

Endlich wurden Versuche bei noch erhöhtem Druck und höherer Temperatur ausgeführt: 125 Atm., 350°, Dauer 6 Stdn. Der Niederschlag bestand in diesem Falle aus grauen, etwa 0.1 mm großen Kryställchen, von denen jedesmal mehrere zusammengewachsen waren. Dazwischen fanden sich in geringer Menge kleinere schwarze Kryställchen. Als der Niederschlag unter der sauren Lösung 2 Wochen lang stehen blieb, verfärbte er sich nicht. In konz. Salzsäure war er unlöslich.

Die Analyse zeigte, daß der Niederschlag kein Wasser, folglich auch keine Hydroxyde enthält. Der Ru-Gehalt war 97.7%. Es war also unter den genannten Bedingungen metallisches Ruthenium mit geringer Beimengung von Oxyden entstanden.

Am Beispiel der Reduktion wäßriger Rutheniumsalz-Lösungen durch Wasserstoff war also zu beobachten, daß bei Erhöhung des Druckes und der Temperatur ein allmählicher Übergang von den sich anfangs abscheidenden Hydrat-Formen des Metalloxyds, $\text{Ru}(\text{OH})_3$, aq, und von $\text{Ru}(\text{OH})_3$ zu dem wasser-freien Oxyd Ru_2O_3 und dann zum metallischen Ruthenium stattfindet. Eine Ausscheidung der Oxyd-Zwischenform RuO konnte nicht beobachtet werden; desgleichen wurde kein einziges Mal die blaue Färbung der Lösung beobachtet, die zu entstehen pflegt, wenn Rutheniumsalze mit Zink oder Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Leningrad, 8. Dezember 1928.

110. N. A. Orlow:

Über pyrogene Dissoziation einiger kondensierter Ringsysteme.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 6. Juni 1928.)

In meiner voraufgegangenen Arbeit¹⁾ zeigte ich am Beispiel des Phenanthrens, daß bei einem kondensierten Ringsystem der pyrogenen Dissoziation unter Wasserstoff-Druck eine richtige Hydrierung vorausgeht und erst dann der Zerfall des Moleküls folgt. Diese Beobachtung steht in voller Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Spilker und Zerbe²⁾ über die Berginisierung einiger Kohlenwasserstoffe; aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen auch ohne die gewöhnlichen Katalysatoren, allein unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur, leicht Wasserstoff addieren und Hydride bilden. Die Aufspaltung der letzteren fand bei den genannten Autoren nur in geringem Ausmaße statt. Dagegen haben Kling und Florentin³⁾, die unter analogen Bedingungen arbeiteten, bei ihren Versuchen, z. B. mit Naphthalin, bereits die Bildung größerer Mengen Benzol-Kohlenwasserstoffe beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit unternahm ich ein genaueres Studium der Produkte der Phenanthren-Berginisierung, deren allgemeine Reaktionsrichtung ich bereits früher festgestellt hatte; ferner untersuchte ich

¹⁾ B. 60, 1950 [1927].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1138—1143 [1926].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 864 [1927].

die Berginisierungs-Produkte einiger dem Phenanthren verwandter Kohlenwasserstoffe des Steinkohlen-Teeröls. Diese Kohlenwasserstoffe sind an und für sich höchst beständige Verbindungen. Bei der Einwirkung hoher Temperaturen spalten sie nur Wasserstoff oder Seitenketten ab, was zur Bildung von Kondensationsprodukten im ersten und von entalkylierten Kohlenwasserstoffen im zweiten Falle führt, d. h. sie verhalten sich ebenso wie monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Naphthalin z. B. liefert Dinaphthyl⁴⁾, Anthracen Dianthryl, Reten geht in Dimethylphenanthren⁵⁾ über. Ein anderes Bild bietet die Einwirkung der hohen Temperatur auf die Hydride der Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen. Tetralin wird zum Teil dehydriert und sprengt zum anderen Teil seinen Tetramethylen-Ring, was im Resultat zur Kondensierung der erhaltenen Produkte, d. h. zur Bildung des Chrysens⁶⁾, führt; wenn man aber durch überschüssigen Wasserstoff dafür Sorge trägt, daß die Kondensation zu diesem Kohlenwasserstoff unmöglich gemacht wird (da alsdann jede am Molekül-Rest freiwerdende Valenz sofort durch Wasserstoff abgesättigt wird), so erhält man Naphthalin und Benzol-Kohlenwasserstoffe⁷⁾. Letztere sind unter den vorhandenen Bedingungen nicht mehr hydrierbar, nur noch die Alkyl-Seitenketten können sie leicht abspalten und durch Wasserstoff ersetzen. Auch beim Erhitzen von Tetrahydroanthracen mit Nickel findet Sprengung des hydrierten Ringes und Bildung von Naphthalin-Derivaten statt⁸⁾. Die Bildung von Naphthalin auch beim Berginisieren des Anthracens wurde schon von Spilker und Zerbe⁹⁾ festgestellt. Wir beobachten also beim Berginisieren von Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Ringen streng genommen den Zerfall nicht eigentlich des Ausgangs-Kohlenwasserstoffs, sondern seines Hydrids; diese Spaltung verläuft in einer wesentlich anderen Richtung als die Spaltung der unhydrierten Kohlenwasserstoffe, die meist sehr beständig sind und zu solchen Umwandlungen keine Neigung zeigen.

