

aliphatischen Kette anlagern kann; von aromatischen Verbindungen, sowie auch von hydroaromatischen, mit Doppelbindungen im Kerne, wird Wasserstoff auch unter Druck in Gegenwart von Kupferoxyd als Katalysator nicht gebunden: er kann sie nicht hydrogenisieren.

St. Petersburg, 30. März/12. April 1909. Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

**308. Wl. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XVIII. Mitteilung: Hydrogenisation des Fluorens, Acenaphthens und Retens mit Nickeloxyd.**

(Eingegangen am 24. Mai 1909.)

In einer meiner vorhergehenden Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit W. Jakowlew und L. Rakitin<sup>1)</sup> gezeigt, daß das Naphthalin, Anthracen und Phenanthren im Hochdruckapparat in Gegenwart von Nickeloxyd eine vollständige Hydrogenisation, d. h. unter Bildung von Dekahydronaphthalin, Perhydroanthracen und Perhydrophenanthren, erleiden; den letzteren Kohlenwasserstoff gelang es uns dabei zum erstenmal in einem solchen Zustande zu erhalten, daß er nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften vollkommen dem Perhydrophenanthren von der Formel  $C_{14}H_{24}$  entsprach.

Mit Berücksichtigung dieser Ergebnisse unternahm ich die Untersuchung der Hydrogenisation anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mehreren, mit einander auf verschiedene Art verbundenen, aromatischen Kernen mittels Wasserstoff unter hohem Druck, denn einerseits geht die Hydrogenisation in Gegenwart von reduziertem Nickel unter gewöhnlichem Druck nicht bis zu Ende, andererseits aber ist die gewöhnliche Methode der Hydrogenisation kondensierter, aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Phosphor und Jod sehr umständlich und nicht immer zuverlässig. So z. B. geht die Hydrogenisation des Phenanthrens in diesem Falle nicht bis zu Ende, und es bildet sich dabei, wie die Versuche von Schmidt und Metzger<sup>2)</sup>, sowie von Ipatiew und Rakitin<sup>3)</sup> zeigen, kein Perhydrophenanthren. Ebenso geht auch die Hydrogenisation des Fluorens nicht immer bis zu Ende, wie es die Versuche von J. Schmidt und E. Fischer zeigen<sup>4)</sup>, und wenn dabei unter gewissen Bedingungen Perhydrofluoren auch erhalten wird, enthält dasselbe Beimengungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 997 [1908]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1289 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 996 [1908]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 4227 [1908].

von Produkten niedrigerer Hydrogenisation<sup>1)</sup>. Infolge dessen wurde die Hydrogenisation von Fluoren, Acenaphthen und Reten unter Druck näher untersucht.

#### Hydrogenisation des Fluorens.

Die Hydrogenisation des Fluorens,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CH}_2$ , wurde im Hochdruckapparat ausgeführt unter Anwendung von 20 g Fluoren, 3 g Nickeloxyd und bis zu einem Druck von 120 Atm. eingepumpten Wasserstoffs, bei einer Temperatur von nicht über 290°. Die Reaktion geht ziemlich rasch vor sich, und nach Verlauf von 24 Stunden, [zuweilen auch früher, ist sie beendet, denn der Druck im Apparat hört auf zu fallen. Der erhaltene Kohlenwasserstoff destillierte vollständig bei 255—265° über, reagierte sofort mit einem Nitrierungsgemisch (3 Tle. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure), und entfärbte Kaliumpermanganat. Nach der Analyse entsprach der erhaltene Kohlenwasserstoff dem Dekahydro-fluoren,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ .

0.1830 g Sbst.: 0.5968 g  $\text{CO}_2$ , 0.1879 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ . Ber. C 88.63, H 11.36.

Gef. » 88.68, » 11.40.

