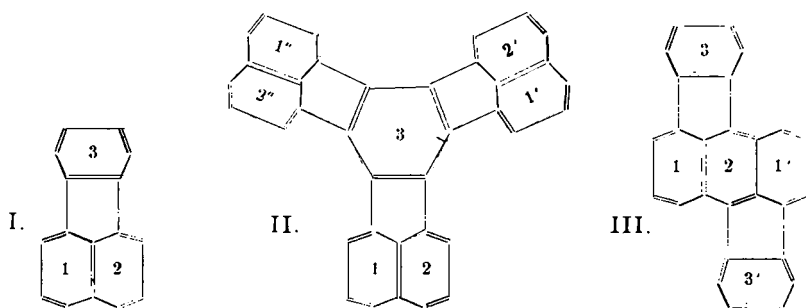


42. Julius v. Braun: Katalytische Druck-Hydrierung von Dekacyclen und Rubicen.

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

(Eingegangen am 29. Dezember 1933.)

Die Druck-Hydrierung des Fluoranthens (I) verläuft, wie vor nicht langer Zeit gezeigt werden konnte¹⁾, im Gegensatz zu der früher von Goldschmidt²⁾ angewandten Reduktion mit JH, in übersichtlicher und gut abgestufter Weise, und zwar so, daß nacheinander die aromatischen Ringe 1, 3 und zuletzt 2 mit Wasserstoff unter Bildung von Tetrahydro-, Dekahydro- und Perhydro-fluoranthren beladen werden.



Dem Fluoranthren entsprechen bis zum gewissen Grade in ihrer Bauart zwei kompliziertere Kohlenwasserstoffe: das von Dziewoński³⁾ entdeckte Dekacyclen (II), in welchem die strukturellen Elemente des Fluoranthens sich sozusagen drei-mal im Molekül wiederholen, und das von Pummerer⁴⁾ isolierte Rubicen, dem der Entdecker die Formel eines 1,9,8,10-Dibenzophenanthrens zuschrieb, dem aber auf Grund einer von Schlenk und Karplus⁵⁾ später durchgeführten Synthese die Formel III des damit isomeren 1,9,5,10-Dibenzo-anthracens zukommt; hier liegt gewissermaßen eine Verschmelzung zweier Fluoranthren-Moleküle vor.

Die Reduktion sowohl des Dekacyclens, wie des Rubicens ist bereits von Dziewoński und Suszko mit chemischen Mitteln versucht worden. Beim Rubicen⁶⁾ erhielten sie mit JH + P bei etwa 280°, neben harzigen Produkten, in einer zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge einen farblosen, krystallinen Stoff, mit Na + C₆H₁₁.OH Produkte, die in Amylalkohol im Gegensatz zum Rubicen leicht löslich waren, beim Einengen jedoch nur in Form nicht näher charakterisierbarer, dunkler, öligter Massen herauskamen. Die Behandlung des Dekacyclens mit JH + P bei 280°⁷⁾ ergab eine Masse, aus der durch Behandlung mit Lösungsmitteln eine Reihe teils amorpher, unscharf schmelzender, teils öligter Kohlenwasserstoffe gefaßt wurde, deren Summenformeln von C₃₆H₂₄ bis C₃₆H₄₄ variierten, und von denen augenscheinlich keiner etwas Einheitliches darstellte.

Die strukturelle Analogie des Dekacyclens und Rubicens mit dem Fluoranthren veranlaßte mich zu prüfen, wie weit der ähnlichen Bauart eine nach

¹⁾ J. v. Braun u. G. Manz, B. **63**, 2608 [1930].

²⁾ Monatsh. Chem. **1**, 225 [1880]. ³⁾ B. **36**, 962 [1903]. ⁴⁾ B. **45**, 294 [1912].

⁵⁾ B. **61**, 1675 [1928]. ⁶⁾ Roc. Chem. **1921**, 409. ⁷⁾ C. **1924**, I 1377.