Da offenbar als erstes Produkt der Einwirkung des Wasserstoffs unter Druck und bei hoher Temperatur auf das Phenanthren Dihydro- oder Tetrahydrophenanthren erscheint (höher scheint die Hydrierung kondensierter Systeme unter den Berginisierungs-Bedingungen nicht zu gehen), so ging ich jetzt, um die Ausbeute an den Zerfallsprodukten zu steigern, direkt vom Tetrahydrophenanthren aus. Diesen Kohlenwasserstoff bereitete ich nach Schmidt und Mezger¹⁰⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Phenanthren in Amylalkohol. Schroeter¹¹⁾ glaubt, daß das hierbei entstehende flüssige Hydrid nicht völlig reines Tetanthren darstellt. Sein Pikrat schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110–111⁰. Nach dessen Zerlegung isolierte ich das reine Tetanthren von Schroeter mit dem Schmp. 33⁰. Zu den weiteren Berginisierungs-Versuchen wurde direkt der flüssige Kohlenwasserstoff (Sdp. 311–315⁰ bei 771 mm; $d_4^{25} = 1.052$; $n_D^{25} = 1.60919$) verwendet. Im Berginisierungs-Produkt fand ich

4) Jahresber. Chem. 1870, 568; Monatsh. Chem. 37, 681 [1916].

5) H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 37, 781 [1924]. 6) *ibid.*

7) F. Fischer, H. Schrader und W. Meyer, Gesamm. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle 5, 431 [1922]; Ipatiew und Orlow, B. 60, 1968 [1927].

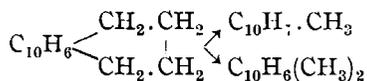
8) Gazz. chim. Ital. 39, 327 [1909].

9) *loc. cit.*

10) B. 40, 4240 [1907].

11) B. 57, 1990 [1924].

Benzol-Kohlenwasserstoffe, Tetralin, Naphthalin, β -Methylnaphthalin, dessen Hydride, sowie Hydride des Dimethyl- (oder vielleicht des Äthyl-)naphthalins. Der Rest bestand aus unverändert gebliebenem Tetranthren und durch seine Dehydrierung entstandenem Phenanthren. Es findet hier also Sprengung des Tetramethylen-Ringes unter Bildung von Alkyl-naphthalinen statt, die dann im weiteren Verlauf hydriert und entalkyliert werden. In seinem Verhalten gegen komprimierten Wasserstoff bei hoher Temperatur kann also das Tetranthren als ein disubstituiertes Naphthalin gelten.



Ganz ähnliche Resultate erhält man mit Reten (Methyl-1-isopropyl-7-phenanthren). Die gasförmigen Produkte enthalten bereits eine viel größere Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe, die durch Entalkylierung des Phenanthren-Kernes entstehen. Ferner wurde Naphthalin isoliert und die Gegenwart von Methyl-naphthalin nachgewiesen. Aus der höheren Fraktion wurde Methyl-phenanthren isoliert. Die unter denselben Bedingungen berginisierte Fraktion des Harzöles aus Kolophonium, die nach Vesterberg¹²⁾ dem hydrierten Reten entspricht, lieferte dieselben Produkte. Die Tatsache, daß unter diesen auch Phenanthren gefunden wird, stimmt mit der Beobachtung von Kraemer und Spilker¹³⁾ überein, die Phenanthren in den Produkten des unter Druck ausgeführten Harzöl-Crackings auffanden.

Wesentlich anders verläuft die Reaktion mit Fluoren. Spilker und Zerbe¹⁴⁾ geben an, daß man bei seiner Berginisierung bis zu 30% flüssige Produkte und darunter hauptsächlich Tetrahydro-fluoren erhält. Meine Versuche zeigen, daß die Reaktion auch noch in einer anderen Richtung verläuft. Die Hydrierung des aromatischen Ringes findet nur in untergeordnetem Maße statt. Die vorwiegende Reaktionsrichtung besteht im Zerfall des Fluoren-Moleküls in Benzol und Toluol: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \nearrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{matrix}$

Diese Richtung des Fluoren-Zerfalls wird anscheinend durch die im Fluoren-Molekül enthaltene Methylengruppe und durch die unmittelbare Verwandtschaft des Fluorens mit Diphenyl und mit Diphenyl-methan, die beide unter den gleichen Versuchs-Bedingungen sehr unbeständig sind¹⁵⁾, bedingt.

