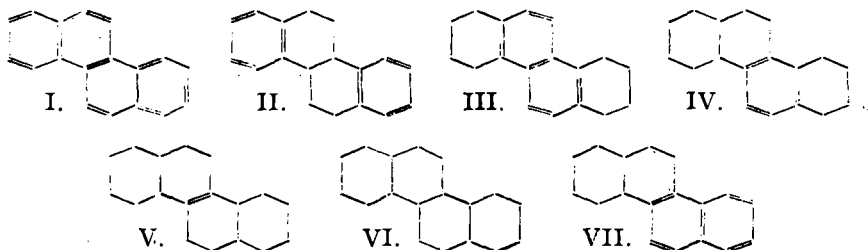


### 175. Julius v. Braun und Gerhard Irmisch: Hydrierung des Chrysens.

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

(Eingegangen am 4. April 1932.)

Die Umwandlung des Chrysens (I) in wasserstoff-reichere Verbindungen ist bisher 2-mal versucht worden: 1889 wandten Liebermann und Spiegel<sup>1)</sup> zu diesem Zweck ein längeres (16-stdg.) Erhitzen mit JH + P auf 250–260° an und erhielten, neben einem festen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 115°, der bei der Analyse auf die Perhydroverbindung VI ( $C_{18}H_{30}$ ) stimmende Werte ergab, ein bei 360° siedendes, dickliches Öl von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{28}$ , und vor 5 Jahren fand Spilker<sup>2)</sup>, daß ein Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung  $C_{18}H_{28}$  und der Dichte 1.034 sich aus dem Chrysen bei sehr energischer Druck-Hydrierung in Gegenwart von Nickel erhalten läßt.



Die Ergebnisse dieser zwei Versuchsreihen erschienen uns in zweifacher Beziehung auffallend und schwer verständlich. Es bedeutete zunächst einen Widerspruch gegenüber den Erfahrungen auf verwandten Gebieten (beim Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Fluoranthren), daß eine H-reiche Verbindung, wie VI, fest sein und verhältnismäßig hoch schmelzen soll; insbesondere wenn man bedenkt, wie tief die Schmelzpunkte der zwei raumisomeren Formen des Hexahydrochrysens (II) liegen, die wir kürzlich<sup>3)</sup> auf dem zum Chrysen führenden synthetischen Wege erhalten haben. Das zweite, nicht ganz verständliche Resultat betraf die Bildung des offenbar noch eine Doppelbindung enthaltenden Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{28}$  bei der Druck-Hydrierung trotz der von Spilker angewandten extremen Druck- und Temperatur-Verhältnisse.

Wir entschlossen uns angesichts dieser Unklarheiten, im Rahmen der von uns kürzlich auf dem Gebiet des Chrysens begonnenen Untersuchung, die Frage seiner Reduktion erneut zu prüfen, und stellten dabei folgendes fest: Hydriert man das Chrysen mit Ni +  $H_2$ , so stellt die Dodekahydroverbindung  $C_{18}H_{24}$  das erste isolierbare Produkt dar; sie ist leicht einheitlich zu fassen und besitzt Formel IV, da sie beim oxydativen Abbau die 1.2.3.4-Benzol-tetracarbonsäure (Mellophansäure) liefert. Der Weg von I zu IV führt höchstwahrscheinlich über den Oktahydrokörper III, der in der Tat in kleiner Menge gefaßt werden konnte, als ein Hydrierversuch mit noch etwas schwefel-haltigem, schwer Wasserstoff aufnehmendem Ma-

<sup>1)</sup> B. 22, 135 [1889].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 998 [1926].

