

1,3-Diphenyl-cyclohexanon-(5).

Das 1,3-Diphenyl-cyclohexanol-(5) ließ sich in das entsprechende Keton sowohl durch Oxydation nach Knoevenagel¹³⁾ (Kochen mit Chromsäure-Gemisch auf dem Wasserbade), als auch nach Wallach (Oxydation mit Chromsäure-anhydrid in Essigsäure) überführen. In beiden Fällen extrahierte Äther ein Produkt, das in Nadelchen (Schmp. 139—140°) kristallisierte. Ausbeute: 70% der Theorie.

$C_{18}H_{18}O$. Ber. C 86.4, H 7.2. Gef. C 86.1, H 7.26.

Oxim: Ein Gemisch von 1 g Diphenyl-cyclohexanon, 1 g salzsaurem Hydroxylamin, 50 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Oxim schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 201°.

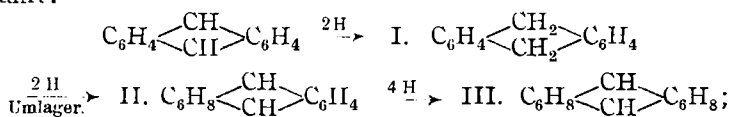
$C_{18}H_{19}ON$. Ber. C 81.5, H 7.17. Gef. C 81.52, H 7.38.

102. G. Schroeter, Hans Müller¹⁾ und Joseph Y. S. Huang²⁾: Über die Hydrierung des Phenanthrens (II. Mitteil.³⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Januar 1929.)

In den Berichten über unsere Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung des Phenanthrens und Anthracens ist eine Lücke geblieben, deren Ausfüllung von theoretischer Wichtigkeit war. Es wurde schon nachgewiesen, daß die Wasserstoff-Aufnahme beim Anthracen schnell nur in 3 Phasen über *meso*-Dihydro-anthracen (I) und Tetracen (II) zum stabilen Okthracen (III) führt:



beim Phenanthren war es dagegen nur gelungen, das Tetanthren auf dem Wege zum stabilen Oktanthren zu fassen, nicht aber ein dem *meso*-Dihydro-anthracen (I) entsprechendes *meso*-Dihydro-phenanthren. Im Schrifttum, in den Lehr- und Handbüchern findet man zwar ein „*meso*-Dihydro-phenanthren“, Schmp. 95°, als einen pikrat-bildenden Körper verzeichnet, und zahlreiche neuere und ältere Abhandlungen nehmen diesen Körper als sicherstehendes chemisches Individuum an; v. Auwers und Kraut⁴⁾ haben dieses „*meso*-Dihydro-phenanthren“ noch kürzlich als „leicht zugänglich“ bezeichnet, dessen refraktometrische Konstanten bestimmt und auf diesen Konstanten kritische Struktur-Betrachtungen aufgebaut. Nach unseren Feststellungen aber ist dieses „*meso*-Dihydro-phenanthren“, Schmp. 95°, Pikrat, Schmp. 137°, kein chemisches Individuum, sondern mit etwas Tetanthren verunreinigtes Phenanthren und daher aus der Literatur zu streichen. Das wahre *meso*-Dihydro-phenanthren ist daher bislang unbekannt geblieben, aber es entsteht, wie wir fanden, bei partieller

¹³⁾ A. 250, 325 [1889].

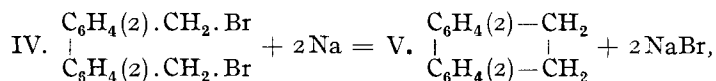
¹⁾ Inaug.-Dissertat. Berlin 1927.

³⁾ I. Mittlg.: Diese B. 57, 2028 [1924].

²⁾ Inaug.-Dissertat. Berlin 1929.

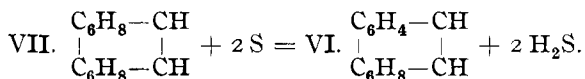
⁴⁾ A. 443, 184 [1925].

Hydrierung des Phenanthrens neben Tetanthren bzw. Tetanthren und Oktanthren. Tetanthren läßt sich aus diesen Gemischen leicht abtrennen, weil es das einzige pikrat-bildende Hydro-phenanthren ist, während für die Trennung des *meso*-Dihydro-phenanthrens und Oktanthrens, die bei fast gleicher Temperatur (Sdp.₁₅ 169°) sieden und keine Pikrate bilden, deren Sulfonsäuren heranzuziehen sind: Oktanthren bildet, wie schon mitgeteilt (l. c., S. 2030) eine in Schwefelsäure ziemlich schwer lösliche Monosulfonsäure, das wahre *meso*-Dihydro-phenanthren (V), welches noch zwei selbständige Benzolkerne enthält, ebenso leicht in Schwefelsäure leicht lösliche Disulfonsäuren, durch deren Hydrolyse das reine *meso*-Dihydro-phenanthren als krystallinische, bei 34.5–35° schmelzende, kein Pikrat bildende Substanz erhalten wird. — War schon die leichte Bildung dieser Disulfonsäuren und die mangelnde Pikrat-Bildung eine starke Stütze für die Annahme, daß echtes *meso*-Dihydro-phenanthren, also ein Derivat des Diphenyls, vorlag, so war es doch angesichts des oben erwähnten, in der Literatur verankerten, experimentellen Irrtums nötig, die Struktur durch Synthese zu beweisen: Aus ω, ω' -Dibrom-*o, o'*-ditolyl (IV) mit Natrium⁵⁾ stellten wir das *meso*-Dihydro-phenanthren (V) dar, isolierten es durch Fraktionieren und Krystallisieren und fanden es identisch mit dem aus Phenanthren erhaltenen, bei 34.5–35° schmelzenden *meso*-Dihydro-phenanthren:



womit der Strukturbeweis zweifellos erbracht ist.

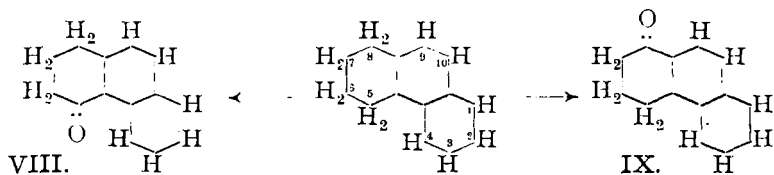
Auch für das Tetanthren (VI) hatten wir in der ersten Mitteilung (l. c.) die Struktur als 5.6.7.8-Tetrahydro-phenanthren nicht absolut schlüssig gemacht, sondern nur 1) aus der starken Neigung zur Pikrat-Bildung, die diesen Körper als ein Analogon der 1.2-Dialkyl-naphthaline erscheinen läßt, sowie 2) daraus, daß das Tetanthren auch durch partielle Dehydrierung des Oktanthrens (VII) entsteht, dessen Struktur bewiesen war, die Strukturformel geschlossen:



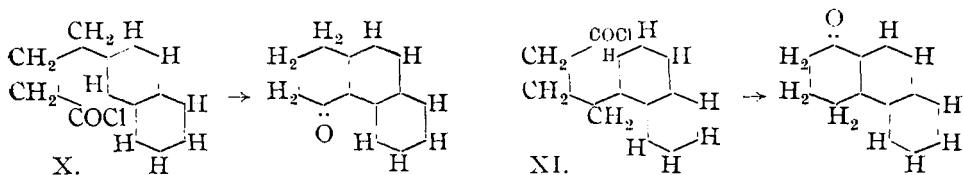
Wir haben nun auch hier den Strukturbeweis durch Synthese geführt, vorher jedoch noch die Umsetzungen dieses Tetanthrens näher untersucht. Hier hatte das Verhalten gegen Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Übermangansäure vorwiegend Interesse. Denn das strukturähnliche, aus Anthracen gewonnene Tethracen hatte, wie in unserer 1. Abhandlung¹⁾, Über

⁵⁾ Den Ansatz zu dieser Synthese haben schon vor längerer Zeit Kenner und Turner, Journ. chem. Soc. London **99**, 2108 [1911], gemacht. Da diese Forscher jedoch das „*meso*-Dihydro-phenanthren“, welches zuerst J. Schmidt und Metzger (B. **40**, 4240 [1907]) fälschlich als solches beschrieben haben, erwarteten, haben sie nach undurchgeführt gebliebenen Versuchen zur Isolierung des Pikrats dieses vermeintlichen Dihydro-phenanthrens die erhaltenen Produkte nicht gereinigt und isoliert, sondern sich mit der Feststellung begnügt, daß das rohe Reaktionsprodukt bei der Oxydation mit Chromsäure etwas Phenanthrenchinon ergab, eine Feststellung, die Rückschlüsse auf die Struktur der entstandenen Produkte nur mit viel Vorbehalt erlaubte.

Hydrierung des Anthracens“ mitgeteilt ist⁶⁾, mit Chromsäure statt des erwarteten α -Ketons ein Chinon, das Tetracenchinon, ergeben; verhält sich Tetanthren ähnlich, giebt es ein dem Phenanthrenchinon entsprechendes Tetanthrenchinon? Der Versuch zeigte, daß die Oxydation des Tetanthrens nicht zum Chinon führt, sondern, daß Tetanthren wie Tetralin und seine Abkömmlinge zu α -Ketonen oxydiert wird: mit Chromsäure erhält man 5-Tetanthrenon, Schmp. 69°, neben etwas Phenanthren, mit Permanganat in Aceton entstehen nebeneinander 5- und 8-Tetanthrenon, Schmp. 69° bzw. 96° (VIII und IX):



Der Beweis für die Struktur dieser α -Ketone aus Tetanthren wurde, wie gesagt, durch Synthese erbracht: 5-Tetanthrenon entsteht aus dem Chlorid der 2-Naphthalin-buttersäure (X), 8-Tetanthrenon ebenso aus dem Chlorid der 1-Naphthalin-buttersäure (XI) durch gelindes Erwärmen dieser Säurechloride ohne Kondensationsmittel:



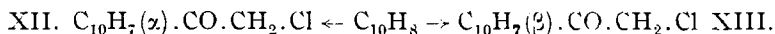
Über die spontane Ring-Kondensation solcher Aryl-buttersäurechloride haben wir schon bei den *ar*-Tetraaryl-buttersäurechloriden Beobachtungen gemacht und mitgeteilt (l. c., S. 2017, 2029); bei den Naphthyl-buttersäurechloriden vollziehen sie sich mindestens ebenso leicht, es ist aber hervorzuheben, daß 2-Tetralin-buttersäurechlorid (l. c.) dabei die beiden möglichen Ortho-Kondensationen erleidet, 1-Okthracenon und 4-Oktanthrenon nebeneinander liefert, 2-Naphthalin-buttersäurechlorid (X) dagegen, wegen der bekannten ausgezeichneten Neigung, welche α -ständige H-Atome des Naphthalins zur Ortho-Kondensation zeigen, nur eines, nämlich eben das 5-Tetanthrenon ergibt und kein 8-Tetracenon, das man vielleicht hätte erwarten können⁷⁾.

Die für diese Synthesen benötigten, bisher unbekanntenen Naphthalin- γ -buttersäuren wurden folgenderart erhalten: Naphthalin und Chlor-acetyl-

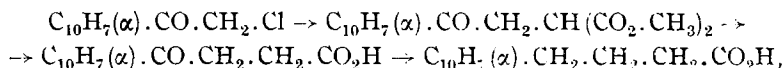
⁶⁾ B. 57, 2010 (1924).

⁷⁾ Da die Aryl-buttersäurechloride aus den Säuren mit PCl_5 hergestellt wurden, lag der Verdacht nahe, daß die spontane Ring-Kondensation durch anhaftende Phosphorchloride hervorgerufen würde. Aber wir haben in manchen Fällen, z. B. bei 1-Methoxytetralin-4-buttersäurechlorid, die Chloride in wohlkristallisiertem, phosphor-freiem Zustande erhalten und auch hier die spontane Ring-Kondensation, im obigen Falle zu 9-Methoxy-1-oktanthrenon, festgestellt. Es müssen also stereochemische Verhältnisse sein, die bei diesen Substanzen die Ringbildung begünstigen.

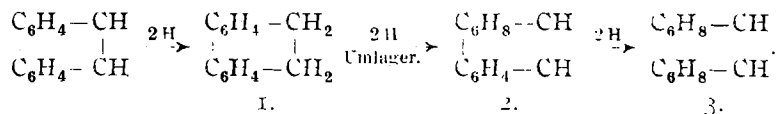
chlorid mit etwas P_2O_5 erhitzt, ergaben ein Gemisch von 84% α - und 16% β -Naphthacylchlorid (XII und XIII), ein zunächst nicht erstarrendes Öl, dessen Zusammensetzung durch Abbau zu α - und β -Naphthoesäure mittels Natriumhypochlorits und Trennung der Säuren durch die Calciumsalze ermittelt wurde. Weiterhin ergab eine Probe dieses Öls ein Gemisch der Pikrate von α - und β -Naphthacylchlorid, die sich trennen und in die kristallinen Naphthacylchloride, α -: Schmp. 41° und β -: Schmp. 68° , überführen ließen; beim Impfen mit einem α -Kristall erstarnte das ursprüngliche Ölgemisch, und die Hauptmenge des α -Naphthacylchlorids ließ sich abnutschen, der Rest wurde mittels der Pikrate getrennt.



Mit Na-Malonester liefern die Naphthacylchloride die Naphthacylmalonester, durch Verseifung und CO_2 -Spaltung der letzteren wurden α - und β -Naphthoyl- β -propionsäure und aus diesen durch Zink und Salzsäure schließlich α - und β -Naphthalin- γ -buttersäure gewonnen, z. B.:



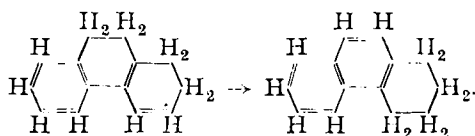
aus denen die Chloride hergestellt und behufs Kondensation zu den cyclischen Ketonen erwärmt oder in Vakuum destilliert wurden. — Durch diese Umwandlungen und Synthesen ist also nicht nur der Molekülbau der beiden Tetanthrenone, sondern auch der des Tetanthrens selber, aus dem die Tetanthrenone durch Oxydation entstehen, scharf bewiesen, ebenso wie bei dem *meso*-Dihydro-phenanthren und Oktanthren. Auch ist bewiesen, daß die katalytische Reduktion des Phenanthrens, völlig analog der des Anthracens, sich in nur 3 Phasen (1, 2, 3) abspielt.



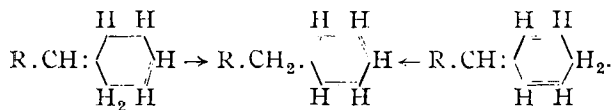
Bemerkenswert ist auch wieder der Übergang der Phase 1 in die Phase 2, die unter Wanderung von 2 H-Atomen vom mittleren zu einem der äußeren Ringe des Phenanthrens stattfindet; dies ist nicht nur bei der katalytischen, sondern auch bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol der Fall, denn auch hier konnten wir bei unvollkommener Hydrierung neben Tetanthren das wahre *meso*-Dihydro-phenanthren durch Bildung der Disulfonsäuren des letzteren und deren Hydrolyse nachweisen, während das daneben erhaltene sog. „*meso*-Dihydro-phenanthren“ früherer Autoren (s. oben) durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in Phenanthren und Tetanthren zerlegbar war.

Eine Erklärung für jene Wasserstoff-Wanderung vom *meso*-Ring zum äußeren Ring, sowie dafür, daß von den zahlreichen, theoretisch möglichen Di-, Tetra- und Oktahydro-anthracenen und -phenanthrenen nur je 3 bei der Hydrierung des Anthracens und Phenanthrens festgehalten werden können, sehen wir in folgenden Betrachtungen: Die *meso*-C-Atome in den aromatischen Drillingsringen sind dem Angriff des aktiven Wasserstoffs, wie dem fast aller anderen Reagenzien, zunächst ausgesetzt, daher

die primäre Bildung der *meso*-Dihydro-Produkte. Andererseits aber sind allgemein in dihydrierten aromatischen Ringen (carbocyclischen sowie heterocyclischen), wie bekannt, 2 H-Atome in relativ labilem Bindungszustande; wird nun bei der weiteren Hydrierung dieser *meso*-Dihydro-Derivate ein zweiter Ring in Angriff genommen, was bei Anthracen und Phenanthren deshalb in zweiter Phase eintreten muß, weil die 4 quartären „Zwillings“-C-Atome zunächst gewissermaßen blockiert, also nicht additionsfähig sind, bildet sich also aus z. B. *meso*-Dihydro-phenanthren das 9,10,1,2-Tetrahydro-Derivat, so ist in zwei Ringen die oben angedeutete „Dihydro-Spannung“ vorhanden, deren Ausgleichungsbestreben die Wanderung der *meso*-H-Atome zum dihydrierten äußeren Ringe zur Folge hat, es bildet sich die Tetrahydro-Stufe, welche den Naphthalinring enthält:



Als Seitenstück zu diesem Vorgang kann die bekannte Umlagerung von Alkyliden-dihydrobenzolen in Alkyl-benzole betrachtet werden:



Der weiter mit mindestens gleicher Geschwindigkeit erfolgende Übergang der Tetrahydro-Stufen in die Oktahydro-Stufen dürfte wohl in ähnlicher Weise wie die beiden ersten Stufen aufzufassen sein; es gelingt aber nicht, die Hexahydro-Stufe bei Anthracen oder Phenanthren zu isolieren, ebenso wenig wie bei der katalytischen Hydrierung des Naphthalins ein Dihydronaphthalin gefaßt werden kann, weil dieses mit großer Beschleunigung tetrahydriert wird.

Daß die jetzt klar liegenden einfachen Vorgänge bei der Hydrierung von Anthracen und Phenanthren trotz zahlreicher Arbeiten auf diesem Gebiete nicht schon früher erkannt worden sind, liegt außer an der neuerlichen Verbesserung der Reduktionsmethoden hauptsächlich daran, daß man den Elementaranalysen der einzelnen Hydrierungsprodukte, die von den früheren Bearbeitern dieses Gebietes erhalten wurden, zu viel Gewicht beimaß, ohne zu beachten, daß Gemische von höheren und niederen Stufen dieselben Zahlen liefern können, wie die reinen Zwischenstufen der Hydrierung.

Beschreibung der Versuche.

1) *meso*-Dihydro-phenanthren.

a) Aus Phenanthren durch katalytische Reduktion: Über die Vorbereitung des technischen Phenanthrens haben wir den Bemerkungen der ersten Mitteilung nur wenig hinzuzufügen; es ist wesentlich, Fluoren, das sich noch bis zu 10% im gereinigten technischen Phenanthren vorfindet, durch Fraktionieren im Vakuum zu entfernen und das so vorgereinigte Produkt so lange mit Natrium zu behandeln, bis eine Probe keine Schwefel-

Reaktion mehr zeigt. Letztere rührt von beigemengtem Diphenylensulfid, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{S}$ her, dessen Vorhandensein aus dem Nachweis von Na_2S im Natrium-Schlamm und von Diphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, im Vorlauf des mit Natrium gereinigten Phenanthrens geschlossen werden muß; die Menge des Diphenylensulfids beträgt rd. 1.2%.

89 g in dieser Weise entgiftetes Phenanthren wurden in einem aus 96 g Naphthalin und 3 g Katalysator-Pulver erhaltenen Tetralin-Katalysator-Gemisch gelöst und die Hydrierung unter 20 Atm. H_2 -Druck bei 150—180° bewirkt; nach 25 Min. waren 15.7 l Wasserstoff (auf 0° und 760 mm ber.) aufgenommen, also rd. 1.4 Mol. H_2 . Die Hydrierung wurde an diesem Punkt abgebrochen und das Gemisch nach Abfiltrieren des Katalysators im Vakuum fraktioniert; unter 13 mm Druck destillierten bei 170—180° 86 g Öl, die mit einer Lösung von 86 g Pikrinsäure in 240 ccm Alkohol vermischt wurden. Beim Erkalten schieden sich 119 g Tetanthren-Pikrat, Schmp. 103—107°, ab, deren Verarbeitung auf Tetanthren weiter unten beschrieben ist. Die Mutterlaugen vom Tetanthren-Pikrat enthielten außer freier Pikrinsäure nur noch *meso*-Dihydro-phenanthren und Oktanthren, ein unter 11 mm Druck bei 167—170° siedendes Öl, das sich wegen des fast gleichen Siedepunktes der beiden Komponenten und des tiefen Schmelzpunktes durch Fraktionieren nicht zerlegen läßt; Ausbeute 31 g. Zur Trennung in die Bestandteile wurde das Öl der Sulfurierung unterworfen:

18 g Öl wurden mit 60 g konz. Schwefelsäure vermischt, auf dem Wasserbade 50 Min. bis auf 80° erwärmt und die klare Lösung nach Abkühlen mit dem gleichen Gewicht Eis versetzt. Nach längerem Stehen waren 5 g Oktanthren-sulfonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{17} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, auskristallisiert, die als solche durch Überführung in ihr Na-Salz und das bei 131° schmelzende Chlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{17} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, charakterisiert wurde. Die Mutterlauge wurde mit Wasser auf 600 ccm verdünnt und mit heißer 15-proz. Baryt-Lösung neutralisiert; es fällt mit dem Bariumsulfat ein schwer lösliches Salz einer *meso*-Dihydro-phenanthren-disulfonsäure aus, von dem durch Eindampfen der Mutterlauge und Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Wasser noch weitere Mengen erhalten wurden. Die schwer löslichen Salze wurden nach Ermittlung des Bariumsulfat- und Gesamtbarium-Gehaltes mit der zur Zerlegung des Ba-Salzes ausreichenden Menge Schwefelsäure digeriert und die abgeseugte Lösung der freien *meso*-Dihydro-phenanthren-disulfonsäure mit gesättigter Kochsalz-Lösung als Natrium-Salz ausgesalzen; Ausbeute 15.2 g Na-Salz $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{SO}_3\text{Na})_2$. In der Mutterlauge von dem schwer löslichen Ba-Salz befinden sich stellungsisomere, leicht lösliche Salze der *meso*-Dihydro-phenanthren-disulfonsäure, die durch Umsetzung mit Soda gleichfalls in Na-Salze umgewandelt wurden; Ausbeute 9.6 g. Die isomeren Na-Salze wurden durch mehrstündiges Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in die Chloride verwandelt: aus dem schwer löslichen Salz wurden so 14 g eines Disulfochlorids gewonnen, das nach Umkrystallisieren aus Benzol (1:18) den Schmp. 263° unt. Zers. zeigte.

0.2024 g Sbst.: 0.1540 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$. Ber. Cl 18.80. Gef. Cl 18.62.

Aus dem leicht löslichen Salz wurde ein Disulfochlorid, Schmp. 184—185° (aus Essigester 1:9 umkrystallisiert), erhalten.

0.1516 g Sbst.: 0.1146 g AgCl.

$C_{14}H_{10}S_2O_4Cl_2$. Ber. Cl 18.80. Gef. Cl 18.70.

Aus den gereinigten Sulfochloriden wurden durch Verseifen wieder die reinen Na-Salze der Dihydro-phenanthren-disulfonsäuren hergestellt und diese durch 3-stdg. Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 200° hydrolysiert, das entstandene *meso*-Dihydro-phenanthren nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Es siedet unter 15 mm Druck bei 168—169° und schmilzt nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol (farblose, glänzende Nadeln) bei 34.5—35°.

0.1802 g Sbst.: 0.6143 g CO_2 , 0.1092 g H_2O .

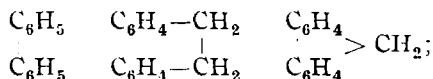
$C_{14}H_{12}$. Ber. C 93.28, H 6.72. Gef. C 93.00, H 6.78.

meso-Dihydro-phenanthren gibt in alkohol. Lösung kein Pikrat, sondern es krystallisieren aus dem Alkohol Mischkrystalle der Komponenten, Schmp. 60—103°. Das *meso*-Dihydro-phenanthren läßt sich im geschmolzenen Zustande leicht unterkühlen, sodaß Dichte und Refraktion unterhalb des Schmelzpunktes bestimmt werden konnten.

$d_4^{14} = 1.0953$, $d_4^{20} = 1.0757$. Refraktion und Dispersion wurden bei 14.7° bestimmt, da die Wasserstoff-Linien bei 40° zu nahe bei einander liegen:

	M_α	M_D	M_β	M_γ
gef.	59.360	59.979	61.369	62.941
ber. f. $C_{14}H_{12}$	57.004	57.448	58.552	59.342
	$\frac{E\Sigma_\alpha}{+ 1.308}$	$\frac{E\Sigma_D}{+ 1.405}$	$\frac{E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)}{- 53\%}$	$\frac{E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)}{+ 53\%}$

Diphenyl, $E\Sigma$ Refr. + 1, $E\Sigma$ Disp. + 45%, zeigt niedrigere, Fluoren, $E\Sigma$ Refr. + 1.7, $E\Sigma$ Disp. + 75%, dagegen höhere Exaltationen als *meso*-Dihydro-phenanthren:



es kommen also die Ringspannungs-Verhältnisse in den Systemen refraktometrisch zur Geltung, die bei Fluoren am stärksten sind, wie auch in der Beweglichkeit der H-Atome in der CH_2 -Gruppe des Fluorens zum Ausdruck kommt.

b) Aus Phenanthren mit Natrium und Amylalkohol: 20 g Phenanthren (technisch rein, Meiderich), in 150 ccm wasser-freiem, siedendem Amylalkohol gelöst, wurden innerhalb 3 Stdn. unter Rühren mit 8 g Natrium und nach dessen Auflösung und nach Erkalten der Lösung mit 1 l Wasser versetzt, die Amylalkohol-Schicht abgetrennt und auf 50 ccm eingeeengt. Beim Abkühlen schieden sich 2.5 g Krystalle ab, die bei 50—70° schmolzen; durch 4-maliges fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol (bei dem intermediär auch eine Fraktion vom Schmp. 94° erhalten wurde) ergab sich aus diesen Krystallen rd. 1 g reines Phenanthren, Schmp. 99—102°, Pikrat Schmp. 142—143°; aus den Mutterlaugen wurde durch Reinigen über das Pikrat, Schmp. 109—110°, reines Tetanthren, Schmp. 33—34°, gewonnen. Die amyalkoholische Mutterlauge wurde völlig eingeeengt, der Rückstand

in 80 ccm Alkohol mit 20 g Pikrinsäure versetzt und das sich ausscheidende Gemisch von Pikrinsäure und Tetanthren-Pikrat abgetrennt und auf Tetanthren verarbeitet (s. w. u.). Aus der Pikrat-Mutterlauge wurden nach Entfernung der Pikrinsäure 12 g Öl erhalten. Dieses Öl wurde mit 40 g konz. Schwefelsäure sulfuriert, wobei teilweise Verharzung eintrat; beim Verdünnen mit 30 g Eis trat auch bei längerem Stehen keine Ausscheidung von Oktanthren-sulfonsäure ein, Oktanthren war also in dem Öl nicht vorhanden. Nach weiterem Verdünnen der sauren Lösung und Erwärmen schied sich zunächst die verharzten Anteile ab, aus dem Filtrat wurde mit gesättigter Kochsalz-Lösung (s. oben) der schwer lösliche Teil der *meso*-Dihydro-phenanthren-disulfonsäuren als Na-Salz abgeschieden (8 g), mit Phosphorpentachlorid in das *meso*-Dihydro-phenanthren-disulfchlorid, Schmp. 263° unt. Zers. (s. oben), verwandelt und letzteres durch Hydrolyse, wie unter 1a, in reines *meso*-Dihydro-phenanthren, Schmp. 34.5–35°, gespalten, welches den gleichen Misch-Schmelzpunkt und das gleiche Verhalten zeigte, wie das durch katalytische Hydrierung aus Phenanthren erhaltene Produkt.

Abgesehen von Verharzungsprodukten, entstehen also aus technischem Phenanthren mit Natrium und Amylalkohol nur wahres *meso*-Dihydro-phenanthren und Tetanthren, das zum Teil mit noch unverändertem Phenanthren Mischkrystalle (früheres „*meso*-Dihydro-phenanthren“) bildet, die sich aber durch fraktioniertes Krystallisieren in ihre Bestandteile zerlegen lassen; Oktanthren entsteht nicht.

c) Synthese des *meso*-Dihydro-phenanthrens aus ω, ω' -Dibrom-*o, o'*-ditolyl: 25 g ω, ω' -Dibrom-*o, o'*-ditolyl^{*)}, in 60 ccm Äther, wurden 3 Stdn. mit 3.5 g Natriumpulver gekocht, die Äther-Lösung dekantiert, der Rückstand mehrmals mit Äther ausgewaschen und die blaue Na-Salz-Mischung mit Alkohol und Wasser behandelt. Dabei schieden sich 1.8 g eines farblosen, amorphen Kohlenwasserstoffs aus, der nicht näher untersucht wurde; die Br⁻-Bestimmung der wäßrigen Lösung ergab 10 g Brom-

natrium, während die Theorie $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Br} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Br} \end{array} + 2\text{Na} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2 \end{array} + 2\text{NaBr} \right)$

15 g verlangt. Dementsprechend erwies sich der Äther-Extrakt noch als brom-haltig; er wurde fraktioniert und die Fraktion, Sdp.₁₉ 170–187° (8 g), nochmals mit Natrium digeriert. Das nunmehr erhaltene Öl war brom-frei, war aber nicht einheitlich, sondern enthielt *o, o'*-Ditolyl, das durch nochmaliges Fraktionieren abgetrennt wurde. Die Fraktion Sdp.₁₉ 176° (3 g) erstarrte beim Abkühlen krystallinisch, schmolz bei 28–30°, bildete nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol nadelförmige Krystallbündel, Schmp. 34.5–35°, und erwies sich durch gleichen Misch-Schmelzpunkt, gleiche Krystallform und Löslichkeit, sowie die sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem als primäres Reduktionsprodukt aus Phenanthren (s. 1a und 1b) erhaltenen *meso*-Dihydro-phenanthren.

2) Tetanthren.

Tetanthren-Pikrat, welches nach 1a und 1b (s. oben), also aus Phenanthren bei Teilreduktion mit aktivem Wasserstoff oder mit Natrium und

^{*)} Darstellung s. Journ. chem. Soc. London **99**, 2108 [1911].

Amylalkohol erhalten war, bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (1:2) rotgelbe Nadeln, Schmp. 111°.

0.0647 g brauchten eine 0.1595 g Fe entspr. Menge $TiCl_3$.

$C_{14}H_{14}$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. Mol.-Gew. 411.3, gef. 408.

Die Analysen und Umkrystallisieren des aus dem Pikrat durch Zerlegen mit verd. Ammoniak und Umkrystallisieren mit Methylalkohol erhaltenen reinen Tetanthrens, Schmp. 33–34°, Sdp.₁₁ 173°, sind größtenteils schon im Versuchs-Teil unserer ersten Mitteilung (s. I. c.) wiedergegeben.

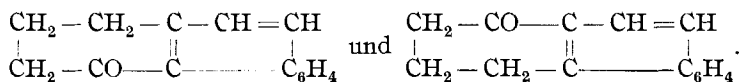
v. Auwers und Kraul⁹⁾ sagen, daß wir das Tetanthren nur als „feste, wohlkrystallisierende Substanz“ beschrieben hätten; diese Autoren haben anscheinend den Versuchsteil unserer ersten Mitteilung nicht beachtet, in dem wir den Schmp. 33–34° angeben, und haben ihrerseits ein offenbar noch unreines Tetanthren (dasselbst als „ α -Tetrahydro-phenanthren“ bezeichnet) in Händen gehabt, da sie dessen Schmp. mit 14° angeben. Dementsprechend weichen auch die übrigen, neuerdings von uns bestimmten Konstanten des Tetanthrens stark ab von den Zahlen, die v. Auwers und Kraul für den bei 14° schmelzenden Körper angeben.

Die Dichte des Tetanthrens konnte wegen der großen Krystallisations-Tendenz, die eine Unterkühlung, wie bei *meso*-Dihydro-phenanthren (s. o.), nicht zuließ, nur bei 40° bestimmt werden und ergab $d_4^{40} = 1.0601$, während v. Auwers und Kraul für ihr „ α -Tetrahydro-phenanthren“ $d_4^{24} = 1.0707$ angeben, also unter Berücksichtigung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten eine niedrigere Zahl. Refraktion und Dispersion mußten aus obigem Grunde gleichfalls bei 40° bestimmt werden:

M_x	M_D	M_β	M_γ	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha)$
gef. 59.116	59.752	61.317	62.805	+ 0.885	+ 0.991	+ 62 %	+ 68 % ¹⁰⁾
ber. f. $C_{14}H_{14} \left \begin{smallmatrix} 5 \\ 5 \end{smallmatrix} \right.$							
57.503	57.915	58.859	59.699				

Im Vergleich mit den 1,2-Dialkyl-naphthalinen, z. B. 1,2-Methyl-äthyl-naphthalin ($E\Sigma_\alpha + 1.51$, $E\Sigma_D + 1.6$, $E(\Sigma\beta-\Sigma\alpha) + 60\%$, $E(\Sigma\gamma-\Sigma\alpha) + 65\%$), sind also doch die Exaltationen des Tetanthrens ziemlich stark verändert (vergl. v. Auwers und Kraul, I. c.).

3) 5- und 8-Tetanthrenon,



a) 5-Tetanthrenon aus Tetanthren mit Chromsäure: 3.64 g Tetanthren werden in 50 ccm 92-proz. Essigsäure suspendiert und unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3.2 g Chromsäure in 20 ccm 92-proz. Essigsäure innerhalb 2 Stdn. hinzugetropft. Nach Verbrauch der Chromsäure wird die Essigsäure abdestilliert, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure aufgenommen, ausgeäthert, die Äther-Lösung mit Bicarbonat gewaschen und der Äther-Extrakt (3 g) mit einer konz. Lösung von 1.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 2 g krystallisiertem Natriumacetat nebst so viel Alkohol versetzt, daß in der Wärme Lösung entsteht, und 30 Min.

⁹⁾ A. 443, 186 [1925].

¹⁰⁾ Die Firma Zeiß, Jena (Hr. Dr. Keller) hat auf unsere Bitte diese Refraktions- und Dispersionszahlen nachgeprüft, wofür wir auch hier unseren besten Dank aussprechen; die uns von der Firma übermittelten Zahlen stimmen mit den von uns ermittelten überein.

gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, deren Gewicht nach Absaugen und Waschen mit Wasser und Äther 1.6 g betrug, Schmp. $216-219^{\circ}$ (im geschlossenen Röhrchen). Aus dem Waschäther und den Mutterlaugen wurden 0.6 g Phenanthren isoliert, welches durch dehydrierende Oxydation aus dem Tetanthren entstanden war. Die 1.6 g Semicarbazon wurden durch kurzes Erwärmen mit 4-n. Salzsäure zerlegt und der nach Erkalten ausgeschiedene Krystallkuchen aus Methylalkohol (1:2) umkrystallisiert. Das so gewonnene 5-Tetanthrenon schmilzt bei 69° .

0.1583 g Sbst.: 0.4961 g CO_2 , 0.0891 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.68, H 6.17. Gef. C 85.50, H 6.30.

Aus dem reinen Keton wurden hergestellt: Semicarbazon, Schmp. 225° unt. Zers. (im geschlossenen Röhrchen); Oxim, Schmp. $172-173^{\circ}$, nach Umkrystallisieren aus 80-proz. Methylalkohol; Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, Schmp. $101-102^{\circ}$, nach Umkrystallisieren aus Alkohol.

b) 5- und 8-Tetanthrenon aus Tetanthren mit Permanganat in Aceton: 18.2 g Tetanthren (100 M.M.) wurden in 100 ccm Aceton gelöst und in einer Glasstöpsel-Flasche unter Schütteln im Verlauf eines Tages mit 32 g (200 M.M.) fein gepulvertem Permanganat versetzt. Nach Entfärbung der Lösung, Absaugen und Auskochen des Braunsteins mit Aceton hinterließen die vereinigten Aceton-Lösungen 16.7 g Rückstand, der im Vakuum fraktioniert wurde, Fraktion I: -180° (12 mm) 11.3 g; Fraktion II: $181-206^{\circ}$ (12 mm) 4.5 g. Fraktion I erstarrte zum Krystallbrei, aus dem 10 g unverändertes Tetanthren abgesaugt wurden, während das abgesaugte Öl zusammen mit Fraktion II das Gemisch der beiden Ketone (5.8 g) bildete. Letzteres wurde in 70 ccm siedendem Alkohol mit einer konz. Lösung von 3.9 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 4.9 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt; die nach 15 Min. langem Kochen ausgeschiedenen Krystalle wurden von der heißen Lösung abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol, dann mit Wasser nachgewaschen; Ausbeute 1.55 g 8-Tetanthrenon-Semicarbazon, Schmp. 244° . Die alkohol. Mutterlaugen wurden weiter 45 Min. gekocht, die dann beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen. Aus dem Waschäther wurden noch 1.5 g unverändertes Tetanthren isoliert, Schmp. $33-34^{\circ}$. Das 5-Tetanthrenon-Semicarbazon, Schmp. 219° , hatte 3.55 g Gewicht. Die beiden so getrennten Semicarbazone wurden durch kurzes Kochen mit 4-n. Salzsäure zerlegt und ergaben 2.7 g 5-Tetanthrenon und 1.2 g 8-Tetanthrenon, von denen das erstere nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 69° , identisch und von gleichem Misch-Schmelzpunkt mit dem mittels Chromsäure allein gewonnenen Keton (s. oben 3a), das letztere bei $96-97^{\circ}$, nach Umkrystallisieren aus Benzin (1:4), schmolz.

Analyse der 8-Tetanthrenons: 0.1702 g Sbst.: 0.5336 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 85.86, H 6.17. Gef. C 85.53, H 6.34.

Semicarbazon des reinen 8-Tetanthrenons, Schmp. 247° unt. Zers. (im geschlossenen Röhrchen); Oxim, Schmp. $165-166^{\circ}$, nach Umkrystallisieren aus Alkohol; Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, Schmp. $106-107^{\circ}$, nach Umkrystallisieren aus Alkohol.

Das Ergebnis der Oxydation unter den obigen Bedingungen ist also, daß ein kleiner Teil des Tetanthrens völlig verbrannt wird (1 Mol. Tetanthren braucht dafür rd. 12 Mol. MnO_4K); infolgedessen bleibt ein erheblicher

Teil des Tetanthrens wegen Permanganat-Mangels unangegriffen, der Rest wird zu 5- und 8-Tetanthrenon im Verhältnis 7:3 oxydiert.

Wird Tetanthren mit wäßriger Permanganat-Lösung in der Siedehitze oxydiert, so entsteht ein Gemisch von *o*-Phthalsäure und Mellophan-säure, $C_6H_2(COOH)_4^{1,2,3,4}$, das durch Umkrystallisieren aus Wasser, in welchem die Phthalsäure schwerer löslich ist als die Mellophansäure, getrennt werden kann.

c) Synthese des 5- und 8-Tetanthrenons aus den Naphthyl-butter-säurechloriden.

α) Herstellung von α- und β-Naphthacylchlorid, $C_{10}H_7.CO.CH_2.Cl$: 126 g Naphthalin (Überschuß), 56 g Chlor-acetylchlorid (500 M.M.) und 2.5 g Phosphorpentoxyd werden im Ölbade auf 150–180° erhitzt, bis 18 g HCl (500 M.M.) abgespalten sind; nach Verdünnen mit Benzol und Abfiltrieren des Phosphor-Schlammes wird im Hochvakuum (1.1 mm Druck) fraktioniert. Fraktion I – 150°: 68 g Naphthalin, Fraktion II 170–171°: 80 g Naphthacylchlorid-Gemisch, bleibt zunächst ölig. Zur Ermittlung der Zusammensetzung wurden nach nochmaliger Reinigung durch Destillation 2 g des Öles mit 130 ccm 1.7-proz. alkalischer Natrium-hypochlorit-Lösung mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, die Lösung über Tierkohle gefiltert, das entstandene Gemisch der Na-Salze von α- und β-Naphthoesäure: $C_{10}H_7.CO.CH_2.Cl + 2NaOCl = C_{10}H_7.COONa + CHCl_3 + NaOH$, mit Salzsäure gefällt und die Naphthoesäuren mittels der Calciumsalze getrennt: 0.9 g des Säure-Gemisches, in wenig Alkohol gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und auf 80 ccm verdünnt, wurden mit 6.5 ccm *n*-Calciumchlorid-Lösung versetzt, worauf sich β-naphthoesaures Calcium ausschied, welches β-Naphthoesäure, Schmp. 174–176°, ergab, Ausbeute 0.14 g. Aus der Mutterlauge wurden 0.71 g α-Naphthoesäure, Schmp. 150–152°, gefällt; nach Umkrystallisieren aus Benzin zeigten beide Säuren die richtigen Schmp. 179–180.5° bzw. 155–157° reiner β- bzw. α-Naphthoesäure. Aus diesem Abbau ergibt sich, daß das Öl aus rd. 84% α-Naphthacylchlorid und rd. 16% β-Naphthacylchlorid besteht.

Eine zweite Probe des Naphthacylchlorid-Gemisches wurde in alkohol. Lösung mit Pikrinsäure versetzt, das auskrystallisierende Pikrat-Gemisch wurde aus Alkohol umkrystallisiert und das schwerer lösliche Pikrat, Schmp. 94–95°, mit Ammoniak zerlegt, so reines, krystallinisches α-Naphthacylchlorid, Schmp. 40–41.5°, Sdp.₁₂ 203°, gewonnen und mit diesen Krystallen die Hauptmenge des öligen Naphthacylchlorid-Gemisches (64 g) nach Abkühlen geimpft, worauf es zum Krystallbrei erstarrte, aus dem nach längerem Stehen in Eis 20 g fast reines α-Naphthacylchlorid abgesaugt werden konnten. Das nun restierende, nicht erstarrende Gemisch wurde der fraktionierten Krystallisation mittels der Pikrate unterworfen, durch Zerlegung der gewonnenen Pikrat-Fractionen wurden noch 20 g α-Naphthacylchlorid und 6.5 g β-Naphthacylchlorid, Schmp. 67–68°, nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 1:4, erhalten.

α-Naphthacylchlorid: 0.1100 g Sbst.: 0.0778 g AgCl. — β-Naphthacylchlorid: 0.1046 g Sbst.: 0.0730 g AgCl.

$C_{12}H_9OCl$. Ber. Cl 17.36. Gef. Cl 17.54, 17.26.

Reines α -Naphthacyl-Pikrat schmilzt bei 94° , reines β -Naphthacyl-Pikrat bei $90-91^{\circ}$.

β) α -Naphthacyl-malonsäure-ester, $(\text{CH}_3\text{O}.\text{OC})_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}.$ (α) C_{10}H_7 ,
 α -Naphthoyl- β -propionsäure, $\text{HOOC}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.$ (α) C_{10}H_7 ,
 α -Naphthyl- γ -*n*-buttersäure, $\text{HOOC}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.$ (α) C_{10}H_7 , und
 8-Tetanthrenon, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \text{ (8)} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{ (5)} \end{array} > \text{C}_{10}\text{H}_6$.

10 g α -Naphthacylchlorid werden in eine Suspension von Na-Malonester, aus 6.46 g Malonsäure-dimethylester, 1.124 g Natrium und 40 ccm Benzol gewonnen, eingetragen und 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann wird mit Wasser gewaschen und das Benzol abdestilliert; der hinterbleibende α -Naphthacyl-malonsäure-dimethylester ist ein nicht erstarrender Sirup (14 g). Er wird mit 10-proz., siedender, wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge verseift, der Methylalkohol abdestilliert, die alkalische Lösung zur Entfernung unverseifter Anteile mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann die α -Naphthacyl-malonsäure ausgefällt; Ausbeute nach Waschen mit Benzol 9.5 g. Die Säure kann aus Eisessig umkrystallisiert werden, ist aber nicht rein, sondern besteht infolge schon stattgehabter CO_2 -Abspaltung zu 30% aus α -Naphthoyl- β -propionsäure. Die Rohsäure wird daher zur vollständigen Abspaltung von CO_2 auf $130-140^{\circ}$ erhitzt, die Schmelze aus Bicarbonat-Lösung umgefällt und die so erhaltene α -Naphthoyl- β -propionsäure aus Benzol umkrystallisiert; Schmp. $131-132^{\circ}$, Ausbeute 7 g.

0.1014 g Sbst. brauchten 4.56 ccm n_{10} -Natronlauge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. Mol.-Gew. 228, gef. 228.5.

7 g α -Naphthoyl- β -propionsäure wurden in 100 ccm konz. Salzsäure mit 16 g amalgamiertem Zink in der Siedehitze und unter Rühren und zeitweiligem Einleiten von HCl reduziert, nach Auflösung des Zinks der Krystallkuchen abgetrennt, gewaschen und die entstandene α -Naphthyl- γ -*n*-buttersäure nach Umfällen aus Bicarbonat zur Reinigung destilliert; Schmp. $106-107^{\circ}$, Sdp.₁₅ 217° , Ausbeute 4.2 g.

0.1006 g Sbst. brauchten 4.7 ccm n_{10} -NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. Mol.-Gew. 214, gef. 214.2.

4.2 g α -Naphthyl- γ -*n*-buttersäure und 4.2 g Phosphorpentachlorid wurden vermischt und bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung gelinde erwärmt, das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert und das restierende α -Naphthyl- γ -*n*-buttersäurechlorid auf 150° erwärmt, bei welcher Temperatur lebhaftere HCl-Entwicklung einsetzte; unter 12 mm Druck destillierte dann zwischen $195-197^{\circ}$ ein schnell erstarrendes Öl über, aus dem durch Behandeln mit Bicarbonat-Lösung noch 0.5 g α -Naphthyl- γ -buttersäure zurückgewonnen wurde, während der ungelöst bleibende Teil das 8-Tetanthrenon war, Ausbeute 2.5 g. Der Schmelzpunkt des so synthetisch gewonnenen 8-Tetanthrenons lag nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther bei 95° und ebenda der Misch-Schmelzpunkt mit dem Präparat, welches aus Tetanthren durch Oxydation mit Permanganat (s. oben 3b) neben 5-Tetanthrenon erhalten worden war; ebenso schmolzen die aus dem synthetischen Keton in üblicher

Weise hergestellten Abkömmlinge: Semicarbazon, Schmp. 250⁰, Oxim, Schmp. 165—166⁰, und Pikrat, Schmp. 106—107⁰, in Mischung mit den entsprechenden Produkten aus dem Oxydations-Keton unverändert, wodurch die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Keton-Präparate erwiesen und sie als 8-Tetanthrenon erkannt sind.

γ) β-Naphthacyl-malonsäure-ester, (CH₃O₂C)₂CH·CH₂·CO·(β)C₁₀H₇,
 β-Naphthoyl-β-propionsäure, HO₂C·CH₂·CH₂·CO·(β)C₁₀H₇,
 β-Naphthyl-γ-*n*-buttersäure, HO₂C·CH₂·CH₂·CH₂·(β)C₁₀H₇, und
 5-Tetanthrenon, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \text{ (8)} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \cdot \text{CO (5)} \end{array} > \text{C}_{10}\text{H}_6$.

6.1 g β-Naphthacylchlorid wurden in die Suspension von Na-Malon-ester, aus 3.95 g Malonsäure-dimethylester, 0.574 g Natriumdraht und 20 ccm Benzol gewonnen, eingetragen, 5 Stdn. gekocht, nach Entfernung des gebildeten NaCl das Benzol abdestilliert. Der zurückbleibende β-Naphthacyl-malonsäure-dimethylester erstarrt krystallinisch und schmilzt nach Umlösen aus Methylalkohol bei 115.5⁰, Ausbeute 6 g. Beim Verseifen des Esters mit 10-proz. wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge krystallisiert das Kaliumsalz der β-Naphthacyl-malonsäure aus; zur Analyse wurde eine quantitative Verseifung durchgeführt, wobei sich zeigte, daß die β-Naphthacyl-malonsäure sich in wäßriger Lösung gegen Methylorange nur einbasisch titriert.

0.4189 g Ester brauchten 15 ccm *n*₁₀-KOH.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. für 1 Mol. KOH 14.85 ccm *n*₁₀-KOH.

Aus 5 g Ester wurden 4 g β-Naphthacyl-malonsäure, Schmp. 162⁰, nach Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol, erhalten, in alkohol. Lösung und gegen Phenol-phthalein titriert sich die Säure normal zweibasisch.

0.0916 g Säure brauchten 6.77 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₅H₁₂O₅. Ber. Mol.-Gew. 272, gef. 271.

Unmittelbar über dem Schmelzpunkt spaltet die β-Naphthacyl-malonsäure CO₂ ab und bildet β-Naphthoyl-β-propionsäure, Schmp. 174⁰; nach Umkrystallisieren aus Benzol, Ausbeute 3.7 g; schwer löslich in Äther und Benzol.

0.1042 g Sbst. brauchten 4.53 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. Mol.-Gew. 228, gef. 230.

3.3 g β-Naphthoyl-β-propionsäure wurden in gleicher Weise wie die α-Säure mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure zur β-Naphthyl-γ-*n*-buttersäure reduziert, welche nach 2-maligem Umlösen aus Bicarbonat-Lösung bei 94—95⁰ schmolz, Ausbeute 2.5 g.

0.0965 g Sbst. brauchten 4.44 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. Mol.-Gew. 214, gef. 216.

2.4 g β-Naphthyl-γ-buttersäure wurden mit 2.6 g PCl₃ vermischt, wobei alsbald HCl-Entwicklung und Verflüssigung eintraten. Nach Abdestillieren des POCl₃ im Vakuum und Erhitzen des Rückstandes auf 130—140⁰ trat die Ring-Kondensation des Chlorids unter lebhafter HCl-Abspaltung ein, und unter 13 mm Druck destillierte dann bei 195—202⁰ das 5-Tetanthrenon als farbloses, bald erstarrendes Öl über; es zeigte nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol (1:2) den Schmp. 69⁰ (Ausbeute 1.5 g) und den gleichen

Misch-Schmelzpunkt mit den aus Tetanthren durch Oxydation mit Chromsäure bzw. Permanganat gewonnenen Keton-Präparaten; die in gewohnter Weise hergestellten Abkömmlinge: Semicarbazon, Schmp. 225—228⁰, Oxim, Schmp. 172—173⁰, und Pikrat, Schmp. 101—102⁰, erwiesen sich durch die gleichen Misch-Schmelzpunkte als gleichfalls identisch mit den entsprechenden Derivaten des durch Oxydation gewonnenen Ketons; es ist also erwiesen, daß das bei 69⁰ schmelzende Oxydations-Keton aus Tetanthren das 5-Tetanthrenon ist.

103. A. N. Ssachanen (Ssachanow) und M. D. Tilitschejew: Der Chemismus des Crack-Prozesses.

[Aus d. Wissenschaftl. Forschungs-Institut der „Grosnaphtha“, Grosny (Kaukasus)].
(Eingegangen am 23. November 1928.)

Bekanntlich versteht man gewöhnlich unter „Cracken“ im engeren Sinne die Zersetzung der Naphtha und Naphthaöle ohne Katalysatoren bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und unter hohem Druck. Die Temperatur des Crack-Prozesses liegt in ziemlich engen Grenzen, bei 400 bis 475⁰. Der Druck beträgt bis zu 60 Atmosphären, ist jedoch oft bedeutend niedriger, und zwar nicht höher als 10—15 Atmosphären. Erst vor kurzem sind die kinetischen Grundlagen des Crack-Prozesses, nämlich die Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieses Prozesses von der Temperatur und anderen Faktoren, aufgeklärt worden¹⁾. Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der chemischen Umwandlungen beim Crack-Prozeß gewidmet, die bisher kaum studiert worden sind. Da Naphtha und Naphthaöle (abgesehen von geringen sauerstoff-, schwefel- und stickstoff-haltigen Beimengungen) aus Kohlenwasserstoffen der Methan-Reihe, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphthenen (Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen kommen nur in geringer Zahl vor) bestehen, so muß der Chemismus des Crack-Prozesses vor allem an einzelnen Vertretern dieser Kohlenwasserstoff-Klassen untersucht werden.

Der Crack-Prozeß der Kohlenwasserstoffe oder der Naphtha-Fractionen wurde in einem eisernen Autoklaven, der für sehr hohen Druck bestimmt war, ausgeführt. Der Autoklav wurde mit der Vorlage durch einen Kühler verbunden; zwischen dem Autoklaven und dem Kühler befand sich ein Reduktions-Ventil, durch welches man gewisse Mengen der Zersetzungsprodukte aus der Vorlage herauslassen und dadurch den Druck im Autoklaven regulieren konnte. Bei der Bemessung der Dauer des Crack-Prozesses wurde eine Korrektur für die Zeit des Anwärmens eingeführt²⁾.

Zur Untersuchung wurde Paraffin vom Schmp. 53⁰ genommen. Der Crack-Prozeß wurde bei verschiedener Temperatur und Zeitdauer studiert. Die Zersetzungsprodukte wurden in 2 Fractionen zerlegt: 1. bis 200⁰, 2. von 200—300⁰; der Rückstand enthielt alle höheren Fractionen, von 300⁰ ab.

¹⁾ Leslie und Potthof, Journ. Ind. Eng. Chem. **1926**, No. 8; Auld und Dunstan, ebendort; Ssachanow und Tilitschejew, Petroleum **23**, 521 [1927]; Oil and Gas Journ. 23. Juni 1927.

²⁾ Über Berechnung dieser Korrektur s. Petroleum **23**, 522 [1927].