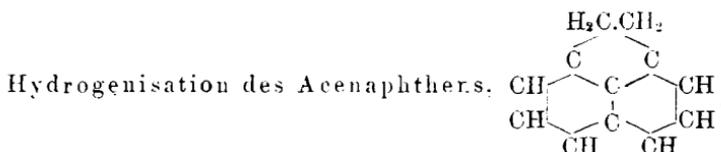
Infolge dieser Ergebnisse wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff einer nochmaligen Hydrogenisation unter hohem Wasserstoffdruck in Gegenwart von Nickeloxyd bei einer Temperatur von 285° unterworfen. Die Reaktion wurde nur dann für beendet angesehen, nachdem der Druck im Apparat sich während 8 Stunden konstant gehalten hatte. Der gebildete Kohlenwasserstoff wurde der Destillation unterworfen, wobei der weitaus größte Teil bei 254—258° siedete und nur ein sehr geringer Anteil bei 258—262° überging. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff war beinahe eine theoretische; das im Apparat gebliebene Gas bestand nach der Analyse nur aus Wasserstoff. Das erhaltene hydrierte Fluoren reagiert nicht sofort mit dem Nitrierungsgemisch, aber nach einigem Stehen fängt es an, mit dem Nitrierungsgemisch zu reagieren, was wahrscheinlich durch eine besondere Bindungsweise der aromatischen Kerne erklärt werden kann, nicht aber dadurch, daß die höchste mögliche Hydrogenisationsstufe noch nicht erreicht ist. Kaliumpermanganatlösung wird durch die alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffs nicht entfärbt; das spez. Gew. des Kohlenwasserstoffs ist  $d_0 = 0.9496$ . Die Analyse der bei 254—258° siedenden Hauptfraktion gab folgende Resultate:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 916 [1909].

I. 0.1760 g Sbst.: 0.5656 g CO<sub>2</sub>, 0.2003 g H<sub>2</sub>O. -- II. 0.1908 g Sbst.: 0.6133 g CO<sub>2</sub>, 0.2170 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 87.63, H 12.36.  
Gef. I. » 87.62, II. 87.66, » 12.75, 12.63.

Nach diesen Zahlen und nach seinen Eigenschaften erweist sich der Kohlenwasserstoff als Perhydro-fluoren,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{matrix} > \text{CH}_2$ , und läßt sich nach der beschriebenen Methode mit Leichtigkeit in größeren Mengen darstellen<sup>1)</sup>.



Die Hydrogenisation des Acenaphthens wurde unter denselben Bedingungen, wie sie für das Fluoren angegeben sind, geleitet.

Die Temperatur betrug 290—300°, die Dauer der Reaktion gegen 24 Stunden. Zunächst bildet sich in den meisten Fällen nicht das Produkt der vollständigen Hydrogenisation des Acenaphthens, sondern ein Gemenge mehr oder weniger hydrogenisierter Kohlenwasserstoffe, obgleich ich in einzelnen Fällen auch ein Produkt erhielt, das man nach seinen Eigenschaften direkt als das Dekahydro-acenaphthen ansehen kann. Das sich bei der ersten Hydrogenisation des Acenaphthens bildende Produkt siedet bei 245—255°, reagiert energisch mit dem Nitrierungsgemisch und enthält folglich einen Kohlenwasserstoff, der noch wenigstens einen aromatischen Kern behalten hat. Wie die Analyse zeigt, ist die Zusammensetzung des Produkts sehr nahe derjenigen des Tetrahydro-acenaphthens, so daß wir in diesem Falle dieselben Erscheinungen beobachten, wie wir sie bei der Hydrogenisation des Naphthalins und der  $\beta$ -Naphthoesäure hatten.

0.1891 g Sbst.: 0.6297 g CO<sub>2</sub>, 0.1641 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 91.14, H 8.86.  
Gef. » 90.82, » 9.64.

Um eine vollständige Hydrogenisation zu erzielen, habe ich das erhaltene Produkt von neuem mit Wasserstoff unter Druck bei 290—300° bearbeitet. Die Reaktion war nach kurzer Zeit beendet, und der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde der Destillation unterworfen. Er

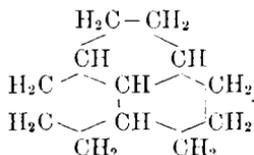
<sup>1)</sup> Was die Fraktion 258—262°, welche übrigens nur in geringen Mengen erhalten wird, betrifft, besteht sie ebenfalls hauptsächlich aus Perhydro-fluoren, da die Analyse 88.13% C und 13.40% H ergab.

siedete zum größten Teil bei 230—234°, und nur ein geringer Teil ging bei 234—240° über. Beide Fraktionen des Kohlenwasserstoffs entfärben nicht Kaliumpermanganat und reagieren gar nicht mit dem Nitrierungsgemisch. Das spez. Gew. des Kohlenwasserstoffs ist  $d_0 = 0.9370$ . Die Analyse der beiden Fraktionen gab folgende Resultate:

Frakt. I (230—234°). 0.1810 g Sbst.: 0.5830 g CO<sub>2</sub>, 0.2099 g H<sub>2</sub>O. —  
Frakt. II (234—240°). 0.1887 g Sbst.: 0.6077 g CO<sub>2</sub>, 0.2114 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 87.81,                    II 12.19.  
Gef. I. » 87.84, II. 87.83, » 12.33, 12.46.