<sup>3)</sup> B. 64, 2461 [1931].

terial angestellt wurde. In irgendwie erheblicherer Menge kann man aber III so nicht erhalten und auch nicht gewinnen, wenn man Chrysen mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei es sich in geringem Ausmaße neben anderen Produkten bildet. Man kann aber indirekt vom Chrysen aus bequem zu III gelangen, wenn IV mit Schwefel oder Selen dehydriert wird. Seine Konstitution folgt daraus, daß aus ihm durch Oxydation auch die Mellophansäure gebildet wird, während die isomere Verbindung VII ähnlich zur Phthalsäure führen müßte, wie es nach Schroeters Versuchen<sup>4)</sup> das Tetrahydro-phenanthren tut. Hydriert man IV, nachdem es isoliert und gereinigt worden ist, weiter, so werden auch bei mehrmaliger Wiederholung der Operation nicht mehr als 4 Atome Wasserstoff aufgenommen, und es entsteht ein dem Spilkerschen Stoff in der Dichte recht ähnlicher und mit ihm wohl identischer Kohlenwasserstoff, für den wir Formel V am wahrscheinlichsten halten: jede der anderen, noch möglichen Lagen der Doppelbindung erklärt weniger gut als die durch V ausgedrückte die unerwartet große Widerstandskraft gegen eine H-Aufnahme, den sehr großen Widerstand gegen die Aufnahme von Brom und den negativen Ausfall der Baeyerschen Permanganat-Probe. Dieses Verhalten steht nämlich nicht ganz analogielos dar: eine gewisse Parallele zu V bietet nach Hückel, Danneel, Schwartz und Gehrcke<sup>5)</sup> das  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin mit einer analogen Lage der Doppelbindung zwischen zwei C-Ringen, nur ist diese Doppelbindung doch noch aufnahmefähiger, als die Doppelbindung in V; es mag sein, daß ihre Passivität beim Übergang monocyclischer Ringegebilde zu bicyclischen zunimmt, doch läßt sich Abschließendes ohne weitere Versuche noch nicht sagen.

Ebenso wenig, wie mit katalytisch angeregtem Wasserstoff konnten wir zum Perhydro-chrysen VI nach der von Liebermann und Spiegel angewandten Arbeitsmethode (JH + P) kommen, und ihre Resultate erwiesen sich als nicht reproduzierbar: die Zusammensetzung der auch von uns, allerdings nur in geringer Menge isolierten, unscharf bei 114° schmelzenden Verbindung wies auf ein Hexahydro-chrysen hin, und es dürfte sich wohl um ein Gemisch von III und Tetrahydro-chrysen handeln. Sein öliges Begleiter entpuppte sich nicht als Hexadekahydro-chrysen ( $C_{18}H_{28}$ ), sondern stellte ein Gemisch von Chrysen-Hydrierungsprodukten von der Durchschnitts-Zusammensetzung  $C_{16}H_{24}$  dar. Damit dürfte das eingangs erwähnte, schwer verständliche Moment geklärt sein.

### Beschreibung der Versuche.

Das technische, von der Gesellschaft für Teer-Verwertung von uns bezogene Chrysen vom Schmp. 235–248° erwies sich recht stark schwefelhaltig (1.44% S) und der Einwirkung von Ni + H<sub>2</sub> unzugänglich. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Dekalin sinkt der S-Gehalt auf 0.66%, ist aber für eine Hydrierung noch zu hoch. Erst durch nachfolgendes Ver-rühren mit etwa 1.5% Natrium bei 320°, Abgießen des geschmolzenen Kohlenwasserstoffs von einer schwarzen, am Boden haftenden Masse und nochmaliges Umkrystallisieren aus Dekalin erhält man das Chrysen S-frei; die Verluste bei diesem, bei größeren Mengen recht umständlichen Reinigungs-Verfahren

<sup>4)</sup> vergl. H. Müller „Untersuchungen über hydrierte Phenanthrene“, Dissertation, Berlin 1927.