Weitere Versuche zeigten, daß der Zweck, die Richtung der Dissoziation kondensierter Ringsysteme zu untersuchen, auch ohne Anwendung der Berginierungs-Bedingungen erreicht werden kann. Dieselben Produkte können nämlich aus diesen Kohlenwasserstoffen auch einfach bei ihrer Destillation mit Aluminiumchlorid erhalten werden. So gewannen schon Friedel und Crafts¹⁶⁾, später auch F. Fischer¹⁷⁾ bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Naphthalin neben höheren Kondensationsprodukten Benzol-Kohlenwasserstoffe und hydrierte Naphthaline. Anderer-

12) C. 1925, I 955.

13) B. 33, 2265 [1900].

14) loc. cit.

15) Ipatiew und Orlow, loc. cit.

16) Compt. rend. Acad. Sciences 100, 692-698 [1885].

17) Gesamm. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle 1, 237 [1917].

seits wurden dieselben Produkte bei den Versuchen einer pyrogenetischen Zersetzung des Naphthalins unter Wasserstoff-Druck erhalten, wie aus den Arbeiten von Ipatiew und Kljukwin¹⁸⁾, sowie von Kling und Florentin¹⁹⁾ hervorgeht.

Beim Destillieren von Phenanthren und Anthracen mit Aluminiumchlorid erhielt Niggemann²⁰⁾ 30 bzw. 18% eines zwischen 200° und 300° siedenden Öles, das nicht näher untersucht wurde. Es gelang mir nachzuweisen, daß dieses Öl in seiner Hauptmasse aus Naphthalin-hydriden besteht, denen die Hydride der Methyl-naphthaline und der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe beigemischt sind, d. h. die gleichen Produkte, die beim Erhitzen von Anthracen und Phenanthren mit komprimiertem Wasserstoff erhalten werden. Fluoren lieferte mit AlCl_3 , ebenso wie bei der Berginisierung, Hydride und Benzol-Kohlenwasserstoffe. N. D. Zelinsky²¹⁾ hat bei der Destillation von Cholesterin mit Aluminiumchlorid ein künstliches Erdöl erhalten, dessen einzelne Fraktionen er charakterisierte. Zu einer Substanz mit sehr ähnlichen Eigenschaften kam ich jetzt²²⁾ beim Berginisieren des Cholesterins, in dessen Molekül, wie die Arbeiten hauptsächlich von Diels und seinen Mitarbeitern²³⁾ zeigen, zweifellos ein kondensiertes Ringsystem vorhanden ist.

Die Einwirkung des Aluminiumchlorids läßt sich zusammenfassend folgendermaßen charakterisieren: Es zerstört einen Teil der Substanz unter tiefgehender Dehydrierung bis zur Koks-Bildung; der dabei freiwerdende Wasserstoff wird von dem noch nicht angegriffenen Teil der Substanz aufgenommen und an denselben Stellen addiert, wie beim gewöhnlichen Hydrieren. Die sich hieran anschließende Zerstörung der Hydride erfolgt an den durch die Wasserstoff-Anlagerung gebildeten einfachen (aliphatischen) Bindungen zwischen den Methylengruppen. Beim Anthracen und Phenanthren müssen die entstehenden Hydride zwei oder vier Wasserstoff-Atome in einem der äußeren Ringe angelagert haben, denn wenn sich *meso*-Dihydro-anthracen gebildet hätte und dann der weiteren Zerstörung unterworfen worden wäre, so hätte es als Produkt Toluol liefern müssen, was nicht beobachtet wurde.

In Bezug auf den Chemismus der Bildung des aromatischen Steinkohlenteers gestatten diese Versuche, folgende Schlußfolgerung zu ziehen: Die Entstehung des Naphthalins und seiner Homologen wird meist durch die verschiedensten Kondensationen einfacherer Moleküle zu dem komplizierteren Naphthalin-Molekül erklärt. Indessen ist es sehr wahrscheinlich, daß in den hochsiedenden Fraktionen des neutralen Öles des Urteers gerade die Hydride der Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen enthalten sind. Bei der Pyrolyse (insbesondere in Gegenwart von naszierendem Wasserstoff) geben solche Kohlenwasserstoffe Naphthalin und seine Homologen. Gleichzeitig führt die stattfindende Dehydrierung naturgemäß zur Bildung der typischsten Vertreter der Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen, deren Kohlenstoff-Gerüst dem bituminösen Teil der Kohle entnommen ist. Die Untersuchungen z. B. von Berl und Schildwächter²⁴⁾ haben gezeigt,

¹⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **56**, 245 [1925].

