

Methylen-methyl-äthyl-keton-harnstoff, $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3):\text{CH.NH.CO.NH}_2$.

Ein Gemisch von 4.5 g Oxymethylen-methyl-äthyl-keton und 3 g Harnstoff wurde allmählich bis auf 140° erhitzt. Dabei erfolgte heftige Reaktion unter Aufsieden. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen wurde die krystallinische Masse mit Alkohol ausgezogen und der Extrakt eingengt. Die ausgeschiedene Substanz bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 156° .

0.1064 g Sbst.: 17.9 ccm N (17° , 775 mm). — $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.70.

Das für die beschriebenen Versuche verwendete Methyl-heptenon, Menthon und Carvon war von der Firma Schimmel & Co. bezogen.

400. Julius v. Braun und Gottfried Manz: Fluoranthen und seine Derivate (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 19. September 1930.)

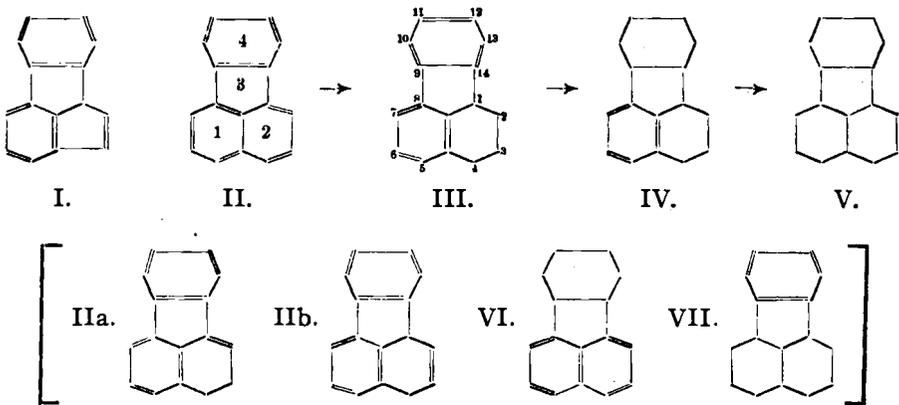
Die vor nicht langer Zeit von dem einen von uns und E. Anton¹⁾ auf synthetischem Wege ermittelte Formel II des Fluoranthens, welche die früher angenommene Formel I verdrängte, läßt eine Reihe mannigfacher, unschwer realisierbarer, chemischer Umformungen dieses Kohlenwasserstoffs voraussehen. Sie sind im hiesigen Institut auf breiter Grundlage in Angriff genommen, und als erster Abschnitt seien im folgenden die Verbindungen beschrieben, die man aus diesem tetracyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff durch mehr oder weniger ergiebige Wasserstoff-Zufuhr erhalten kann.

Die Reduktion des Fluoranthens ist bereits vor längerer Zeit von Goldschmidt untersucht worden²⁾: er fand, daß bei der Einwirkung von Natrium-amalgam und von Jodwasserstoffsäure unter nicht allzu energischen Bedingungen eine bei 76° schmelzende Verbindung resultiert, die auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ stimmende Werte ergab, demnach zum Fluoranthen (I = $\text{C}_{15}\text{H}_{10}$) im Verhältnis eines Dihydro-Produktes zu stehen schien, während eine energischere Einwirkung von JH ein flüssiges Produkt $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (Oktahydro-Derivat von I) ergab. Bei einer Wiederholung dieses letzteren Versuches stellten wir fest, daß ein Erhitzen von Fluoranthen mit JH auf Temperaturen oberhalb von 200° ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von wasserstoff-reicheren Verbindungen ergibt. Um so eindeutiger erwies sich das Erhitzen auf 180° bzw. die Einwirkung von Natrium-amalgam; das dabei resultierende, und zwar unter geeigneten Bedingungen in fast quantitativer Ausbeute zu fassende Produkt vom Schmp. 75° erwies sich mit dem von J. v. Braun und E. Anton bei der Darstellung des Fluoranthens synthetisierten 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen (III) identisch,

¹⁾ B. 62, 145 [1929].

²⁾ Monatsh. Chem. 1, 225 [1880].

das auf diesem Wege in beliebiger Menge und mit größter Leichtigkeit gewonnen werden kann.