<sup>5)</sup> A. 474, 121 [1924].

sind aber sehr groß (mehr als  $\frac{2}{3}$ ). Glatt hydrierbar ist aus Inden durch Erhitzen nach Spilker<sup>6)</sup> gewonnenes Chrysen, von dem uns die Gesellschaft für Teer-Verwertung liebenswürdigerweise eine größere Menge zur Verfügung stellte.

Bei der Behandlung mit Ni + H<sub>2</sub> in 30-proz. Dekalin-Lösung im Druck-Autoklaven fanden wir, daß die Wasserstoff-Aufnahme bei 230° beginnt (H<sub>2</sub>-Druck 200 Atm.) und mit großer Geschwindigkeit, ohne einen Haltepunkt zu zeigen, bis zum Verschwinden von etwas mehr als 6 Mol. H<sub>2</sub> verläuft; von da ab erfolgt die Wasserstoff-Absorption unmerklich langsam. Der flüssige Autoklaven-Inhalt liefert beim Fraktionieren erst Dekalin, dann steigt die Temperatur schnell, und unter 12 mm verflüchtigt sich, kaum einen Rückstand hinterlassend, bei 224–226° das

#### Dodekahydro-chrysen (IV)

als fast farbloses Öl, das nach kurzem Stehen zu krystallisieren beginnt und allmählich restlos erstarrt. Der Schmp. liegt bei 38–40° und steigt beim Zerreiben mit kaltem Alkohol, der nur wenig löst, auf 55–57°.

0.1150 g Sbst.: 0.3779 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 90.0, H 10.0. Gef. C 89.62, H 10.24.

Bei 5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 170° mit etwas mehr als der berechneten Menge 30-proz. Salpetersäure, Eindampfen der klaren, gelben Flüssigkeit zur Trockne, Lösen in wenig Wasser und Einleiten von HCl-Gas erhält man eine gelbe, ganz schwach N-haltige Fällung, die zur Reinigung in wenig Aceton gelöst wurde; nach dem Filtrieren von einigen gelben Flocken wurde eingedampft und die HCl-Fällung wiederholt, wobei reine Mellophansäure vom Schmp. 236–264° (im zugeschmolzenen Röhrchen) gefaßt werden konnte (Ber. C 47.24, H 2.36. Gef. C 46.84, H 2.67). Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Dodekahydro-chrysen nicht zu einem Pikrat. Das ist wichtig, weil es die Reindarstellung von

#### Oktahydro-chrysen (III)

ermöglicht, das sich durch seine vorsichtige Dehydrierung zu bilden vermag. Erhitzt man Verbindung IV mit 2 Atomen Schwefel auf 200°, bis die nahezu berechnete Menge H<sub>2</sub>S (gemessen an gebildetem PbS) abgespalten worden ist, so erhält man ein im Hochvakuum von 172° bis gegen 200° siedendes Produkt, das sich aber — auch nach der Reinigung durch das Pikrat (vergl. weiter unten) — als etwas S-haltig erweist. Verwendet man 75% der benötigten Menge Schwefel, trennt im Reaktionsprodukt den unter 0.3 mm bis 180° siedenden Teil ab und versetzt den Rest in heißer alkohol. Lösung mit Pikrinsäure, so scheidet die rote Flüssigkeit beim Erkalten ein in schönen roten Nadelchen krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 136–139° ab, dessen Zerlegung fast reines Oktahydroprodukt III liefert. Die Ausbeute übersteigt aber nicht 25%. Sie erhöht sich auf 40%, wenn man Selen (2 Atome) verwendet, bei 320° arbeitet und das längere Erhitzen (14 Stdn. bei 10 g Dodekahydro-chrysen) in Kauf nimmt. Nach dem Überdestillieren erhitzt man mit ziemlich viel Alkohol zum Sieden, filtriert heiß von kleinen Mengen mitgebildeten Chrysens und reinigt über das Pikrat.

<sup>6)</sup> B. 26, 1544 [1893].