ähnlichem Gesetz verlaufende Aufnahme des katalytisch angeregten Wasserstoffs entsprechen würde: dann war nämlich bei II in deutlichen Abstufungen die Aufnahme 1) von 12 Atomen H in den Ringen 1, 1' und 1'', 2) von weiteren 6 Atomen H im Ring 3 und 3) Perhydrierung unter Aufnahme von noch 18 Atomen H in 2, 2', 2'' zu erwarten; bei III sollte entsprechend 1) Aufnahme von 8 Atomen H in 1 und 1', 2) Aufnahme weiterer 12 Atome H in 3 und 3' und schließlich Perhydrierung unter Aufnahme von 6 Atomen H in Ring 2 erfolgen.

Die Versuche, die mit durch Nickel angeregtem Wasserstoff ausgeführt wurden, ergaben zunächst, daß unter Anwendung höherer Temperatur und höheren Druckes die polycyclischen Kohlenwasserstoffe II und III leicht mit Wasserstoff beladen werden können, und weiter, daß es unter richtigen Bedingungen unschwer gelingt, leidlich einheitliche Produkte der Reduktion zu fassen. Diese Produkte entsprechen bis zum gewissen Grade, aber nicht ganz, der oben geäußerten Erwartung: wohl nimmt das Dekacyclen bei gemäßiger Hydrierung 12 H auf, wird also in 1, 1' und 1'' mit je 4 H beladen, aber der weitere Schritt führt nicht dem Ring 3, sondern den Ringen 2, 2' und 2'' je 6 H zu, und es resultiert das Trisdekahydrodekacyclen, $C_{36}H_{48}$, das nunmehr gegen weitere H-Aufnahme resistent ist.

Beim Rubicen ergab sich, daß auch bei vorsichtiger Wasserstoff-Zufuhr die Hydrierung nicht bei den Ringen 1 und 1' halt macht, sondern — indem im ganzen 20 H aufgenommen werden — noch 3 und 3' angreift, ja daß sogar ein Teil des Kohlenwasserstoffs bis zur Perhydro-Verbindung $C_{26}H_{40}$ reduziert wird. Während diese Perhydro-Verbindung im Gegensatz zu den Versuchen von Dziewoński und Suszko auch mit $Na + C_5H_{11}OH$ unschwer in ausgezeichneter Ausbeute zu fassen war, konnte der durch Hydrierung von 1 und 1' zu erwartende Oktahydro-Kohlenwasserstoff nicht völlig sicher nachgewiesen werden.

Man kann also zusammenfassend sagen, daß eine gewisse Analogie zwischen I, II und III in der Art, wie sie katalytisch angeregten Wasserstoff aufnehmen, wohl besteht, daß aber die strukturellen Unterschiede sich auch geltend machen, und zwar in dem Sinne, daß in II der symmetrisch umklammerte Kern 3 des Moleküls der Wasserstoff-Aufnahme kaum zugänglich ist, in III dagegen der weniger symmetrisch verankerte Kern 2 sich der Wasserstoff-Aufnahme besonders zugänglich erweist.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Gottfried Manz und Werner Keller).

Dekacyclen, $C_{36}H_{18}$.

Das aus Acenaphthen durch Schmelzen mit Schwefel dargestellte und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Nitro- und Trichlor-benzol von allen schwefel-haltigen Begleitstoffen befreite Dekacyclen nimmt in Dekalin in Gegenwart von Nickel den Wasserstoff im Rühr-autoklaven bei niedriger Temperatur und niedrigem H_2 -Druck unmeßbar langsam auf. Erhöht man den Druck auf über 200 Atm., so erfolgt um 230° eine plötzliche, in wenigen Minuten zu Ende gehende Aufnahme von 30 Atomen. Der Autoklaven-Inhalt, eine klare, wenig gefärbte Flüssigkeit, wird mit Äther verdünnt, das Nickel-Pulver abfiltriert und das Dekalin und der Äther im Vakuum möglichst restlos — zuletzt unter Steigerung der Temperatur des Bades

