

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB,
MAX FROITZHEIM und JOSEF KALOWY

Die Hydrierung des Chrysens

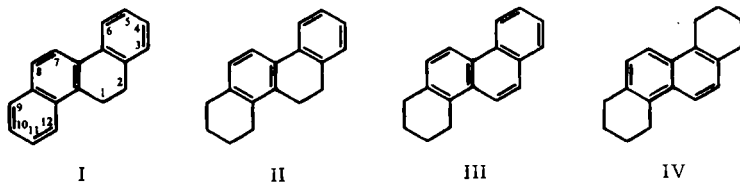
Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 18. August 1964)

Technisches Chrysen wurde mit Natrium und Wasserstoff zu Dihydrochrysen I und Hexahydrochrysen II hydriert. Katalytisch entschwefeltes Chrysen gibt bei der Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff Tetrahydrochrysen III und Octahydrochrysen IV.

Technisches, aus Steinkohlenteer gewonnenes Chrysen enthält beträchtliche Mengen Schwefel, die die Hydrierung schwierig gestalten. Es wird berichtet¹⁾, daß Chrysen bei der Hydrierung direkt Perhydrochrysen liefert. Spätere Untersuchungen von J. v. BRAUN und G. IRMISCH²⁾ zeigen ebenfalls, daß Chrysen mit Wasserstoff und Nickel schwer hydrierbar ist. Deshalb erhalten diese Autoren, wenn die Hydrierung einmal eintritt, direkt ein Dodecahydrochrysen, aus dem sie dann durch Dehydrierung mit Selen oder Schwefel Octahydrochrysen erhalten konnten.

Es wurde deshalb versucht, das Chrysen mit Natrium zu entschwefeln und gleichzeitig mit Wasserstoff zu hydrieren. Bei 245° und 300 at lassen sich auf diese Weise niedriger hydrierte Chrysene gewinnen. Das erste Hydrierungsprodukt ist das Dihydrochrysen I. Dessen Absorptionsspektrum ist in Abbild. 1 neben dem des Phenyl-naphthalins angegeben. Die Verwandtschaft ist unverkennbar. Die Feinstruktur des Dihydrochrysens wird anscheinend durch die starrere Anordnung der Ringe bewirkt. Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits von H. MOHLER und J. SORGE³⁾ über die Lithium-Verbindungen des Chrysens und deren Behandlung mit Äthanol gewonnen.



Eine weitere Darstellungsmethode über die Di-Na-Verbindung wird von S. E. HUNT und A. S. LINDSEY⁴⁾ berichtet. Die Schmelzpunktangaben weichen bei den Autoren beträchtlich ab (167° und 173°). Wir haben es daher für ratsam gehalten, nicht den

1) A. SPILKER, Z. angew. Chem. **39**, 997 [1926].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 883 [1932].

3) Helv. chim. Acta **22**, 229 [1939].

4) J. chem. Soc. [London] **1958**, 2227.

Kohlenwasserstoff mit dem höchsten Schmelzpunkt als den reinsten anzusehen, sondern vor allem darauf geachtet, daß das Absorptionsspektrum kein Chrysen anzeigt, da das letztere den Schmelzpunkt erhöht.

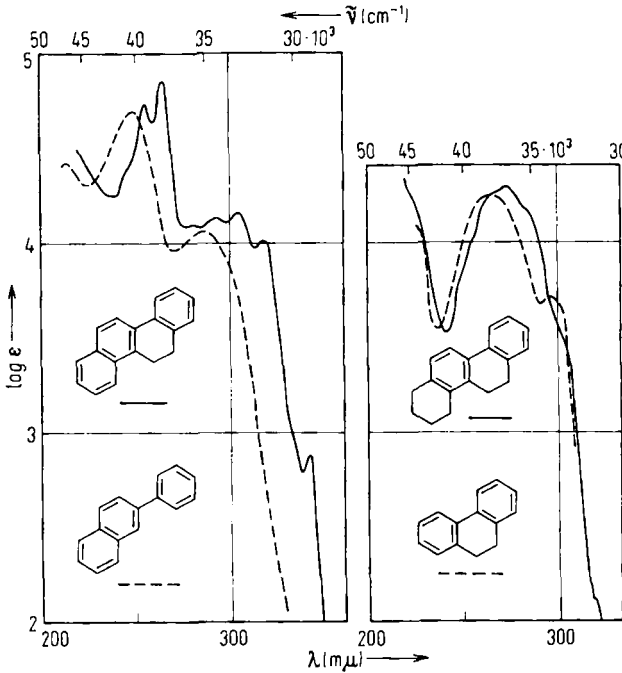


Abbildung 1 (links). Absorptionsspektren

1.2-Dihydro-chrysen (I) in Äthanol (—): (Maxima der Banden in $\mu\mu$, $\log \epsilon$ in Klammern). α : 342 (2.89); p : 318 (4.02), 305 (4.16), 294 (4.13), 282 (4.07); β : 265 (4.86), 256 (4.73).
2-Phenyl-naphthalin in Cyclohexan (---): p : 285 (4.06); β : 250 (4.70)

Abbildung 2 (rechts). Absorptionsspektren

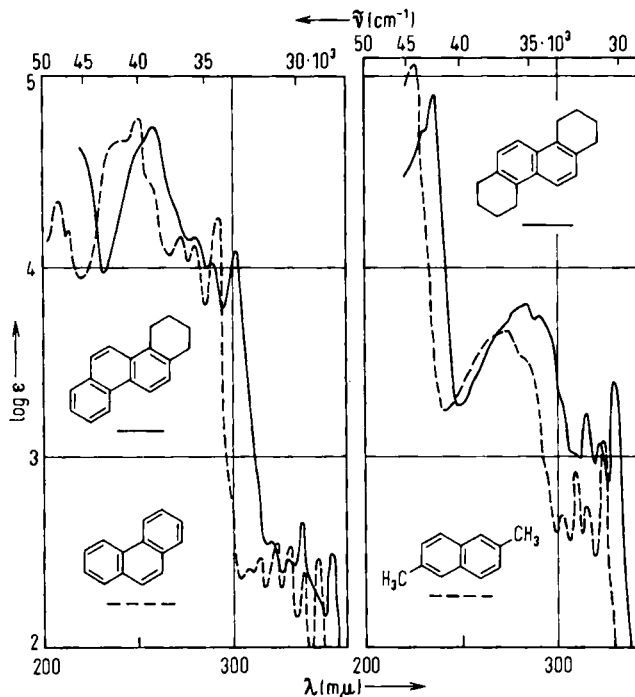
3.4.5.6.7.8-Hexahydro-chrysen (II) in Äthanol (—): (Maxima der Banden in $\mu\mu$, $\log \epsilon$ in Klammern). 274 (4.28).
9.10-Dihydro-phenanthren in Äthanol (---): 296 (3.70), 265 (4.24)

Außer der Dihydroverbindung wird mit Natrium und Wasserstoff noch die Hexahydroverbindung erhalten. Deren Absorptionsspektrum ist in Abbild. 2 wiedergegeben und zeigt eine große Verwandtschaft zu Biphenyl, weshalb Formel II zutreffend erscheint.

Will man vorsichtig mit Nickel hydrieren, so muß das Chrysen vorgereinigt werden. Dies geschieht am besten durch Entschwefelung mit einem Co-Mo- Al_2O_3 -Katalysator in β -Methyl-naphthalin bei 350° unter Wasserstoff. Die Nickelhydrierung liefert zunächst das Tetrahydrochrysen III, das mit dem von BACHMANN und STRUVE⁵⁾ erhaltenen identisch ist. Das Absorptionsspektrum ist neben dem des Phenanthrens

⁵⁾ W. E. BACHMANN und W. S. STRUVE, J. org. Chemistry 4, 456 [1939]; W. E. BACHMANN und N. C. DENO, J. Amer. chem. Soc. 71, 3062 [1949].

in Abbild. 3 wiedergegeben. Die Verwandtschaft der beiden Kohlenwasserstoffe ist unverkennbar.



Abbild. 3 (links). Absorptionsspektren

3.4.5.6-Tetrahydro-chrysen (III) in Äthanol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$, $\log \epsilon$ in Klammern). α : 351 (2.50), 335 (2.67), 328 (2.47), 319 (2.56); p : 301 (4.09), 289 (4.04), 280 (4.16); β : 258 (4.75).

Phenanthren in Äthanol (---): α : 345 (2.47), 337 (2.40), 329 (2.53), 322 (2.55), 314 (2.48), 308 (2.42); p : 293 (4.27), 281 (4.12), 273 (4.16); β : 251 (4.78), 242 (2.68)

Abbild. 4 (rechts). Absorptionsspektren

3.4.5.6.9.10.11.12-Octahydro-chrysen (IV) in Äthanol (—): (Maxima der Banden in $m\mu$, $\log \epsilon$ in Klammern). α : 329 (3.40), 322 (3.07), 315 (3.24); p : 290 (3.74), 284 (3.80); β : 236 (4.91).

2.6-Dimethyl-naphthalin in Cyclohexan (---): α : 324 (3.09), 315 (2.74), 309 (2.93), 303 (2.70); p : 284 (3.52), 274 (3.67); β : 227 (5.06)

Die weitere Hydrierung mit Nickel/Wasserstoff liefert dann das Octahydrochrysen IV, dessen Absorptionsspektrum in Abbild. 4 neben dem des 2.6-Dimethyl-naphthalins wiedergegeben ist. Der Naphthalincharakter von IV ist leicht ersichtlich. Dieses Octahydrochrysen stimmt mit dem synthetisch erhaltenen ^{2,6)} überein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Hydrierung von technischem Chrysen mit Natrium und Wasserstoff zu Di- und Hexahydrochrysen: 250 g Chrysen in 250 ccm Dekalin und 10 g Natrium werden bei 245° und 300 atü

⁶⁾ A. COHEN, J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] 1935, 1633.

^{*)} Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

Wasserstoff 5 Stdn. hydriert. Das Reaktionsprodukt wird heiß filtriert und das Natrium mit Methanol zerstört. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist meistens Chrysen und wird nicht weiterverarbeitet. Das Filtrat liefert nach Erkalten 185 g Kristalle vom Schmp. 150°, die abgesaugt und mit Benzin gewaschen werden. Durch weiteres Umkristallisieren aus Xylol lassen sich noch 35.5 g Chrysen abscheiden. Die Mutterlauge wird an Aluminiumoxyd (basisch, Akt.-Stufe II—III) mit 1 l Benzin chromatographiert. Auf diese Weise wird *1.2-Dihydrochrysen* (I) vom Schmp. 151—152° erhalten.

Weitere Mengen Dihydrochrysen lassen sich durch Einengen der Mutterlauge von der Hydrierung nach Abscheidung des Chrysens durch Chromatographie gewinnen. Die letzten Anteile enthalten auch Hexahydrochrysen II. Sie werden durch wiederholte fraktionierte Kristallisation und Chromatographie gereinigt. Das bisher unbekannte *3.4.5.6.7.8-Hexahydrochrysen* (II) schmilzt bei 110—110.5° und kristallisiert aus Benzin in Blättchen, die in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich sind. Das Absorptionsspektrum ist in Abbild. 2 wiedergegeben.

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.55 H 7.62

Das gesamte *1.2-Dihydrochrysen* wird wiederholt über das Pikrat gereinigt. Je nach dem Chrysengehalt findet man verschieden hohe Schmelzpunkte. Das nach dem Spektrum (Abbild. 1) reinste *Dihydrochrysen* bildet flache Nadeln vom Schmp. 151—152°.

$C_{18}H_{14}$ (230.3) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.97 H 6.14

Hydrierung mit Nickel zu Tetrahydrochrysen

Reinigung des Chrysens: 90-proz. Chrysen wurde mit dem gleichen Teil β -Methyl-naphthalin über einem Co-Mo-Al₂O₃-Katalysator bei 350° und 250 at Wasserstoff entschwefelt. Das Methyl-naphthalin wurde durch Destillation abgetrennt und das Chrysen aus Cumol umkristallisiert.

50 g dieses *Chrysens*, 50 g Dekalin und 3 g Raney-Nickel wurden bei 150° mit 130 atü *Wasserstoff* 3 Stdn. hydriert. Dann wurde heiß filtriert (89 g); die erkaltete Mutterlauge ergab noch 1.1 g, nach deren Abtrennung bis 250° abdestilliert wurde. Der zähflüssige Rückstand lieferte nach längerem Stehenlassen 14 g Kristalle des *3.4.5.6-Tetrahydrochrysens* (III), die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin bei 183.5—184° (Lit.⁵); 180.5—181.5° schmolzen und sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure lösten.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.91 H 6.87

Durch Vakuumdestillation der Mutterlauge und wiederholte Kristallisation aus Benzol lassen sich noch weitere Portionen Tetrahydrochrysen isolieren.

3.4.5.6.9.10.11.12-Octahydrochrysen (IV): 440 g des katalytisch vorgereinigten *Chrysens*, 170 g Dekalin und 10 g Raney-Nickel werden bei 250° 10 Stdn. bei 250 atü *Wasserstoff* hydriert. Man filtriert noch heiß und destilliert das Filtrat bei 10 Torr. Bis 215° geht Dekalin über, oberhalb von 230° ergibt das erkaltete Destillat 28 g Kristallinat vom Schmelzbereich 130—155°. Dieses wird in Benzin (Sdp. 100—120°) 1:10 umgelöst und liefert 0.8 g Kristalle vom Schmp. 208—216°, die nicht weiterverarbeitet werden. Die Mutterlauge wird an Aluminiumoxyd (basisch, Akt.-Stufe II—III) mit Benzin chromatographiert.

Die ersten Anteile des Eluates liefern farblose Kristalle, die aus Benzin bei 143.5—144° (Lit.⁶): 138—140° schmelzen. Das Absorptionsspektrum des Octahydrochrysens ist in Abbild. 4 wiedergegeben.

$C_{18}H_{20}$ (236.3) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.77 H 8.28