Das Oktahydro-chrysen schmilzt rein bei 138–140°, siedet unter 0.2 mm bei 180–181° und ist in Alkohol ziemlich schwer, aber leichter als Chrysen löslich.

0.1257 g Subst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0919 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.52, H 8.47. Gef. C 91.43, H 8.19.

Durch pyrogene Dehydrierung von Dodekahydro-chrysen (Überleiten über rotglühenden Bimsstein) und durch Erhitzen mit Ni-Pulver konnten wir es nicht fassen (es wird dabei lediglich Chrysen gebildet); es trat auch nicht auf beim längeren Kochen der alkohol. Lösung von IV mit Chinon, und nur spurenweise (erkennbar an der Rotfärbung mit alkohol. Pikrinsäure) bildete es sich beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd auf 290°. Wohl aber läßt es sich in geringer Menge isolieren, wenn man noch schwach schwefelhaltiges Chrysen mit Ni + H<sub>2</sub> hydriert, oder zur Chrysen-Reduktion Natrium und Äthyl- bzw. besser Amylalkohol verwendet. Bei der ersteren Operation ist die H<sub>2</sub>-Aufnahme sehr unbedeutend, und die vom Katalysator und unverändertem Chrysen abfiltrierte Dekalin-Lösung liefert beim Eindunsten einen Chrysen und etwas Oktahydroprodukt enthaltenden Rückstand; die Herausarbeitung des letzteren, dessen Menge 5–10% betragen dürfte, ist recht mühsam. Die Amylalkohol-Reduktion liefert nach dem Abtreiben von C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.OH einen von Öl durchsetzten Krystallbrei, der ein Gemisch mehrerer Verbindungen darstellt und durch mehrmaliges Zerreiben mit kaltem Alkohol und dann Umlösen aus heißem Alkohol einige Prozente Oktahydro-chrysen ergibt.

Oxydiert man III mit verd. HNO<sub>3</sub>, so wiederholen sich die bei der Dodekahydroverbindung beschriebenen Erscheinungen. Das in gleicher Weise isolierte Oxydationsprodukt vom Schmp. 230–260° erwies sich als reine Mellophansäure (Gef. C 47.65, H 2.59), die nur durch eine geringe Verunreinigung gelb gefärbt war. Sie wurde zur Kontrolle in das Silbersalz und dann in Benzol-Lösung mit JCH<sub>3</sub> in den Tetramethylester verwandelt, der nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umlösen aus Methanol sich rein erwies (Schmp. 128°; C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 54.19, H 4.51. Gef. C 53.88, H 4.38; C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> [Naphthalin-tetracarbonsäure-methylester]. Ber. C 60.00, H 4.44).

#### Hexadekahydro-chrysen (V).

Unterwirft man Dodekahydro-chrysen einer nochmaligen Behandlung mit Ni + H<sub>2</sub>, so beobachtet man sowohl bei 230° als auch um 300° einen äußerst langsamen Druckabfall (etwa 1 Atm. in 5 Min., während beim Übergang von I in IV der Druck-Abfall etwa 80 Atm. in 5 Min. beträgt). Arbeitet man nach längerem Erhitzen auf, so erhält man ein Öl, das unter 0.5 mm fast vollständig zwischen 165° und 170° übergeht und recht genau der Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>28</sub> entspricht.

0.0323 g Subst.: 0.1058 g CO<sub>2</sub>, 0.0319 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.52, H 11.48. Gef. C 88.74, H 11.06.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 87.80, H 12.20.

Die kleine Beimengung des H-ärmeren Dodekahydro-chrysens, auf welche die Analysen hinweisen, wird bei einer zweiten Hydrierung beseitigt, wobei der Sdp. (168°/0.5, 154°/0.3 mm) unverändert bleibt.

0.1341 g Subst.: 0.4366 g CO<sub>2</sub>, 0.1366 g H<sub>2</sub>O. — Gef. C 88.52, H 11.40.

Eine weitere Hydrierung bleibt ohne Einfluß.

Das Hexadekahydrid des Chrysens ist ziemlich dickflüssig und krystallisiert auch nach langem Abkühlen auf  $0^{\circ}$  nicht. Für  $d_4^{20}$  fanden wir 1.0129<sup>7)</sup>, für  $n_D^{17}$  1.5442, woraus sich die Mol.-Ref. zu 76.12 ergibt (ber. für  $C_{18}H_{28}$  76.15). Eiskalte Permanganat-Lösung in Gegenwart von  $H_2SO_4$  wird nicht entfärbt, Brom in  $CS_2$ -Lösung nur ganz langsam unter  $HBr$ -Abspaltung verschluckt, Erhitzen zur Rotglut liefert Chrysen.

#### Chrysen, Jodwasserstoff und Phosphor.

Behandelt man Chrysen (1 Tl.) genau nach der Vorschrift von Liebermann und Spiegel (l. c.) im Rohr mit  $JH$  (5 Tle.) und  $P$  (1 Tl.) 16 Stdn. bei  $250-260^{\circ}$ , so erhält man ein in Äther gehendes, ziemlich dickes Öl, das unter 0.4 mm in ziemlich weiten Grenzen ( $155-180^{\circ}$ , Hauptmenge  $160-170^{\circ}$ ) siedet und bei längerem Stehen erst bei Raum-Temperatur, dann bei  $0^{\circ}$  in einer sehr geringen (weniger als 5% betragenden) Menge einen Brei von farblosen Krystallblättchen (A) abscheidet. Das davon abgetrennte Öl scheidet nach abermaligem Überdestillieren wieder eine kleine Menge A ab, der restierende flüssige Teil ist aber nicht mehr, auch nicht durch Behandlung mit Alkohol, zur Krystallisation zu bringen. Er ergab bei der Analyse auf Dodeka- und nicht wie bei Liebermann und Spiegel auf Hexadekahydro-chrysen hinweisende Werte:

0.1191 g Sbst.: 0.3940 g  $CO_2$ , 0.1079 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{24}$ . Ber. C 90.00, H 10.00. Gef. C 90.23, H 10.10,

und dürfte, wie aus dem gedehnten Siedepunkt hervorgeht, ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen darstellen. Auch die Dichte ( $d_4^{20} = 1.0328$ ) und Lichtbrechung ( $n_D^{17} = 1.5681$ ) sind von den für die Hexadekaverbindung ermittelten Werten deutlich verschieden. Der krystallisierte Teil A zeigte nach gutem Abpressen auf Ton den Schmp.  $104-108^{\circ}$ , der sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich auf  $112-114^{\circ}$  erhöhte, ohne ganz scharf zu werden. Es liegt auch hier offenbar ein Kohlenwasserstoff-Gemisch vor, und zwar von der Durchschnitts-Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}$ ; z. B.:

4.160 mg Sbst.: 14.05 mg  $CO_2$ , 2.98 mg  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}$ . Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 92.11, H 7.71,

in dem sehr wahrscheinlich die Oktahydroverbindung III und deren Vorstufe, die 1.2.3.4-Tetrahydroverbindung des Chrysens, vertreten sind. Ein Perhydro-chrysen (VI), wie es Liebermann und Spiegel angenommen hatten, mit 87.81% C und 12.19% H scheidet sicher aus. Damit steht in Einklang, daß 16-stdg. Behandlung von V mit  $JH$  und  $P$  bei  $250^{\circ}$  bis  $260^{\circ}$  den Kohlenwasserstoff völlig intakt läßt. Wir fanden nach dem Erhitzen: Sdp.<sub>0.2</sub>  $155^{\circ}$ ,  $d_4^{20} = 1.0134$ ,  $n_D^{17} = 1.5445$  und endlich C 88.77, H 11.28.

<sup>7)</sup> Spilker (l. c.) fand 1.034.