

626. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Studien über Hydrirung aromatischer Substanzen, welche den Einen von uns seit einiger Zeit beschäftigen, führten dazu, die Wischnogradsky-Ladenburg'sche Reductionsmethode zu modifiziren, worüber in einer kürzlich erschienenen Mittheilung über Hydrirung aromatischer Basen¹⁾ berichtet ist. Man kann so Reductionswirkungen erzielen, welche der Natriumalkoholmethode in ihrer früheren Gestalt — in einzelnen Fällen wenigstens — versagt sind, und in solchen verdient die neue Modification unbedingt den Vorzug; in allen anderen wird man an der ursprünglichen Form, welche ihr Ladenburg gegeben hat, festhalten, da dieselbe die Bedingungen einer eleganten und zweckentsprechenden Methode erfüllt.

Die bisher benutzten Versuchsobjecte, an welchen jenes Verfahren theils in alter, theils in neuer Gestalt erprobt wurde, waren Basen der Pyridinreihe, aliphatische und aromatische Nitrile und Basen der Benzolreihe²⁾. Wir haben jetzt auch die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe der nämlichen Reaction unterworfen.

Man hat sich bisher zum Zweck der Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe fast ausschliesslich der Jodwasserstoffsäure bedient, welche — bald mit, bald ohne Zusatz von gelbem oder amorphem Phosphor, bisweilen auch in Form von Jodphosphonium — oder siedend bei höherer Temperatur — bis 300° und darüber — zur Wirkung gelangte. Wer eine derartige Reduction mit Anwendung von Phosphor im Druckrohr ausgeführt hat, kennt die Unannehmlichkeiten der Operation zur Genüge, um den Wunsch nach einem dem Experimentator weniger lästigen Verfahren zu empfinden, welches mit sonstigen Vorzügen womöglich den Vortheil verbindet, dass es das Operiren mit grösseren Substanzmengen gestattet.

Als solches Verfahren darf die oben angedeutete Natriumalkoholmethode empfohlen werden; man operirt in offenen Gefässen, kann grössere Quantitäten auf einmal in Arbeit nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos — die gleichen Resultate wie früher; so gelingt es ohne Schwierigkeit, in das Phenanthren vier Wasserstoff-

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 2915.

²⁾ Auch eine aliphatische Base, das α -Naphtobenzylamin, wurde auf diese Weise reducirt, Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1708.

atome einzuführen, zu welchem Zweck man bisher¹⁾ den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlusserohr mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 210—240° erhielt. In vereinzelten Fällen beobachtet man sogar Reductionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist: es sei z. B. hervorgehoben, dass das Reten, welches nach Ekstrand's Versuchen der genannten Säure bei 200° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol vier Atome Wasserstoff aufnimmt und dass das der Hydrirung bisher gänzlich unzugängliche Diphenyl, welches G. Schultz aus dem Druckrohr, in dem es einen halben Tag dem Gemisch von Jodwasserstoff und Phosphor bei 280° ausgesetzt war, unverändert wiedergewann, nach unserem Verfahren mit Leichtigkeit zu mehr als 70 pCt. in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt werden kann.

Gegenüber den Vortheilen des empfohlenen Verfahrens darf man aber auch die Grenzen seiner Anwendbarkeit nicht verschweigen: es gestattet nicht, die Addition bis zur höchsten Hydrirungsstufe²⁾, deren die Kohlenwasserstoffe fähig sind, zu steigern, wie das Beispiel des Anthracens beweist, welches mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200—220° 6 Atome Wasserstoff, durch Natrium- und Amylalkohol aber nur 2 aufnimmt, und auf dem Gebiet der einkernigen, sehr viel schwieriger reducirebaren Kohlenwasserstoffe versagt die Methode überhaupt ihren Dienst; so haben wir uns vergeblich bemüht, mit ihrer Hilfe das Problem der Terpensynthese aus Cymol zu lösen.

Gegenstand unserer Versuche waren: Diphenyl, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphthen und Reten³⁾; die Zahl der Wasserstoffatome, welche denselben unter den beschriebenen Bedingungen einverleibt werden, ist aus folgender tabellarischen Uebersicht zu entnehmen:

Diphenyl	→ Tetrahydridiphenyl,
Naphtalin	→ Dihydronaphtalin,
Anthracen	→ Dihydroanthracen,
Phenanthren	→ Tetrahydrophenanthren,
Acenaphthen	→ Tetrahydroacenaphthen,
Reten	→ Tetrahydoretten.

Dihydronaphtalin, Dihydroanthracen und Tetrahydrophenanthren sind bereits — auf anderem Wege — von früheren Experimentatoren erhalten worden; die übrigen sind noch nicht beschrieben.

¹⁾ Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 167, 154.

²⁾ Man wird zweifelsohne auch diese erreichen, wenn man den Amylalkohol durch ein höher siedendes Product ersetzt; wir operieren jetzt — zu anderen Zwecken — mit secundärem Octylalkohol, der bei circa 180° siedet.

³⁾ Die näheren Details findet man in der Inaugural-Dissertation von W. Lodter, München 1887.

Die Ausführung war in allen Fällen die nämliche: nachdem das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der von der Theorie geforderten Menge angewandt wurde, aufgelöst war — bei Anwendung von 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol¹⁾ entsprachen, sind dazu etwa 30 Minuten erforderlich —, wurde die noch heiße Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallmagma von Natriumamylat erstarrt, in Wasser gegossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit frisch gebrühtem Kaliumcarbonat getrocknet, der Amylalkohol mit Benutzung eines Colonnenaufsatzes abdestillirt und der Rückstand entweder durch Umkrystallisiren — wie beim Anthracen-bihydrür — oder durch Fractioniren gereinigt; in der Regel geht die weitaus grösste Menge innerhalb eines geringen Temperaturintervalls sofort in nahezu reinem Zustand über; um die letzten Spuren Amylalkohol, die oft hartnäckig zurückgehalten werden, zu entfernen, lässt man zweckmässig der ersten Fractionirung eine Destillation über Natrium folgen. Unverändertes Ausgangsmaterial haben wir nur in zwei Fällen, beim Phenanthren und Reten, vorgefunden und auch bei diesen wird sich der Hydrirungsprocess voraussichtlich durch Steigerung der Natriummenge zu einem vollständigen machen lassen.

Die Ausbeuten — bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen wechselnd — schwanken zwischen 50 und 80 pCt. der Theorie; in vereinzelten Fällen erreichen sie fast die theoretisch berechnete Zahl.

Zum Zweck der Analyse wurden die Flüssigkeiten sofort nach der Destillation in Kugelchen eingeschlossen, da manche von ihnen nach Erfahrungen, die schon Gräbe²⁾ gemacht hat und die wir in analogen Fällen bestätigen konnten, durch den Luftsauerstoff verändert werden.

Dihydronaphthalin, $C_{10}H_{10}$,

siedet unter einem Druck von 713 mm bei 211° (corr.) und erstarrt bei Winterkälte zu grossen glasglänzenden Tafeln, welche bei 15.5° schmelzen.

0.1830 g gaben 0.6175 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}$		Gefunden
C	92.3	92.02 pCt.
H	7.7	7.98 >

Es zeigte sich identisch mit demjenigen, welches Gräbe und Guye³⁾ aus — mit Jodwasserstoff und Phosphor bereitetem — Tetra-

¹⁾ Nur bei besonders schwerlöslichen Substanzen wurde eine grössere Menge verwendet; beim Naphthalin haben wir Aethylalkohol benutzt, da die Siedetemperatur desselben vollkommen ausreicht.

²⁾ Diese Berichte XVI, 3029.

³⁾ Diese Berichte XVI, 3032.

hydrür erhielten, ferner auch identisch mit dem als Product der Einwirkung von Natrium und Alkohol auf die beiden Naphtonitrile kürzlich von uns¹⁾ resp. Bamberger und Boëkmann²⁾ isolirten Dihydronaphtalin.

Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$,

bildet sternförmig gruppierte, glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 108.5° , identisch mit dem von Gräbe und Liebermann³⁾ mittelst Jodwasserstoff (oder Natriumamalgam) aus Anthracen und von Liebermann und Topf⁴⁾ mit Jodwasserstoff aus Anthrachinon erhaltenen Product. Die genannten Forscher geben den Schmelzpunkt zu $106-108^{\circ}$ resp. $107-108^{\circ}$ an.

Tetrahydropheanthren, $C_{14}H_{14}$,

ist ein wasserhelles, farbloses Oel vom corrigirten Siedepunkt 300 bis 304° (723 mm), dessen Eigenschaften genau den Angaben Gräbe's⁵⁾ entsprechen, welcher den gleichen Körper durch 6—8 stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf $210-240^{\circ}$ erhielt.

Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$,

Versuche, ein Hydrür des Retens zu erhalten, waren bisher erfolglos; Ekstrand⁶⁾ bemerkte, dass er »sowohl bei Anwendung von Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung wie auch der Jodwasserstoffsäure (von 1.68 spec. Gewicht) im zugeschmolzenen Rohr und Erhitzen, zuletzt 4—5 Stunden bis auf 200° , den Kohlenwasserstoff der Hauptmasse nach unverändert wiedererhielt.

Nach unserer Methode wird leicht ein vierfach hydrirtes Derivat des Retens gebildet; da es unter Atmosphärendruck oberhalb der Thermometergrenze übergeht, wurde es durch Fractioniren im Vacuum gereinigt.

Es destillirt constant siedend bei 280° unter einem Druck von 50 mm als wasserhelles, zähflüssiges Oel von schwach weingelber Farbe, welches bei Luftabschluss auch nach längerer Zeit flüssig blieb, während es in offenen Gefässen allmählich blättrig krystallinisch erstarrte; vermutlich, weil der Luftsauerstoff die Rückoxydation zu Reten zur Folge hat.

I. 0.1066 g gaben 0.3549 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

II. 0.1741 g gaben 0.4768 g Kohlensäure und 0.1465 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1704.

²⁾ Diese Berichte XX, 1712.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 265.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 5.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 154.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 81.

Berechnet für C ₁₈ H ₂₂		Gefunden	
		I.	II.
C	90.75	90.5	90.35 pCt.
H	9.25	9.59	9.34 >

Tetrahydroacenaphthen, C₁₉H₁₄,

ist das erste Wasserstoffadditionsproduct, das sich vom Acenaphthen ableitet. Es stellt ein wasserhelles, viscoses, farbloses Oel dar, welches unter 719 mm Druck bei 249.5° (corrug.) siedet und einen schwach aromatischen Geruch besitzt.

- I. 0.1006 g gaben 0.3338 g Kohlensäure und 0.0839 g Wasser.
 II. 0.1366 g gaben 0.4545 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄		Gefunden	
		I.	II.
C	91.14	90.49	90.74 pCt.
H	8.86	9.26	8.96 >

Tetrahydrodiphenyl, C₁₂H₁₄.

Hydroderivate des Diphenyls, welche sicher als solche erkannt sind, finden sich nicht in der Litteratur; von dem Kohlenwasserstoff, C₁₂H₂₀, welchen Gräbe und Glaser¹⁾ durch Erhitzen von Carbazolin mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 300—360° gewannen, ist es sehr zweifelhaft, ob man ihn als Dekahydrodiphenyl ansprechen darf.

Versuche, dem Diphenyl auf directem Wege Wasserstoffatome zuzuführen, sind bisher resultatlos geblieben; so fand G. Schultz²⁾, dass es keine Reduction erleidet, selbst wenn es der gemeinsamen Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor längere Zeit bei 280° ausgesetzt wird.

Natrium und Amylalkohol dagegen verwandeln es unter den öfter genannten Umständen zu mehr als 70 pCt. und ohne dass es gelingt, intactes Diphenyl wieder aufzufinden, in ein flüssiges Derivat, welches um vier Atome Wasserstoff reicher ist als die Muttersubstanz.

Tetrahydrodiphenyl ist ein farbloses, wasserhelles, zähflüssiges Oel, welches den charakteristischen Geruch des Diphenyls noch in schwachem Grade zeigt; es verhält sich darin ähnlich dem Dihydro-naphthalin, in welchem auch der specifische Naphtalingeruch nicht ganz erloschen ist. Unter 716 mm Druck siedet es bei 244.8°; Diphenyl, dessen Kochpunkt vergleichshalber noch einmal von uns bestimmt wurde, unter den nämlichen Bedingungen bei 252.9°.

0.1989 g gaben 0.6616 g Kohlensäure und 0.165 g Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 356.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 205.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₄		Gefunden
C	91.14	90.72 pCt.
H	8.86	9.21 >

Die Reducirbarkeit des Diphenyls scheint uns besonderes Interesse zu verdienen; denn es gehört nicht dem Typus der — im Allgemeinen leicht Wasserstoff aufnehmenden — Kohlenwasserstoffe an, welche als Combinationen mehrerer Benzolkerne aufgefasst werden, sondern stellt ein einfaches Substitutionsproduct des Benzols dar, welches — nach bisherigen Erfahrungen — der Wasserstoffaddition nicht so leicht zugänglich sein sollte. Auf welche Ursache dieses ausnahmsweise Verhalten zurückzuführen ist, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden.

Durch Zuführung von Brom zum Tetrahydrodiphenyl und nachherige Elimination von Bromwasserstoffsäure sind wir auch zur Kenntniss wasserstoffärmerer Derivate des Diphenyls gelangt, über welche wir demnächst im Zusammenhang mit anderen, zur Charakteristik partiell hydrirter aromatischer Kohlenwasserstoffe geeigneten Beobachtungen berichten werden.

627. Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 14. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor Jahren hat Hell¹⁾ aus α -Jodbuttersäureäthylester und Silberstaub den Diäthylbernsteinsäureester dargestellt, ohne jedoch die entsprechende Säure zu isoliren. Später hat R. Otto²⁾ durch Reduction der Xeronsäure eine Säure erhalten, welche er ihrer Bildung gemäss als symmetrische Diäthylbernsteinsäure ansieht. Wegen Mangel an Material hat er diese Verbindung nicht näher untersucht und auch nicht den Ester dargestellt, um diesen mit dem von Hell erhaltenen vergleichen zu können. Diese Umstände, sowie das Interesse, welche derart zusammengestellte Säuren beanspruchen können, haben mich veranlasst, die erwähnte Säure durch directe Synthese darzustellen und näher zu untersuchen.

Ich habe die Malonsäureestermethode angewandt. Durch Einwirkung von α -Brombuttersäureester auf Aethylmalonsäureester und

¹⁾ Diese Berichte VI, 30.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 279.