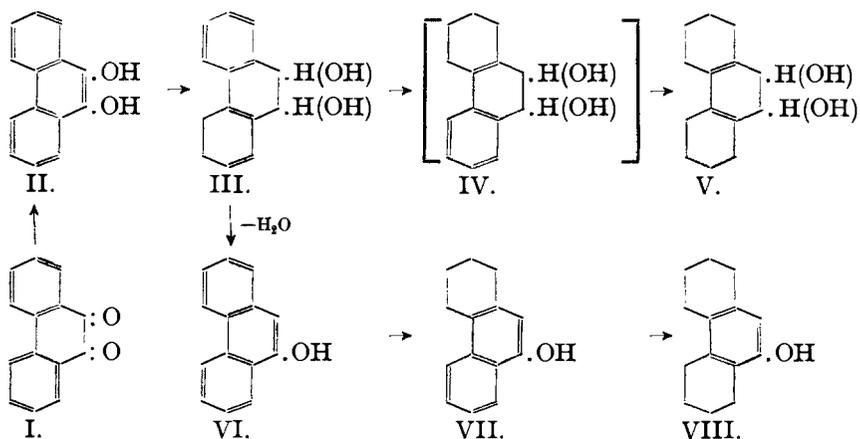


165. Julius v. Braun und Otto Bayer:
Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickel-
salzen, X.: Acenaphthenchinon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. März 1926.)

Die katalytische Hydrierung des Phenanthrenchinons (I) nimmt, wie Skitas und unsere vor kurzem veröffentlichten Versuche¹⁾ zeigen, einen verschiedenen Verlauf, je nachdem man bei Gegenwart von Platin, unter geringem Wasserstoff-Druck und bei wenig erhöhter Temperatur, oder auch bei Gegenwart von Nickel, unter 30–40 Atm. Druck und im Temperatur-Intervall von 150–250° arbeitet. Da die erste bei den Skitaschen Versuchen faßbare Reduktionsstufe das Dioxy-dihydro-phenanthren (III), das erste bei unseren Arbeitsbedingungen greifbare Produkt das Phenanthrenhydrochinon (II) ist, und als weitere Produkte bei uns das 9-Phenanthrol, dessen Tetra- und Oktahydroderivat, bei Skita dagegen das 9.10-Dioxy-dekahydro-phenanthren auftreten, so glauben wir, daß das folgende Schema den Verlauf der Hydrierung in beiden Fällen richtig wiedergibt:

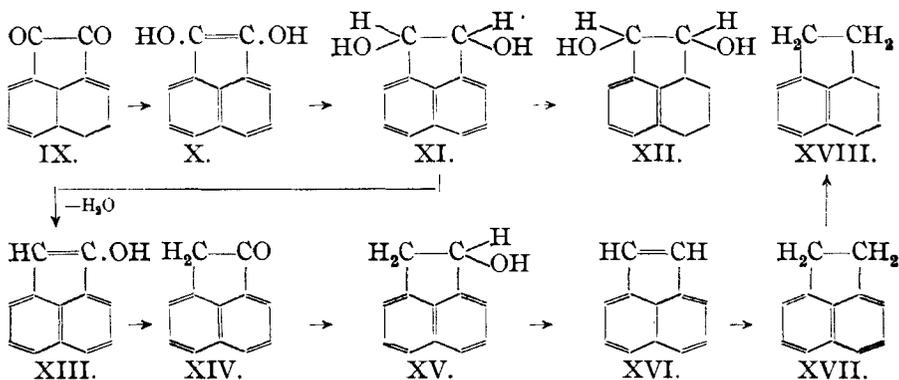


Die Gabelung scheint demnach bei III einzusetzen, das unter den extremen Druck- und Temperatur-Bedingungen Wasser verliert, so daß die Reaktion in die zu VI, VII und VIII führende Bahn gelenkt wird.

Dem Phenanthrenchinon steht als *o*-Chinon konstitutiv bis zum gewissen Grade nahe das Acenaphthenchinon (IX), bei dessen Hydrierung Skita das Auftreten einer Reihe von Stoffen beobachtet hat, die zum Teil noch der Aufklärung harren. Am nächsten unter ihnen scheint dem Ausgangs-Chinon das Dioxy-tetrahydro-acenaphthen (XII) zu stehen, das sich wohl über die – von Skita noch nicht gefaßten – zu II und III analogen Zwischenglieder X und XI bildet, und wir hielten es daher für wahrscheinlich, daß bei Anwendung unserer Arbeitsbedingungen auch in der Acenaphthenchinon-Reihe sich das Wasser-Abspaltungsprodukt von XI, das vermutlich leicht in Acenaphthenon (XIV) übergehende Oxy-acenaphthen (XIII), würde fassen lassen. Mit dieser Erwartung stimmten

¹⁾ B. 58, 2667 und 2685 [1925].

unsere Versuche voll und ganz, und es zeigte sich, daß die katalytische Druck-Hydrierung von Acenaphthenchinon bei Gegenwart von Nickel einen besonders einfachen Weg darstellt, um zum bisher recht schwer zugänglichen Acenaphthenon zu gelangen. Bei dessen weiterer Wasserstoff-Aufnahme war mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß es sich zunächst in den voraussichtlich sehr unbeständigen, leicht Wasser abspaltenden und bis jetzt noch nicht gefaßten Alkohol XV und weiterhin über XVI und XVII in Tetrahydro-acenaphthen (XVIII) verwandeln würde:



Auch mit dieser Erwartung stimmten unsere Versuche. Wenn man dem Acenaphthenchinon etwas über 6H oder dem Acenaphthenon etwas über 2H zuführt, so erhält man ein sauerstoff-armes Gemisch von Stoffen, das im wesentlichen die Verbindungen XVI bis XVIII enthält, in dem es uns aber bei sorgfältiger Aufarbeitung gelang, neben Acenaphthenon auch das bis jetzt vergeblich gesuchte Acenaphthenol, wenn auch in kleiner Menge, zu fassen. Die Druck-Hydrierung des Acenaphthenchinons scheint damit im wesentlichen aufgeklärt zu sein, und man kann mit um so größerem Interesse der Aufklärung der verschiedenen, sich bei dem Skitaschen Verfahren neben XII bildenden Produkte entgegensehen.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Hydrierung zu verwendende Acenaphthenchinon, das bekanntlich nach Graebe und Gfeller²⁾ aus Acenaphthen durch Oxydation gewonnen wird, darf nicht nach der Vorschrift dieser Autoren über die Bisulfitverbindung gereinigt werden, da die Spuren Schwefelverbindungen, die beim Chinon verbleiben, die Wasserstoff-Aufnahme fast völlig verhindern. Man entfernt vielmehr die Naphthalsäure durch zweimaliges Ausziehen mit warmer Sodalösung und reinigt das Rohprodukt durch Lösen in der 15- bis 20-fachen Menge siedenden Tetralins (wobei schwarze, unlösliche Bestandteile zurückbleiben) und langsames Erkalten der Lösung. Die Aufnahme von Wasserstoff, die wir in Gegenwart der etwa 4-fachen Menge Dekalin durchführten, findet, soweit es sich um die ersten 4 Atome H handelt, verhältnismäßig sehr leicht statt: sie erfolgt schon unterhalb von 180° (bei einem unserer Versuche bewerkstelligten wir sie sogar bereits wenig oberhalb 120°)

²⁾ A. 276, 1 [1893].

und ist bei 50 g Chinon in 5–6 Min. beendet. Der rotbraune Autoklaven-Inhalt wird mit Äther verdünnt, die Lösung vom Nickel und kleinen Mengen (15–20%) unveränderten Chinons filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand, wie wir nach einer Reihe wenig ergebnisreicher Krystallisationsversuche fanden, nicht durch Krystallisation, sondern durch Destillation im Vakuum verarbeitet. Man erhält unter 14 mm erst das als Lösungsmittel angewandte Dekalin, bei 100–160° eine Fraktion, die im wesentlichen aus Acenaphthen und Tetrahydro-acenaphthen besteht und etwa 20% des Ausgangsmaterials beträgt, bei 160–190° eine etwa 40% betragende, in der Vorlage sofort erstarrende Fraktion und einen unbedeutenden glasigen Rückstand.

Die Fraktion 160–190° besteht aus fast reinem Acenaphthenon (XIV), das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther analyserein vom Schmp. 120° gewonnen und z. B. durch sein bei 175° schmelzendes Oxim und sein bei 90° schmelzendes Phenyl-hydrizon identifiziert wurde. Wir möchten bei dieser Gelegenheit bemerken, daß es uns nicht möglich war, dieses Hydrizon, ähnlich den Derivaten monocyclischer Ketone, wie Cyclopentanon und Cyclohexanon, mit verd. Schwefelsäure in ein Indol-Derivat zu verwandeln, und weiterhin möchten wir noch hinzufügen, daß das Acenaphthenon im Gegensatz z. B. zum Acetophenon, Hydrindon usw. sich in alkalischer Lösung mit Isatin nicht zum Chinolin-Derivat kondensiert, sondern lediglich eine Selbstkondensation zum Biacenaphthylidenon³⁾ erleidet.

Hat das Acenaphthenchinon unterhalb 200° 4 Atome H aufgenommen, so findet eine weitere Aufnahme, wie wir an mehreren Versuchen feststellen konnten, erst um 240° statt. Führt man im ganzen 6H zu, so ist der Autoklaven-Inhalt flüssig, löst sich leicht in Äther, und die rote, vom Nickel filtrierte Lösung läßt sich nach dem Entfernen des Äthers wieder am besten durch Vakuum-Destillation aufarbeiten. Nachdem das Dekalin abdestilliert ist, erhält man mit etwas mehr als 50% Ausbeute eine teilweise erstarrende Fraktion 100–150° (14 mm), aus der sich durch Ausfrieren durch Acenaphthylen (XVI) gelblich gefärbtes Acenaphthen (XVII) isolieren läßt, während der flüssige Teil sich im wesentlichen als Tetrahydro-acenaphthen erweist.

Über 150° folgt, einen kleinen glasigen Rückstand hinterlassend, bis 200° in 25% Ausbeute eine schnell fest werdende Fraktion, die im wesentlichen aus Acenaphthen, Acenaphthenon und etwas Acenaphthenol besteht. Man löst in etwa der vierfachen Menge Benzol, setzt die zwanzigfache Menge Petroläther zu und behält so den Kohlenwasserstoff in Lösung, während Keton und Alkohol ausgefällt werden. Das Gemisch der beiden schmilzt bei etwa 100° und gestattet, durch öfters wiederholte Krystallisation aus Benzol das Acenaphthenol — wenn auch in geringer Menge — rein zu fassen. Es ist in Benzol schwerer löslich als das Keton und schmilzt höher, nämlich bei 146°.

0.1660 g Sbst.: 0.5144 g CO₂, 0.0927 g H₂O.

C₁₂H₁₀O. Ber. C 84.58, H 5.95. Gef. C 84.48, H 6.25.

Das Acenaphthenol, das sich auch schwer in Äther, leicht in heißem Alkohol löst, ist farblos und gibt mit konz. Schwefelsäure eine prachtvolle grüne Halochromie-Farberscheinung. Mit Phenylisocyanat vereinigt es sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 70° zu einem erst öligen, beim Zerreiben

³⁾ vergl. Graebe und Jequier, A. 290, 195 [1896].

mit Petroläther fest werdenden Phenyl-urethan vom Schmp. 137° (Mischprobe mit dem Alkohol 105—115°). Beim Erwärmen mit Kaliumbisulfat auf den Schmelzpunkt tritt intensive Gelbfärbung unter Wasser-Abspaltung ein; leider stand uns aber nicht genug Material zur Verfügung, um den hier zweifellos stattfindenden Bildungsprozeß des Acenaphthylens quantitativ zu verfolgen.

Läßt man zu Acenaphthenon Wasserstoff hinzutreten — auch hier ist eine um 230° liegende Temperatur erforderlich —, so ist es ungemein schwer, die Aufnahme auf 2 Atome zu beschränken. Bei mehreren Versuchen, bei denen 2,5—3 Atome aufgenommen worden waren, ergab sich ungefähr dasselbe Bild, wie das oben beschriebene, nur daß die im Vakuum bei 100—150° siedende Kohlenwasserstoff-Fraktion bei weitem überwog.

156. Franz Fischer und Hans Tropsch: Über einige Eigenschaften der aus Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck hergestellten synthetischen Erdöl-Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 23. März 1926.)

In zwei voraufgegangenen Mitteilungen¹⁾ haben wir die synthetische Herstellung von Erdöl-Kohlenwasserstoffen durch katalytische Reduktion und Hydrierung des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem Druck beschrieben. Die Bildung von Methan wird dabei mit Absicht vermieden; die übrigen, je nach den gewählten Bedingungen bevorzugt auftretenden Stoffe sind das Gasol²⁾ (Äthan, Propan und ein Teil des Butans), das Benzin, das Petroleum und schließlich das feste Paraffin.

Gasol.

Die nur durch Druck zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe des Reaktionsgases haben wir durch die Kondensations-Analyse nachgewiesen und ihrer Menge nach bestimmt. Es konnten Äthan, Propan und Butan festgestellt werden. Die entsprechenden Olefine Äthylen, Propylen und Butylen waren nur in ganz untergeordneten Mengen vorhanden.

Benzin.

Das Benzin haben wir aus dem in einer Versuchsanlage erhaltenen Reaktionsgas durch Adsorption mittels aktiver Kohle herausgenommen und dann daraus durch Wasserdampf ausgetrieben. Das so gewonnene Rohprodukt war wasserhell und lichtbeständig, besaß angenehmen Geruch und wies auch nach monatelangem Aufbewahren keine Gelbfärbung oder Verharzung auf.

$D_4^{15} = 0.6718$, oberer Heizwert 11360 cal/g, Selbstentzündungspunkt in Sauerstoff 335°.

¹⁾ B. 59, 830, 832 [1926].

²⁾ Die Bezeichnung „Gasol“ entnehmen wir dem Handbuch Engler-Höfer, Das Erdöl, Band IV, S. 291. Sie wurde für die durch Druck zu verflüssigenden Anteile des Erdgases, also für Äthan, Propan und Butan, anscheinend erstmalig in Amerika, und zwar im Jahre 1912, gebraucht.