

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.

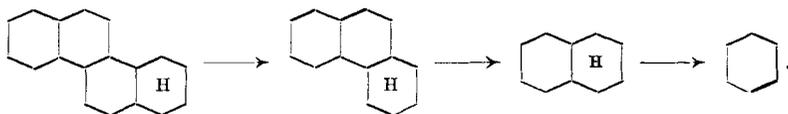
Leningrad, 28. Mai 1928.

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.

Beschreibung der Versuche.

Das Chrysen, welches zu den Versuchen diente, haben wir uns durch pyrogene Kondensation des Indens nach Spilker²⁾ selbst dargestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus schwerem Lösungs-Benzol erhielten wir ein etwas bräunliches Präparat, das jedoch den richtigen Schmp. 250° zeigte. Der Gesamtmenge (325 g) des Chrysens, welche uns auf diesem Wege zur Verfügung stand, wurden 25 g wasser-freies Eisenchlorid, das als Katalysator die Temperatur der Dissoziation herabdrücken sollte, zugesetzt; das Gemisch kam dann, zusammen mit 10 Stahlkugeln, die das Durchmischen der Reaktionsmasse erleichtern mußten, in einen rotierenden Autoklaven von etwa 2,5 l Inhalt. Der Anfangsdruck des Wasserstoffs betrug 85 Atm. Nach 17-stdg. ununterbrochenem Rotieren mit einer Geschwindigkeit von 47 Umdrehungen pro Minute und bei einer Temperatur zwischen 440—450° wurde der Versuch unterbrochen. Nach dem Abkühlen war der Druck auf 60 Atm. gesunken. Durch neues Einpumpen von Wasserstoff wurde der Druck nunmehr auf 100 Atm. gesteigert und der Autoklav von neuem erhitzt. Nach Verlauf von 9 Stdn. blieb der Druck konstant; nach dem Erkalten betrug er 55 Atm. Die Gase bestanden aus 25% Wasserstoff und 75% Grenzkohlenwasserstoffen (berechnet auf Methan). Es hatte also eine Wasserstoff-Aufnahme von rund 250 l stattgefunden, unter gleichzeitiger Bildung von etwa 70 g Methan. Der Bomben-Inhalt erwies sich als eine ölige, braune Flüssigkeit mit grünlicher Fluoreszenz. Gleichzeitig wurde eine beträchtliche Menge (100 g) von dichtem Koks aufgefunden, der fest an den Bomben-Wandungen und den Stahlkugeln haftete. Die Koksmasse wurde 3-mal mit kochendem Benzol extrahiert, das beim Abdestillieren noch 15 g Öl lieferte, welches der Hauptmasse (120 g) hinzugesetzt wurde. Die beträchtlichen Verluste sind durch die Schwierigkeiten eines vollständigen Entfernens der Reaktionsprodukte aus dem geräumigen und mit engem Hals versehenen Autoklaven leicht zu erklären. Die Koksbildung deutet auf eine ungeeignete Wahl des Katalysators oder auf dessen Überschuß hin. Unter der Einwirkung des Eisenchlorids fand eine teilweise Verkokung des Chrysens statt, und zwar früher, als der Wasserstoff seine hydrierende Wirkung ausüben konnte. Diese Verkokung ist aber auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ohne Einfluß. Denn unsere früheren Versuche haben gelehrt, daß zwar bei der Destillation polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid ebenfalls als Hauptprodukt Koks gebildet wird, daß aber als Nebenprodukte stets dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen, welche bei der Berginisation des Ausgangsmaterials in Gegenwart von Wasserstoff und eines milder wirkenden Katalysators gebildet werden.

Zur Untersuchung wurde das flüssige Produkt durch zwei Destillationen in folgende Fraktionen aufgeteilt: I. 70—200°: 26 g, II. 200—300°: 44 g, III. 300—350°: 51 g. Der Rest war ein verharztes, schwarzes Kondensationsprodukt, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren ließ. Die erste Fraktion stellte ein Gemisch von Benzinen und Benzol-Kohlenwasserstoffen dar. Die ersteren, deren Menge allerdings gering war, sind vermutlich durch Kondensation der abgesprengten hydrierten Ringe entstanden. Beim Auflösen in 7-proz. Oleum hinterblieb eine in der Säure unlösliche, leichte ($d_{4}^{25} = 0.7120$) Kohlenwasserstoff-Schicht, die bei der Einwirkung von

²⁾ B. 26, 1544 [1893].

Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch teilweise nitriert wurde und bei der Oxydation mit alkalischer Permanganat-Lösung ein Gemisch von Benzoe- und *o*-Phthalsäure ergab. Die zweite Fraktion schied beim Ausfrieren 6 g Naphthalin ab, welches nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol sofort bei 79° schmolz. Der 1-mal über Natrium destillierte, flüssige Teil wurde zur Dehydrierung bei 310–320° über platinerte Kohle geleitet. Nach 3-maligem Überleiten, wobei sich reichlich Wasserstoff entwickelte, was auf das Vorhandensein von Hydriden hindeutete, schied das Öl in der Kälte Krystalle aus, die durch Wasserdampf-Destillation in Naphthalin und Phenanthren zerlegt wurden. Das übrigbleibende Öl wurde in das Pikrat übergeführt, das nach 5-maligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 124–125° besaß. Mit wäßrig-alkoholischer Lauge titriert, wies es einem Pikrinsäure-Gehalt von 61.85% auf, während einem Methyl-naphthalin 61.73% entsprechen. Diese Werte lassen darauf schließen, daß das Öl vorwiegend aus einem Gemisch von α - und β -Methyl-naphthalin bestand³⁾.

Die dritte Fraktion war bei Zimmer-Temperatur nahezu fest. Durch Abpressen auf der Tonplatte, Krystallisieren aus Alkohol, Absaugen und Ausfrieren konnten wir sie schließlich in zwei Komponenten zerlegen. Die Hauptmasse bildete eine krystallinische Substanz vom Schmp. 96–97°. Die Mischprobe mit einem Phenanthren-Präparat von Kahlbaum ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.1801 g Stbst.: 0.6221 g CO₂, 0.0948 g H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber. C 94.33, H 5.67. Gef. C 94.19, H 5.90.

Bei der Oxydation mit Essigsäure-Chromsäure-anhydrid wurde das charakteristische orangefarbene Chinon vom Schmp. 204–205° gewonnen.

0.2241 g Stbst.: 0.6618 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₄H₈O₂. Ber. C 80.73, H 3.89. Gef. C 80.54, H 3.97.

Also lag in dem untersuchten Kohlenwasserstoff Phenanthren vor.

Der ölige Teil der dritten Fraktion bildete ein rotes Pikrat, das jedoch nicht scharf schmolz und keine einheitliche Substanz war. Ihre geringe Menge gestattete keine eingehendere Untersuchung. Vermutlich lag in ihr ein Gemisch von Pikraten des Phenanthrens, seiner Hydride und des Chrysens vor.

Der angeführte Versuch kann von Interesse sein für die Beurteilung einiger Vorgänge bei der thermischen Behandlung der Steinkohle und ihrer Produkte. Die Anwesenheit verschiedener Hydride des Chrysens in gewissen Anteilen des Steinkohlen- und Braunkohlen-Teers halten Liebermann und Spiegel⁴⁾ für sehr wahrscheinlich; durch diese Hydride können die viscosen Eigenschaften der Steinkohlenteer-Schmieröle beeinflusst werden⁵⁾. Chrysen selbst, das E. Douath⁶⁾ in den Chloroform-Extrakten der Steinkohlen aufgefunden hat, ist ein allgemeiner Bestandteil aller pyrogenen Teere, und Schrauth⁷⁾ hat eine dem Chrysen isomere Gruppierung — die des Triphenylens — allen Stein- und Braunkohlen, sowie dem Lignin zugesprochen. Bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von Wasserstoff (besonders unter Druck) erleiden alle diese und ihnen verwandte Verbindungen

³⁾ B. 52, 1249 [1919].

⁴⁾ Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers, 4. Aufl. [1900], S. 187.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 997 [1926].

⁶⁾ C. 1909, I 461.

⁷⁾ Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

eine Vereinfachung ihres Kohlenstoffgerüsts; die Produkte dieses Abbaus, sowie die Kohlenwasserstoffe von anderer Entstehungsweise bilden den Kohlenwasserstoff-Anteil nicht nur des Kokerei-Teers, sondern auch jenes künstlichen Erdöls, welches nach dem Bergius-Verfahren entsteht.

Wir halten es für unsere Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. W. Ipatiew unseren besten Dank dafür auszusprechen, daß er uns für diese Versuche sein Laboratorium zur Verfügung gestellt hat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Leningrad, 26 Januar 1929.

112. Richard Willstätter: und László Zechmeister: Zur Kenntnis der Hydrolyse von Cellulose (II.¹) Mitteil.).

(Eingegangen am 9. Februar 1929.)

Unsere Kenntnis von der Konstitution der Cellulose hat durch die Untersuchungen von K. H. Meyer und H. Mark²) bedeutende Förderung erfahren. Dennoch hat nach einem Vortrag von H. Mark³) im Kolloquium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie F. Haber⁴), die Diskussion zusammenfassend, die neuen Argumente, die zugunsten großer, durch Hauptvalenzen verknüpfter Einheiten sprechen, noch nicht für beweisend, nämlich mehr für plausibel als zwingend erachtet und die Möglichkeit des Aufbaus aus kurzen Ketten nicht als ausgeschlossen angesehen. Es erscheint uns daher heute nicht unnützlich, die rein chemischen Beweise für die Struktur der Cellulose zu vermehren, womit wir uns der Beweisführung von H. Staudinger⁵) und von K. Freudenberg⁶) anschließen.

Im Jahre 1913 hatten wir im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie Versuche über den Abbau der Cellulose durch Acetylbromid mit Bromwasserstoff⁷) und durch hochkonzentrierte Salzsäure begonnen, wovon nur der erste Teil veröffentlicht worden ist. Die Fortsetzung unserer Arbeit in jenem und dem darauffolgenden Jahre hatte ergeben, daß bei der Hydrolyse der Cellulose zuerst dextrin-artige Produkte auftreten, und daß man weiterhin ein Gemisch von Tetraose, Triose, Biosen und Glucose erhält. Unsere Beschreibung der Oligosaccharide war noch unzureichend. Wir begannen daher gemeinsam mit Hrn. H. Citrin, die Ergebnisse nachzuprüfen und auszuarbeiten, als der Krieg ausbrach und uns verhinderte, die Untersuchung zu beenden. Sie erschien uns als so wenig ausgearbeitet, daß wir von den Ergebnissen in den Jahren nach dem Kriege nur in unseren Kolloquien Gebrauch machten, um die Anschauung, die zu Lebzeiten Emil

¹) Die erste Mitteilung: B. **46**, 2401 [1913].

²) B. **61**, 593 [1928]; H. Mark und K. H. Meyer, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **2**, 115 [1928/29]; K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. **41**, 935 [1928].

³) Ztschr. angew. Chem. **42**, 52 [1928/29].

⁴) Ztschr. angew. Chem. **42**, 52 [1928/29], u. zw. S. 53.

⁵) Ztschr. physikal. Chem. **126**, 434 [1927]; Ztschr. angew. Chem. **42**, 37 und 67 [1929].

⁶) A. **460**, 288 [1928]; B. **62**, 383 [1929].

⁷) Diesen Teil der Untersuchung haben wir nur in der Dissertation von L. Zechmeister, Zürich 1913, S. 17, veröffentlicht.