Aus seiner ausschließlichen Bildung unter den genannten Bedingungen folgt, daß die eine Hälfte des Naphthalin-Komplexes im Fluoranthen, so wie das von vornherein wohl zu erwarten war, der Wasserstoff-Aufnahme zugänglicher als der Benzolkern 4 sein muß. Als Vorstufe von III dürfte wohl eine Dihydro-Verbindung IIa oder IIb auftreten, es war uns aber bis jetzt nicht möglich, ihre Bildung nachzuweisen: arbeitet man mit Natrium und feuchtem Äther oder mit durch Pt oder Pd angeregtem Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, so findet eine merkliche Veränderung des Fluoranthens überhaupt nicht statt; und wendet man eine Hydrierung unter Druck an, so wird wiederum III als erste wasserstoff-reichere Stufe gefaßt. Was im Hydriergut daneben enthalten ist, hängt von der hineingepreßten Menge H ab: bei Anwendung von etwas weniger als 10 Atomen H findet sich im wesentlichen neben III das 1.2.3.4.9.10.11.12.13.14-Dekahydro-fluoranthen (IV) vor; geht man mit der Menge des Wasserstoffs etwas über 10 Atome hinaus, so gesellt sich zu IV, indem III verschwindet, in kleinen Mengen die Perhydro-Verbindung V. IV kann davon durch Sulfurierung und Spaltung der Sulfonsäure befreit werden und geht bei nochmaliger Druck-Hydrierung quantitativ in den Perhydro-Körper V über.

Die Dekahydro-Verbindung, die auch aus II und III durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht und deren Konstitution sich aus der Oxydation zur 1.2.3-Benzol-tricarbonsäure ergibt, liefert bei der Dehydrierung mit PbO, ebenso wie III, Fluoranthen zurück; eine partielle Wegnahme von Wasserstoff unter Bildung des 9.10.11.12.13.14-Hexahydro-fluoranthens (VI) konnten wir nicht erreichen, auch nicht, als wir versuchten, IV alicyclisch durch 2 Atome Brom zu substituieren und 2 Mol. BrH herauszuspalten. Und ebenso wenig gelang es uns, unter den Produkten der Hydrierung neben III die Verbindung VI und neben IV das damit isomere Dekahydro-fluoranthen VII nachzuweisen: die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt also — und das ist in kurzen Worten das Resultat unserer zahlreichen Versuche — so, daß im Fluoranthen erst Ring 2, dann 4 und zuletzt 1 hydriert wird. Die sämtlichen, so entstehenden und leicht in einheitlicher Form zu fassenden Produkte stellen ebenso wie das Fluoranthen selber ein

für weitere Umformungen ungemein geeignetes Material dar, auf dessen chemisches Verhalten wir in weiteren Mitteilungen zurückkommen werden.

Beschreibung der Versuche.

Dekahydro-fluoranthen (IV).

Unrein entsteht das Dekahydro-fluoranthen, wenn man Fluoranthen mit Äthylalkohol und einer 6 Atome betragenden Menge Natrium reduziert. Das Reduktionsprodukt destilliert unter 12 mm von 195° bis gegen 220° und besteht aus einer bis gegen 200° siedenden, beim Erkalten flüssig bleibenden und einer höher destillierenden, beim Abkühlen teilweise kristallisierenden, viel Fluoranthen enthaltenden Hälfte. Der niedriger siedende Teil liefert beim nochmaligen Fraktionieren eine niedrigst (187 bis 193°, 12 mm) siedende Fraktion (15% des Ausgangsmaterials), die der Dichte (vergl. unten) und Zusammensetzung nach etwas durch eine wasserstoff-ärmere Verbindung (vermutlich III) verunreinigtes Dekahydro-fluoranthen darstellt. Verschärft man die Reduktionsbedingungen, indem man die Menge des Natriums verdreifacht und Amylalkohol verwendet, so verschwindet das Fluoranthren ganz: das unter 12 mm im wesentlichen zwischen 186° und 190° siedende, flüssig bleibende Reduktionsprodukt ist aber noch immer etwas H-ärmer als IV. Hydriert man Fluoranthen mit Ni + H₂ (am besten in Dekalin-Lösung) unter Druck, so setzt bei ca. 230° eine sehr schnelle Wasserstoff-Absorption ein, die nach dem Verschwinden von etwa 12 Atomen H eine starke Verlangsamung erfährt. Das flüssige Reaktionsprodukt fängt unter 13 mm bei 160° an zu sieden, die Temperatur steigt schnell auf 170°, und bis 176° verflüchtigt sich alles. Beim Fraktionieren erhält man nach einem kleinen Vorlauf über 80% des Ausgangsmaterials als recht einheitlich bei 174–176° siedende, nicht erstarrende, ziemlich dicke Flüssigkeit, die sich in der Zusammensetzung nur wenig vom zehnfach hydrierten Fluoranthen unterscheidet.

0.1055 g Sbst.: 0.3487 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₆H₂₀. Ber. C 90.56, H 9.43. Gef. C 90.15, H 10.20.

Die Dichte (d_4^{20}) beträgt 1.0207.