¹⁹⁾ loc. cit.

²⁰⁾ Gesamm. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle **1**, 255—258 [1917].

²¹⁾ B. **60**, 1793 [1927].

²²⁾ Journ. angew. Chem. (d. Russ. phys.-chem. Ges.) **2** [1928].

²³⁾ A. **459**, 1 [1927].

²⁴⁾ Brennstoff-Chemie **9**, 105 [1928].

daß nur die extrahierbaren Stoffe als Teerbildner auftreten. Das alles muß neben anderen Überlegungen über die Genesis der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers mitberücksichtigt werden.

Beschreibung der Versuche.

Tetrahydro-phenanthren (Tetanthren).

Alle Pyrolyse-Versuche unter Wasserstoff-Druck wurden im unbeweglichen Ipatiewschen Apparat von 800 ccm Inhalt ausgeführt. Als Anfangs-Druck des Wasserstoffs wurden 70–75 Atm. angewandt. Der Maximal-Druck erreichte bis zu 170 Atm. bei der Versuchs-Temperatur 450–470°. Die Dauer des Erhitzens betrug 7–9 Stdn. Insgesamt wurden 680 g Tetanthren, dem noch 1–2% Phenanthren beigemischt waren, in Portionen zu 45–50 g mit 4 g Katalysator (Eisenoxyd mit Tonerde, 1:1) verarbeitet. Das Pyrolyse-Produkt wog 570 g. Zur Gas-Bildung und den unvermeidlichen Verlusten wurden also etwa 17% verbraucht.

Durch Destillationen wurde die Teilung in folgende Fraktionen durchgeführt:

I. 60–200°....	70 g	III. 270–300°....	16 g
II. 200–270°....	195 g	IV. 300–340°....	240 g

Im Kolben blieb ein dicker, brauner, harziger Rückstand, der nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte. Die I. Fraktion bot kein besonderes Interesse, da sie aus bereits früher untersuchten Benzol-Kohlenwasserstoffen bestand. In der IV., salben-artigen Fraktion war das gesamte unverändert gebliebene Tetanthren und das durch Dehydrierung entstandene Phenanthren enthalten; letzteres wurde vom flüssigen Kohlenwasserstoff abgesogen und aus Benzin umkrystallisiert, wonach es 135 g wog. Am eingehendsten wurde die II. Fraktion untersucht. Nach mehrfachem Destillieren und Ausfrieren wurden aus ihr 36 g Naphthalin (Schmp. 79°) isoliert. Aus der verbleibenden Flüssigkeit konnten 12 g eines zwischen 201° und 210° siedenden Kohlenwasserstoffs ($d_{20}^{25} = 0.9801$) herausfraktioniert werden. Das aus ihm dargestellte sulfonsaure Salz wurde umkrystallisiert und analysiert.

0.2709 g Salz (bei 130° getrocknet): 0.0834 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. Na 9.87. Gef. Na 9.96.

Es kann also angenommen werden, daß Tetralin vorlag. Die höher-siedenden Kohlenwasserstoffe, die neben Alkyl-naphthalinen wahrscheinlich auch deren Hydride enthielten, wurden in zwei Fraktionen geteilt: 1. 225° bis 245°... 75 g und 2. 245–270°... 38 g. Die erste wurde 2-mal über Natrium destilliert, dann wurden 65 g der so vorherbehandelten Fraktion zur Dehydrierung nach Kaffer²⁵⁾ über platinierete Kohle geleitet, erst bei 315°, dann bei 330°, schließlich bei 350°. Hierbei wurden 7.5 l Wasserstoff ausgeschieden. Aus dem Dehydrierungs-Produkt wurden durch Destillation und Ausfrieren noch 7 g Naphthalin isoliert. Aus dem zurückbleibenden, flüssigen Teil wurde durch Versetzen seiner heißen alkoholischen Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrinsäure das Pikrat hergestellt; nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol waren davon 41 g vorhanden; Schmp. 115°. Das gelbe Pikrat wurde mit Alkali zersetzt und der abgeschiedene Kohlen-

²⁵⁾ B. 57, 1261 [1924].

wasserstoff mit Wasserdampf destilliert; das übergehende Öl erstarrte schon bei Zimmer-Temperatur. Beim Umlösen aus Alkohol wurden 14 g farblose Krystalle (Schmp. 29–30°) erhalten.