auf 250° — abdestilliert. Das zurückbleibende, etwas rötlich gefärbte Glas wird in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt, wobei sich das in den drei Naphthalin-Kernen perhydrierte Dekacyclen in 80 % Ausbeute als weißes, krystallines Pulver fast rein vom Schmp. 212—215° abscheidet. Das Filtrat liefert eine kleine Menge eines dunkler gefärbten, von 140° bis gegen 180° schmelzenden Präparates. Durch nochmaliges Umlösen aus Benzol (welches die Verbindung, ebenso wie Chloroform, spielend leicht löst) und Alkohol läßt sich das Trisdekahydro-dekacyclen, scharf bei 215° schmelzend, fassen.

0.0318 g Sbst.: 0.1049 g CO₂, 0.0289 g H₂O.

C₃₆H₄₈. Ber. C 90.00, H 10.00. Gef. C 89.96, H 10.17.

Der neue Kohlenwasserstoff wird im Gegensatz zum Dekacyclen beim Digerieren mit konz. H₂SO₄ bei 50—60° auch nicht spurenweise angegriffen. Übergießt man ihn im Bombenrohr — ähnlich wie es Mannich⁸⁾ beim Dodekahydro-triphenylen gemacht hat — mit konz. HNO₃, schmilzt das Rohr nach Aufhören der heftigen Reaktion zu und erwärmt 4 Stdn. auf 160°, so erhält man ein schwach gelbes Krystallpulver, das in Wasser gelöst und über das Ammoniumsalz in das Pb-Salz übergeführt wurde. Aus diesem ließ sich mit H₂S in bekannter Weise Mellitsäure isolieren.

Das Trisdekahydro-dekacyclen ist bei höherer Temperatur beständig und läßt sich sogar destillieren, ohne eine Dehydrierung zu erleiden: es geht unter 0.2 mm oberhalb von 360° als zähes, hellgelbes Öl über, das in der Vorlage erst zu einem Glas erstarrt und sich bei längerem Stehen in die krystalline Form vom Schmp. 215° verwandelt. Destilliert man es über Bleioxyd, so wird es tiefgreifend unter Zersplitterung in kleine Bruchstücke verändert, die wir trotz vieler Mühe nicht in wohlcharakterisierter, reiner Form fassen konnten.

Bei Versuchen, durch partielle Dehydrierung mit Schwefel zu Zwischenstufen zwischen dem Dekacyclen und der Trisdekahydro-Verbindung, insbesondere zu den unten beschriebenen Dodekahydro-dekacyclen zu kommen, hatten wir wenig Erfolg: es entstehen kaum trennbare Gemische von Kohlenwasserstoffen, die zudem noch schwach schwefel-haltig sind. Ein wohldefiniertes Produkt läßt sich fassen, wenn man Dekacyclen mit etwa 7 Atomen Schwefel bei 200° und 20 mm im N₂-Strom bis zum Aufhören der H₂S-Entwicklung erhitzt (etwa 12 Stdn.): das braune, in heißem Benzol gelöste, von etwas Schwefel abfiltrierte, glasige Produkt läßt beim Einengen in 20 % Ausbeute ein gelbes Krystallpulver ausfallen, das nach nochmaligem Umkrystallisieren ziemlich scharf bei 245° schmilzt, um 10 H ärmer als das Ausgangsmaterial ist und wohl durch vollständige Dehydrierung des einen der drei Dekalin-Kerne in C₃₆H₄₈ zustande kommt.

0.0314 g Sbst.: 0.1056 g CO₂, 0.0229 g H₂O.

C₃₆H₃₈. Ber. C 91.91, H 8.09. Gef. C 91.72, H 8.16.