Um die ganz reine Verbindung IV herauszuholen, unterwarfen wir die Flüssigkeit, nachdem sich gezeigt hatte, daß eine Abtrennung der wasserstoff-reicheren Beimengung durch noch so sorgfältige Destillation nicht möglich ist, der Sulfurierung, die außerordentlich leicht erfolgt. Läßt man das Produkt unter Turbinieren bei 0° in die dreifache Menge konz. Schwefelsäure eintropfen, rührt kurze Zeit und verdünnt mit Wasser, so bleibt nur noch circa die Hälfte ungelöst. Das Produkt siedet fast unverändert und zeigt kaum eine Veränderung in der Zusammensetzung. Turbiniert man mehrere Stunden, so bleibt wenig mehr als der zehnte Teil ungelöst: er siedet unter 12 mm bei 168–170° und nähert sich in der Zusammensetzung der weiter unten beschriebenen Perhydro-Verbindung V. Die schwefelsaure Lösung lieferte nach dem Neutralisieren mit Soda, Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol einen festen Rückstand des sulfonsauren Salzes, der in der üblichen Weise mit konz. Salzsäure (3-fache Menge) bei 150° behandelt wurde. Der resultierende Kohlenwasserstoff zeigte nunmehr einen etwas höheren Siedepunkt (181–183°, 12 mm), eine höhere Dichte (d_4^{20} = 1.043) und erwies sich bei der Analyse als rein.

0.1112 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

C₁₆H₂₀. Ber. C 90.56, H 9.43. Gef. C 90.91, H 9.42.

Das Dekahydro-fluoranthen erstarrt auch in Eis-Kochsalz nicht, ist gegen Luft-Sauerstoff beständig, wird aber, wie das Tetrahydro-acenaphthen³⁾, leicht von Oxydationsmitteln, schon von verd. Permanganat, angegriffen: vermutlich bildet in beiden Fällen die Lötstelle <CH der Ringe 2 und 3 den Angriffspunkt. Oxydiert man mit Salpetersäure bei 160° im Rohr, dampft die klare Flüssigkeit ein, löst die Krystallmasse in Wasser, fällt mit Silbernitrat das Silbersalz, zerlegt mit Schwefelwasserstoff und dampft wieder ein, so erhält man die ganz reine Hemi-mellitsäure; sie schmolz nach dem Trocknen bei 190° unter Übergang in das bei 196° schmelzende Anhydrid und lieferte bei der Analyse:

0.1302 g Subst.: 0.2445 g CO₂, 0.0292 g H₂O.
C₉H₆O₈. Ber. C 51.43, H 2.86. Gef. C 51.22, H 2.52.

Die Versuche, dem Dekahydro-fluoranthen Wasserstoff teilweise zu entziehen, verliefen resultatlos: beim Erhitzen mit Selen auf 200° trat eine Einwirkung überhaupt nicht ein; die Einwirkung von 2 Atomen Schwefel bei der gleichen Temperatur lieferte ein von 185° bis gegen 220° (12 mm) siedendes Öl, aus dem durch Ausfrieren etwas Fluoranthen gewonnen werden konnte; der Rest war unverändertes Ausgangsmaterial (C₁₆H₂₀. Ber. C 90.56, H 9.43. Gef. C 90.73, H 9.29). Fluoranthen-Bildung trat auch beim Überleiten bei dunkler Rotglut über Bleioxyd ein. Läßt man Brom (4 Atome) bei 100° eintropfen, so wird es momentan — wie beim Tetrahydro-naphthalin — unter BrH-Entwicklung verschluckt; destilliert man dann im Vakuum, so geht unter 12 mm bei 170° bis über 200° eine Flüssigkeit über, die sich brom-haltig erweist, ihr Halogen auch bei der Behandlung mit Alkali nicht verliert, es somit wohl in aromatischer Bindung enthält. Auch die Versuche, dieses aromatische Brom durch Grignardierung und Zersetzen mit Säuren zu entfernen, führten zu keiner restlosen Eliminierung.

Perhydro-fluoranthen (V).

Die Hydrierung des Fluoranthens mit Ni + H₂ kommt, wie oben erwähnt, nach Aufnahme von etwa 12 Atomen H zum Stillstand. Isoliert man aber das Reduktionsprodukt, destilliert im Vakuum über und unterwirft ein zweites Mal der Hydrierung, so erfolgt bei 230° eine nochmalige, recht glatte Aufnahme von ca. 10 Atomen H. Das in nahezu quantitativer Ausbeute zu fassende Produkt siedet fast der ganzen Menge nach bei 168–170° unter 12 mm, ist farblos, von dicklicher Konsistenz wie das Dekahydro-fluoranthen, aber spezifisch leichter ($d_4^{25} = 0.9811$).

0.1220 g Subst.: 0.3947 g CO₂, 0.1304 g H₂O.
C₁₆H₂₆. Ber. C 88.07, H 11.92. Gef. C 88.26, H 11.96.

Beim Überleiten über PbO bei dunkler Rotglut wird das Perhydro-fluoranthen weitgehend zersplittert: man erhält ein unter 12 mm von 60° bis gegen 170° siedendes Öl von stechendem Geruch, das aus einem bunten Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe zu bestehen scheint.

Ein Gemisch von Deka- und Perhydro-fluoranthen erhielten wir, als wir Fluoranthen mit rotem Phosphor (1 Tl.) und konz. Jodwasserstoffsäure (3 Tle.) 4 Stdn. auf 250° erhitzten. Das gut getrocknete, flüssige Reduktionsprodukt ging beim Destillieren über einem Körnchen Natrium fast der ganzen Menge nach unter 14 mm bei 170–175°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 310° und 315° über, besaß ein zwischen den Dichten von IV und V liegendes spezif. Gewicht (1.01) und zeigte einen Gehalt von 89.7% C und 10.1% H. Die von Goldschmiedt (l. c.) gefundenen, etwas

³⁾ J. v. Braun u. G. Kirschbaum, B. 55, 1680 [1922].

mehr nach IV hin neigenden Werte, waren vielleicht durch etwas weniger langes Erhitzen bedingt.

Was die Struktur des Perhydro-fluoranthens betrifft, so dürfte es ein einheitlicher Kohlenwasserstoff mit *cis*-Verknüpfung der Ringe I und 2 sein; denn eine *trans*-Verknüpfung erscheint im Gegensatz zum Dekalin aus räumlichen Gründen kaum wahrscheinlich.

Tetrahydro-fluoranthen (III).

Der einfachste Weg, der vom Fluoranthen zu dessen 1.2.3.4-Tetrahydro-Verbindung führt, besteht in der Einwirkung von Natrium-amalgam in alkohol. Lösung, und zwar arbeitet man am besten so, daß man 1 Tl. Fluoranthen in 30 Tln. Alkohol löst, unter gelindem Erwärmen 14 Tle. 5-proz. Amalgam portionsweise einträgt und 48 Stdn. bei etwa 50° stehen läßt, wobei von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugesetzt und die Lauge durch Salzsäure abgestumpft wird. In der Flüssigkeit ist zum Schluß in gewissem Betrage schon ein krystalliner Niederschlag suspendiert. Man vervollständigt die Ausfällung durch Zusatz von viel Wasser und erhält in quantitativer Ausbeute einen farblosen Kohlenwasserstoff, der bei 64–75° schmilzt, beim Umkrystallisieren aus Alkohol seinen Schmp. auf 74–75° erhöht und sich als identisch mit der früher (l. c.) synthetisch gewonnenen Verbindung III erweist. Der Schmp. dieser letzteren war nach dem Überdestillieren bei 69° gefunden worden, steigt aber um 5°, wenn man sie aus Alkohol umkrystallisiert (Mischprobe).

0.1259 g Subst.: 0.4310 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₈H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.79. Gef. C 93.46, H 6.87⁴).

Das Tetrahydro-fluoranthen siedet unter 12 mm bei 203–205°, ist durch Permanganat auch ziemlich leicht angreifbar und wird weniger leicht als IV sulfuriert.

Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht. Das Pikrat vom Schmp. 186°, das Goldschmiedt aus seinen Präparaten erhalten hat, dürfte nichts anderes als das bei dieser Temperatur schmelzende Fluoranthen-Pikrat gewesen sein, das mit Leichtigkeit dank seiner Schwerlöslichkeit gefaßt werden kann, auch wenn nur kleine Mengen Fluoranthen dem Tetrahydro-Körper beigemischt werden.

Viel umständlicher ist die Isolierung von III, wenn man Fluoranthen katalytisch hydriert, und es kann auf diesem Wege nur in schlechter Ausbeute gefaßt werden; seine Bildung ist aber, wie in der Einleitung erwähnt, von Interesse, weil sie zeigt, daß Ring 2 (bzw. 1) den ersten Angriffspunkt des katalytisch angeregten Wasserstoffs darstellt.

Durch sehr vorsichtige Hydrierung bei 230° und schnelles Abkühlen gelingt es, dem Fluoranthen etwas weniger als 10 H zuzuführen. Vom flüssigen Reduktionsprodukt geht das Meiste unter 12 mm bis 192° über. Der bis 200° siedende Rest scheidet beim Stehen langsam eine farblose Krystallmasse (A) ab, die bei 62–67° schmilzt und sich nach dem Umkrystallisieren als reine Tetrahydro-Verbindung erweist. Das A in der höheren Fraktion begleitende Öl besitzt eine zwischen III und IV liegende Zusammensetzung; es reagiert nicht mit Pikrinsäure, so daß die Gegenwart des Naphthalin-Derivats VI darin sehr unwahrscheinlich erscheint.

⁴) Goldschmiedt fand für sein mit Natrium-amalgam gebildetes „Dihydro-fluoranthen“ vom Schmp. 76°: C 93.75, H 6.43.