0.1784 g Sbst.: 0.6071 g CO₂, 0.1142 g H₂O. -- 0.5218 g Sbst. in 20.8 g Benzol: Δ = 0.895°.

C₁₁H₁₀. Ber. C 92.96, H 7.04, Mol.-Gew. 142.08. Gef. C 92.80, H 7.16, Mol.-Gew. 140.15.

Diese Zahlen sprechen für β-Methyl-naphthalin. Das durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhaltene Chinon schmilzt bei 104–105°, ist mit Wasserdampf flüchtig und identisch mit dem zur Kontrolle aus dem β-Methyl-naphthalin der Gesellschaft für Teerverwertung dargestellten Chinon. Aus der zweiten (nicht dehydrierten) Fraktion fällt Pikrinsäure nochmals β-Methyl-naphthalin-Pikrat, aus dem 4.5 g Kohlenwasserstoff isoliert wurden. Der flüssige Teil, der kein Pikrat mehr lieferte, wurde mit Wasserdampf destilliert; bei der trocknen Destillation ging er zwischen 253° und 260° über (d²⁵ = 0.9843).

0.1419 g Sbst.: 0.4742 g CO₂, 0.1155 g H₂O. -- 0.3436 g Sbst. in 18 g Benzol: Δ = 0.6009°. — 0.7599 g Sbst. in 18 g Benzol: Δ = 1.313°.

C₁₂H₁₄. Ber. C 91.14, H 8.86, Mol.-Gew. 158.1.

Gef. „ 91.14, „ 9.11, „ 156.7, 160.7.

Das dargestellte Sulfonat enthält 8.89% Natrium. Diese Fraktion besteht also aus Hydriden von Dimethyl- oder Äthyl-naphthalinen. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die vorhandene Substanz-Menge nicht aus.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenanthren.

Ein Gemisch von 500 g Phenanthren und 25 g wasser-freiem Aluminiumchlorid wurde aus einem großen Würtz-Kolben fraktioniert. Die Destillation geht ruhig vor sich, unter dauernder Entwicklung eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases und einer geringen Menge Chlorwasserstoff. Gegen Ende der Destillation blähte sich der Kolbeninhalt plötzlich auf und erstarrte zu einer porösen Koks-Masse. Der Koks wurde zerkleinert, mit heißer Salzsäure gewaschen und bei 130° getrocknet.

0.1197 g Sbst. gaben 0.0018 g = 1.54% Asche und 0.464 g H₂O = 4.41% Wasserstoff.

Überdestilliert waren 96 g eines braunen, grün fluoreszierenden Öles. Es wurde mit Alkali gewaschen und mit CaCl₂ getrocknet. Bei einer neuen Destillation gingen 78 g zwischen 180° und 315° über; im Destillierkolben blieb ein braunes Harz.

Das Öl ist nicht ganz chlor- und schwefel-frei (Schwefel-Verbindungen sind stets jedem Handels-Phenanthren beigemischt). Sein spez. Gew. ist d²⁵ = 1.0170.

0.1556 g Sbst.: 0.5202 g CO₂, 0.1146 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.9, H 9.1. Gef. C 91.16, H 8.24.

Ein Pikrat wird nur zum Teil gebildet, was darauf deutet, daß Hydride zugegen sind, deshalb wurde vor einer weiteren Untersuchung eine Dehydrierung nach Herzenberg und Ruhemann²⁶⁾ unternommen. 70 g Öl und 28 g Schwefel wurden im Ölbad am Rückflußkühler zunächst auf 200°

²⁶⁾ B. 60, 889 [1927].

erhitzt; dann wurde die Temperatur zur Beendigung der Reaktion auf 240° erhöht. Nach 6 Stdn. hörte die Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf, und das Produkt wurde im Vakuum destilliert. Bei 20 mm gingen zwischen 100° und 180° 23 g über. Das salben-artige Destillat wurde unter gewöhnlichem Druck über Natrium fraktioniert: I. Fraktion, $200-230^{\circ}$... 16 g; II. Fraktion, $230-280^{\circ}$... 6 g. Die I. Fraktion erstarrte restlos und gab, auf einem porösen Tonteller abgepreßt, ein weißes, krystallinisches, nach Naphthalin riechendes Produkt; letzteres wog nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 13.5 g; Schmp. 79.5° . Mit Schwefelsäure und Benzalchlorid gibt es eine fuchsinrote, mit Schwefelsäure und Formalin eine violette, in blaurot übergehende Färbung. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd und Schwefelsäure entsteht Phthalsäure.

0.2236, 0.5920 g Sbst. in 19.6 g Benzol: $\Delta = 0.465^{\circ}$, 1.182 $^{\circ}$.

$C_{10}H_8$. Ber. Mol.-Gew. 128. Gef. Mol.-Gew. 123.0, 127.6.

Die Krystalle stellen also Naphthalin dar. Die II. Fraktion gibt beim Ausfrieren noch 1 g Naphthalin und siedet, nachdem sie von diesem befreit ist, bei $240-270^{\circ}$; sie bildet ein gelbes, nicht einheitliches Pikrat.

0.770 g Öl in 20.2 g Benzol: $\Delta = 1.301^{\circ}$; gef. Mol.-Gew. 146.

$C_{11}H_{10}$. Ber. Mol.-Gew. 142. $C_{12}H_{12}$. Ber. Mol.-Gew. 156.

0.2469 g Öl: 0.8330 g CO_2 , 0.1746 g H_2O .

$C_{12}H_{12}$. Ber. C 92.30, H 7.7. Gef. C 92.01, H 7.91.

Eine größere Ausbeute an flüssigen Produkten der Reaktion mit Aluminiumchlorid wird erzielt, wenn man das Phenanthren durch das wasserstoffreichere Tetanthren ersetzt. Aus 50 g Tetanthren wurden beim Destillieren mit 5 g Aluminiumchlorid 20 g einer zwischen 80° und 280° siedenden Flüssigkeit erhalten. Durch Fraktionieren ließ sich diese in zwei Teile zerlegen: I. $80-200^{\circ}$: 4 g ($d_4^{25} = 0.8260$; $n_D^{20} = 1.465$); gegen 7-proz. Oleum völlig indifferent; riecht benzin-artig; offenbar entsteht dieses Benzin infolge Abspaltung und Kondensation des Tetramethylen-Ringes, wie dies aus Pictets²⁷⁾ Überlegungen über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Erdöle folgt. Die II. Fraktion ($200-280^{\circ}$) wurde mit Schwefel dehydriert; von den so erhaltenen 11 g waren 2 g reines Naphthalin, der Rest ein Öl: Homologe des Naphthalins.

Dissoziation des Retens unter Wasserstoff-Druck²⁸⁾.

Die Pyrolyse des Retens fand unter denselben Bedingungen statt wie die des Tetanthrens. Die Dauer des Erhitzens betrug 12 Stdn. Die gasförmigen Produkte bestehen hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit geringer Wasserstoff-Beimengung; sie brennen mit stark leuchtender Flamme.

200 g Reten lieferten 150 g eines halbflüssigen Reaktionsproduktes. Von diesem wurden durch Destillation 4 g Benzol-Kohlenwasserstoffe und 12 g einer zwischen 210° und 300° siedenden Fraktion erhalten. Bei 14-stdg. Erhitzen dieser Fraktion mit 10 g Selen auf $300-320^{\circ}$ wird Selenwasserstoff entwickelt. Nach Beendigung der Dehydrierung bleibt auf

²⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 19, 326 [1916].

²⁸⁾ An der Ausführung dieses Teiles meiner Arbeit beteiligte sich der Student N. D. Lichatschew.

dem Boden des Kolbens in zusammengeschmolzenem Zustande das überschüssige Selen; das darüberstehende Öl wurde in zwei Fraktionen geteilt: I. 210–235° ... 3 g und II. 235–275° ... 6 g. Die I. Fraktion setzte beim Abkühlen 1.5 g Naphthalin-Krystalle ab (Schmp. nach dem Umkrystallisieren: 80°). Aus der II. Fraktion wurde ein gelbes Pikrat dargestellt, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124–128° schmolz. Das Pikrat zeigte bei einer Titrierung mit Alkali einen Pikrinsäure-Gehalt von 61.9%, während sich für Methyl-naphthalin-Pikrat 61.7% berechnen. Der Schmelzpunkt des Pikrates läßt schließen, daß ein Gemisch von α - und β -Methyl-naphthalin vorlag.

Das übrige Berginierungsprodukt destillierte oberhalb 340°. Durch Versetzen seiner alkohol. Lösung mit siedender Pikrinsäure-Lösung wurde ein gelbes Pikrat erhalten, das nach 5-fachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138–139.5° schmolz. Durch Zersetzen mit Alkali waren 26 g eines Kohlenwasserstoffs isoliert, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 89–91° schmolz.

0.1461 g Subst.: 0.5061 g CO₂, 0.0798 g H₂O. -- 0.2230 g Subst. in 18.0 g Benzol: $\Delta = 0.355^{\circ}$.

C₁₅H₁₂. Ber. C 93.73, H 6.27, Mol.-Gew. 192. Gef. C 93.99, H 6.11, Mol.-Gew. 174.1.

Der Kohlenwasserstoff besteht also vorwiegend aus Methyl-phenanthren.

• Pyrolyse des Harzöls unter Wasserstoff-Druck.

Aus dem Harzöl wurde die unter 14 mm zwischen 165° und 181° siedende Fraktion isoliert; $d_0^{25} = 0.9718$; Mol.-Gew. = 223.7. 35 g dieser Fraktion wurden 14 Stdn. lang bei 70 Atm. Anfangs-Wasserstoffdruck in Gegenwart eines Katalysators auf 460° erhitzt. Hierbei ergaben sich 20 g einer Flüssigkeit; aus dieser wurden durch Destillation neben Benzol-Kohlenwasserstoffen 2.5 g Naphthalin und aus einer höheren Fraktion Krystalle erhalten, die nach dem Abpressen bei 91–94° schmolzen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferten sie ein orangefarbenes Chinon, das nach der üblichen Reinigung bei 200–203° schmolz und folglich als Phenanthrenchinon anzusprechen ist.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Anthracen.

Ein Gemisch von 1000 g reinem Anthracen und 30 g wasser-freiem Aluminiumchlorid wurde aus einem geräumigen kupfernen Kolben destilliert. Hierbei gingen 100 g einer bräunlichen Flüssigkeit über, die mit Wasser und mit Alkali gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und dann in Fraktionen geteilt wurde:

I. 80–190° ... 6.5 g; II. 190–310° ... 88 g; III. oberhalb 310° ... 5 g.

Die I. Fraktion büßte beim Behandeln mit 10-proz. Oleum etwas von hrem Volumen ein, sie zeigte $d_0^{25} = 0.8266$, $n_D^{20} = 1.4610$ und roch benzinartig.

Die II. Fraktion wurde mit 44 g Schwefel gemischt und bei 200–240° dehydriert. Das dehydrierte Produkt wurde im Vakuum destilliert. Hierbei gingen unter 17 mm Druck bis 140° 34 g über, dann stieg die Temperatur rasch, und es destillierte Anthracen über, das offenbar durch Dehydrierung seiner in der zu untersuchenden Fraktion enthaltenen Hydride

entstanden war. 34 g halbfestes Produkt wurden über Natrium fraktioniert: I. 210–230° ... 29 g. II. 230–250° ... 4 g. Die I. Fraktion gab nach dem Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol und Abpressen auf einer Tontafel direkt reines Naphthalin (Schmp. 79.5°; 23 g). Die Mutterlauge hinterließ nach dem Abdestillieren des Alkohols ein Öl, das mit der II. Fraktion vereinigt wurde. Mit Hilfe einer siedenden Pikrinsäure-Lösung wurde aus ihr ein Piktrat erhalten, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol 10 g wog. Eine Titration mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge ergab einen Pikrinsäure-Gehalt von 61.95%, während für C₁₁H₁₀ sich 61.72% berechnen. Nach Zersetzung mit Alkali wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert; er erstarrte bei Zimmer-Temperatur, schmolz, auf einer Tonplatte abgepreßt, bei 28–30° und ist demnach Methyl-naphthalin.

Berginisierung des Fluorens.

Unter analogen Bedingungen, wie die oben beschriebenen, wurden in einer Bombe unter 75 Atm. Anfangs-Wasserstoffdruck bei 460–470° in Portionen zu 50 g insgesamt 350 g Fluoren verarbeitet. Die durchschnittliche Versuchs-Dauer betrug 15–20 Stdn. Als Katalysator diene auch hier dasselbe Gemisch von Tonerde mit Eisenoxyd oder aber wasser-freies Ferrichlorid, das die gleiche Wirkung ausübt. Insgesamt wurden 265 cm einer braunen, beweglichen Flüssigkeit erhalten. Diese Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert, bis sich im Kühler ein fester Körper abzusetzen begann. Es gingen 113 g eines leichten Öles über, das getrocknet und mit Hilfe eines Dephlegmators fraktioniert wurde: I. 72–120° ... 90.5 g; II. 120–150° ... 4 g; III. 150–200° ... 10 g. Die I. Fraktion enthielt viel Benzol, da eine bei ca. 80° entnommene Probe im Schnee erstarrte. Die Benzol-Bestimmung nach Hofmann und Arnoldi²⁹⁾ ergab einen Gehalt in der I. Fraktion von 52.24%. Diese Fraktion ($d_{20}^{25} = 0.8686$) löst sich in 10-proz. Oleum, läßt sich völlig nitrieren und besteht aus einem Gemisch von Benzol und Toluol. Die II. Fraktion löst sich beim Erhitzen gleichfalls restlos in Schwefelsäure und gibt ein leicht lösliches Natriumsulfonat, das in zarten, weißen Schüppchen krystallisiert. Die II. und III. Fraktion enthalten also Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die durch Zerstörung des teilweise hydrierten Fluorens entstanden sind.

Der mit Wasserdampf schwer zu destillierende Rückstand wurde vom Wasser getrennt und für sich destilliert; mit Ausnahme einer geringen Harzmenge ging alles zwischen 250° und 300° als öldurchtränkte, weiße, kristallinische Masse über. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzin gelingt es, den festen Körper von dem ihn begleitenden Öl zu trennen. Der feste Körper erweist sich als unverändertes Fluoren. Das Öl wurde ausgefroren, abgesogen und durch fraktionierte Destillation in zwei Teile zerlegt: I. 255–265° ($d_{20}^{25} = 1.015$) und II. 265 bis 280° ($d_{20}^{25} = 1.016$).

0.1880 g Sbst.: 0.6399 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.8307 g Sbst. in 18.0 g Benzol: $\Delta = 1.402^{\circ}$.

C₁₃H₁₂. Ber. C 92.85, H 7.15, Mol.-Gew. 168. Gef. C 92.83, H 7.17, Mol.-Gew. 164.8.

Die gefundenen Werte sprechen dafür, daß wir es entweder mit Dihydrofluoren oder mit einem Gemisch von Fluoren und Tetra-

²⁹⁾ B. 39, 339 [1906].

hydro-fluoren zu tun haben; die letztere Annahme ist die wahrscheinlichere, da es sehr schwer sein dürfte, diese beiden Kohlenwasserstoffe quantitativ zu trennen.

Beim Destillieren von Fluoren mit Aluminiumchlorid erhält man eine salben-artige Masse, die gleichfalls aus einem Gemisch von Fluoren und hydrierten Fluorenen besteht; an leichten Kohlenwasserstoffen bildet sich in diesem Fall nur eine sehr geringe Menge.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Ich halte es für meine Pflicht, Hrn. Prof. W. N. Ipatiew für die mir zur Verfügung gestellten materiellen Möglichkeiten, die bei der Ausführung dieser Arbeit notwendig waren, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

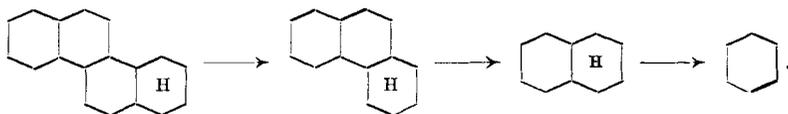
Leningrad, 28. Mai 1928.

111. N. A. Orlow und N. D. Lichatschew: Über pyrogene Zersetzung des Chrysens unter Wasserstoff-Druck.

(Eingegangen am 4. Februar 1929.)

In zwei früheren Mitteilungen des einen von uns (Orlow)¹⁾, ist das Verhalten einiger kondensierter Kohlenwasserstoffe gegen Wasserstoff unter Druck und bei einer Temperatur von etwa 450—460° studiert worden. Als erste Stufe dieser Reaktion erwies sich eine partielle Hydrierung des polyaromatischen Kohlenwasserstoffs, der eine Spaltung des hydrierten Ringes folgt, was die Entstehung eines weniger komplizierten Kohlenwasserstoffes zur Folge hat. Der neugebildete Kohlenwasserstoff erleidet sodann wieder eine Hydrierung, Aufspaltung, Eliminierung der gebildeten Seitenketten usw., welcher Vorgang schließlich zum Benzol und seinen Homologen führt.

Es schien uns nicht ohne Interesse, das Chrysen, einen Kohlenwasserstoff mit vier kondensierten aromatischen Ringen, welcher als ein Abkömmling des Phenanthrens — nämlich als 1.2-Benzo-phenanthren — zu betrachten ist, in den Kreis unserer Untersuchungen hinein zu ziehen. Falls die Umwandlung des Chrysen-Moleküls unter obengenannten Bedingungen demselben Wege, wie die einfacheren Verbindungen folgte, so mußte unter den Reaktionsprodukten vorhanden sein: das Phenanthren, sein Tetrahydrid und außerdem, wie in der voranstehenden Mitteilung am Beispiel des letzteren ausführlich bewiesen wurde, das Naphthalin, dessen Homologe und Hydride, endlich auch noch Benzol-Kohlenwasserstoffe:



Der angestellte Versuch bestätigte tatsächlich alle diese Vermutungen.

¹⁾ B. 60, 1950 [1927], 62, 710 [1929]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60, 1447 [1928]. — Vergl. a. S. 593 ff. dieses Heftes.