Die in einem Zug zu C₃₆H₄₈ führende Hydrierung des reinen Dekacyclens läßt sich vor Aufnahme von 30 H-Atomen nicht abbremsen; wohl aber kann man eine geringere H-Zufuhr erreichen, wenn man von nicht ganz sorgfältig gereinigtem, etwa 1 % Schwefel enthaltendem Material ausgeht: die Wasserstoff-Zufuhr erfolgt hier erst bei 280—300° und stoppt nach der Aufnahme von 18—20 H-Atomen. Der Autoklaven-Inhalt stellt

⁸⁾ B. 40, 153 [1907].

eine in Dekalin suspendierte, feste, grüne Krystallmasse dar, die man nach Zusatz von Äther absaugt, durch Digerieren mit verd. HNO_3 von Nickel befreit und nach dem Trocknen (die Menge beträgt etwa 70% des angewandten Dekacyclens, der Schmp. liegt um 280°) aus viel heißem Xylol umkrystallisiert. Die Hauptmenge scheidet sich beim Erkalten in Form goldgelber Nadelchen vom Schmp. $290-300^\circ$ ab und wird durch nochmaliges Umkrystallisieren auf den sich nunmehr nicht mehr ändernden Schmp. $303-306^\circ$ gebracht.

0.0096 g Subst.: 0.3776 g CO_2 , 0.0586 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}$. Ber. C 93.50, H 6.50. Gef. C 93.96, H 5.98.

In der Verbindung liegt im wesentlichen das Dodekahydro-Derivat des Dekacyclens vor (mit zweifellos wohl symmetrisch um den zentralen Benzol-Kern angeordneten Tetralin-Ringen), das vielleicht noch in Spuren H-ärmere Beimengungen enthält. In der Xylol-Mutterlauge befinden sich tiefer schmelzende, H-reichere Dekacyclen-Derivate, die jedoch die Isolierung einheitlicher, wohldefinierter Stoffe nicht zuließen.

Rubicen, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$.

Rubicen läßt sich aus Fluorenon und Calciumhydrid nach der Vorschrift von Schlenk und Karplus (l. c.) mit etwa 30% Ausbeute rein (Schmp. 305°) darstellen. Die Überführung in die Perhydro-Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{40}$ gelingt besonders leicht und ergiebig, wenn man es in Amylalkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt, wobei nur wenig in Lösung geht, und nun portionsweise Natrium in Überschuß (mehr als 40 Atome) einträgt. Die erst tiefrote Lösung wird allmählich hellrot, dann gelbrot. Man neutralisiert mit verd. Säure, treibt den Amylalkohol mit Wasserdampf ab und erhält im Rückstand ein beim Erkalten fest werdendes, schwach gefärbtes Öl; der Körper löst sich sehr leicht in Äther, Petroläther und Benzol, weniger leicht in Methanol und Alkohol, und schmilzt nach dem Trocknen bei $55-65^\circ$. Die Ausbeute ist fast theoretisch, und die Zusammensetzung läßt keinen Zweifel, daß die sämtlichen aromatischen Kerne des Rubicens hydriert worden sind.

0.0256 g Subst.: 0.0826 g CO_2 , 0.0251 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}$. Ber. C 88.55, H 11.45. Gef. C 88.81, H 11.08.

Destilliert man die Verbindung im Vakuum, so geht sie scheinbar ohne jede Zersetzung über (Sdp.₂ $254-256^\circ$), auch der Schmp. des glasig erstarrenden Destillats ist nur wenig geändert ($60-70^\circ$); man beobachtet aber, wie beim Sieden die Farbigkeit zunimmt und die letzten Tropfen schon deutlich rot gefärbt sind: es findet also zweifellos eine geringe Dehydrierung des offenbar sehr labilen Moleküls statt. Sehr deutlich tritt diese Dehydrierung beim Erwärmen mit sauerstoff-haltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Essigester, zutage. Wird der Kohlenwasserstoff in Essigester heiß gelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen, so scheidet sich in 10% Ausbeute ein farbloser, in Äther und Petroläther schwer löslicher Krystallbrei vom Schmp. $180-221^\circ$ ab; durch ein zweites Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf $246-248^\circ$, um dann konstant zu bleiben. Die Verbindung kommt, wie die Analyse zeigt, durch Dehydrierung der Seitenkerne 3 und 3' zustande.