Nach der Analyse und den anderen Eigenschaften müssen wir annehmen, daß das Produkt der zweiten Hydrogenisation des Acenaphthens in seinen beiden Fraktionen Dekahydro-acenaphthen vorstellt:



Wenn jedoch dabei, wie wir es auch in anderen Fällen, z. B. bei der Hydrogenisation des Naphthalins, des Phenanthrens u. a., beobachteten, das Produkt der vollständigen Hydrogenisation nicht in engen Temperaturgrenzen destilliert, müssen wir daraus folgern, daß wir bei der Hydrogenisation dieser Kohlenwasserstoffe Isomerisationserscheinungen vor uns haben und infolge dessen das Endprodukt aus mehreren Isomeren besteht.

#### Hydrogenisation des Retens.

Die Hydrogenisation des Retens näher zu untersuchen, schlug mir Prof. Bamberger vor, da es ihm wünschenswert war, das Produkt der vollständigen Hydrogenisation des Retens, welches bis jetzt nicht erhalten war und die Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>32</sub> haben mußte, kennen zu lernen. Auf Grund seiner Arbeiten vermutete nämlich Bamberger<sup>1)</sup>, daß vollständig hydrogenisiertes Reten mit dem Kohlenwasserstoff identisch sein müsse, welcher im Torf (in Bayern) zugleich mit dem Reten gefunden war und Fichtellit genannt wurde.

Reten ist 1-Methyl-4-isopropylphenanthren: seine Konstitution wurde durch die Arbeiten von Bamberger und Hooker<sup>2)</sup> festgestellt, und bei seiner Hydrogenisation nach der alten Methode, mittels Jodwasserstoff in Gegenwart von Phosphor, erhielten Liebermann

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 635 und 3361 [1889]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **229**, 102.

und Spiegel<sup>1)</sup> als das höchste Hydrierungsprodukt nur das Dodekahydro-reten,  $C_{18}H_{30}$ . Da der natürliche Fichtellit beim Erhitzen mit Jod unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff Dodekahydroreten bildet, gab diese Reaktion Veranlassung zur Annahme, daß sich bei der völligen Hydrogenisation des Retens Fichtellit bilden müsse. Die von mir angestellten Versuche haben diese Voraussetzung nicht bestätigt.

Zur Hydrogenisation wandte ich das mir von Bamberger über-sandte, sowie auch von Kahlbaum bezogenes Reten an. Die Reaktion wurde im Hochdruckapparat in Gegenwart von Nickeloxyd bei 350—360° geleitet; Wasserstoff wurde in den Apparat bis zu einem Druck von 120 Atm. eingepumpt. Die erste Hydrogenisation des Retens geht ziemlich rasch vor sich, aber nicht bis zu Ende; das dabei erhaltene Produkt destilliert bei 330—340° und reagiert energisch mit dem Nitrierungsgemisch. Die Ergebnisse der Analyse entsprechen ungefähr der Formel des Kohlenwasserstoffs Dodekahydro-reten,  $C_{18}H_{32}$ .

0.1828 g Sbst.: 0.5941 g  $CO_2$ , 0.1943 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{30}$ . Ber. C 87.85, H 12.15.

Gef. » 88.63, » 11.81.

Wenn man das Produkt der ersten Hydrogenisation noch einmal in derselben Weise behandelt, erhält man einen Kohlenwasserstoff, der bei 300—315° überdestilliert und weder mit dem Nitrierungsgemisch, noch mit Kaliumpermanganat reagiert. Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel des Perhydro-retens,  $C_{18}H_{32}$ .

I. 0.1765 g Sbst.: 0.5660 g  $CO_2$ , 0.2070 g  $H_2O$ . — II. 0.1969 g Sbst.: 0.6315 g  $CO_2$ , 0.2254 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{32}$ . Ber. C 87.10, H 12.90.

Gef. » I. 87.45, II. 87.45, » I. 13.03, II. 12.73.

Da das Perhydroreten sich als eine bei 300—315° siedende und in einem Kältegemisch von Schnee und Kochsalz nicht erstarrende Flüssigkeit erweist, während der Fichtellit ein fester Kohlenwasserstoff mit dem Schmp. 46° und dem Sdp. 355° ist, sind diese beiden Kohlenwasserstoffe augenscheinlich zwei Isomere und unterscheiden sich unter einander wahrscheinlich durch verschiedene Stellungen der Seitenketten in dem Phenanthrenring. Die Frage über die Konstitution des Fichtellits bleibt folglich noch offen.

St. Petersburg, 20. April/3. Mai 1909. Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 780 [1889].