: 0.6016 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₁₄H₁₂. Ber. C 93.29, H 6.71.

Gef. » 93.75, » 6.46.

Das flüssige Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von Tetrahydro-phenanthren und Dihydrophenanthren, denn aus ihm wurden zwei Pikrate mit den Schmelzpunkten 105—106° und 135—

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **40**, 1 [1908].

137° erhalten. Das bei 105—106° schmelzende Pikrat — orangefarbene Nadeln — entspricht dem Tetrahydrophenanthren; seine Analyse gab folgende Resultate.

0.1362 g Sbst.: 13.5 ccm N; 0.1330 g Sbst.: 13.4 ccm N (16.5°, 738.4 mm).
 $C_{14}H_{14} \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 10.24. Gef. N 10.66, 10.45.

Die zweite Hydrogenisation gab eine Flüssigkeit, welche in einem Schnee-Kochsalz-Gemisch erstarrte und bei —4° bis —5° schmolz; sie ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol; beim Stehen nimmt sie eine gelbliche Färbung an; das Nitrierungsgemisch wirkt energisch ein. Nach der Analyse entspricht ihre Zusammensetzung der Formel des Oktohydrophenanthrens $C_{14}H_{18}$; zweifelhaft ist es aber, ob sie nur aus diesem einen Kohlenwasserstoff besteht.

0.1774 g Sbst.: 0.5863 g CO_2 , 0.1551 g H_2O . — 0.1852 g Sbst.: 0.6131 g CO_2 , 0.1616 g H_2O .

$C_{14}H_{18}$. Ber. C 90.25, H 9.74.
 Gef. » 90.10, 90.20, » 9.71, 9.66.

Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff ist eine theoretische.

Bei der dritten Hydrogenisation wird das Endprodukt der Hydrogenisation des Phenanthrens, das Perhydrophenanthren, $C_{14}H_{24}$, erhalten. Es stellt eine vollkommen farblose Flüssigkeit mit einem an Kautschuk erinnernden Geruch vor; sie erstarrt nicht in einem Gemisch von Schnee und Kochsalz, nimmt beim längeren Aufbewahren am Licht eine schwach gelbliche Färbung an. Das Nitrierungsgemisch ist auf den Kohlenwasserstoff in der Kälte ohne Wirkung, ebenso auch Brom und Kaliumpermanganat. Trotzdem das Produkt zwischen 266° und 276° siedet, besteht es nur aus dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$. Die Analyse seiner zwei Fraktionen, 1. 266—270° und 2. 270—276°, gab mit der Formel des Perhydrophenanthrens übereinstimmende Zahlen.

1. Fraktion: 0.2010 g Sbst.: 0.6462 g CO_2 , 0.2286 g H_2O .

$C_{14}H_{24}$. Ber. C 87.50, H 12.50.
 Gef. » 87.60, » 12.63.

2. Fraktion: 0.1847 g Sbst.: 0.5941 g CO_2 , 0.2127 g H_2O .

$C_{14}H_{24}$. Ber. C 87.50, H 12.50.
 Gef. » 87.71, » 12.23.

Auf diese Weise kann man mittels hohen Druckes und des Nickeloxydes als Katalysator Perhydrophenanthren erhalten; die Ausbeute daran ist, trotz der hohen Temperatur, eine theoretische; es ist also bedeutend beständiger, als das isomere Perhydroanthracen. Außerdem kann man aus dieser Untersuchung ersehen, daß es bis jetzt niemand gelungen war, reines Perhydrophenanthren von der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}$ zu erhalten.

St. Petersburg, den 11./24. Februar 1908.