4.100 mg Subst.: 13.79 mg CO_2 , 3.07 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}$. Ber. C 91.72, H 8.29. Gef. C 91.94, H 8.38.

Auch das im Essigester-Filtrat Verbleibende ist nach dem Eindunsten und Überdestillieren im Hochvakuum etwas H-ärmer als Perhydro-rubicen.

Die H-Aufnahme durch das Rubicen im Rühr-autoklaven (in Gegenwart von Dekalin) erfolgt erst um 250° mit merklicher Geschwindigkeit (H_2 -Druck etwa 200 Atm.) und führt in kurzer Zeit zur Aufnahme von fast 20 Atomen H. Die mit Äther verdünnte, gelbe Lösung wird vom Nickel filtriert, Äther und Dekalin im Hochvakuum abdestilliert und der feste, wenig gefärbte Rückstand mit kaltem Alkohol gut zerrieben. Während der Alkohol in kleiner Menge Perhydro-rubicen aufnimmt, hinterbleibt in 85 % Ausbeute ein gelblicher, in kaltem Petroläther schwer löslicher Stoff, der bei 145–160° schmilzt und annähernd der Formel $C_{26}H_{34}$ (Aufnahme von 20 H) entspricht. Er ist noch nicht ganz homogen: beim Auskochen mit Essigester bleibt in geringer Menge eine farblose, bei 265–270° schmelzende Verbindung zurück, die aus heißem Benzol in schönen Nadelchen vom Schmp. 271–273° herauskommt und annähernd der Formel $C_{26}H_{28}$ (Hydrierung von 1, 1' und 3) entspricht; aus dem Essigester kristallisiert die Hauptmenge farblos vom Schmp. 165–174°.

0.0299 g Sbst.: 0.0989 g CO_2 , 0.0256 g H_2O .

$C_{26}H_{34}$. Ber. C 90.10, H 9.90. Gef. C 90.21, H 9.60.

Die kleine Verunreinigung, die dieses offenbar durch Hydrierung der Ringe 1, 1', 3 und 3' zustande kommende Rubicen-Reduktionsprodukt begleitet, wasserstoff-ärmer ist und wohl aus der Verbindung $C_{26}H_{28}$ besteht, gelang es uns nicht zu entfernen; ebenso war eine Oxydation zur Mellitsäure nicht durchführbar, vermutlich weil mit HNO_3 zuerst eine Dehydrierung zum Rubicen erfolgt.

43. Julius v. Braun: Abbau α -gebromter Säuren zu Aldehyden und Ketonen.

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

(Eingegangen am 2. Januar 1934.)

Carbonsäuren der Formel $(H)R'.(R)CH.CH_2.CO_2H$ lassen sich über die Amine $(H)R'.(R)CH.CH_2.NH_2$, die Produkte deren erschöpfender Methylierung $(H)R'.(R)CH.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ und die Olefine $(H)R'.(R)C:CH_2$ in Ketone $(R')(R)C:O$ bzw. Aldehyde $(H)(R)C:O$ überführen; dieser das Molekül einer Säure um zwei C-Atome vermindernde Abbau, der von mir und meinen Mitarbeitern in den letzten Jahren insbesondere im Gebiet der Naphthensäuren ausgedehnte Anwendung gefunden hat, ist im allgemeinen unter den richtigen Bedingungen leicht durchführbar. Er ließ in mir den Wunsch aufkommen, nach einer Methode zu suchen, die das Molekül einer Säure nur um ein Kohlenstoffatom kürzt, d. h. eine Carboxylverbindung $R.CH_2.CO_2H$ in den Aldehyd $R.CHO$, und eine Carboxylverbindung $(R')(R)CH.CO_2H$ in ein Keton $(R')(R)C:O$ zu verwandeln vermag.

Die Aufgabe ist theoretisch wohl auf verschiedenen Wegen zu lösen; sie ist aber praktisch noch ungelöst geblieben. Den nahe liegenden Gedanken, den so bequem durchführbaren N_3H -Abbau einer halogen-freien Säure auf eine α -gebromte Säure im Sinne des Schemas:

