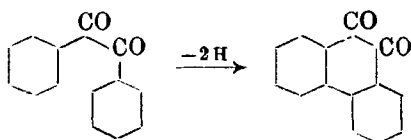


40. R. Scholl und G. Schwarzer: Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid, 5. Mitteilung¹⁾: Versuche mit Benzil, Stilben und Phenanthren.

(Eingegangen am 17. November 1921.)

I. Benzil und Aluminiumchlorid.

Schon in der ersten Mitteilung über die neue Methode haben Scholl und Seer die im Folgenden beschriebene Synthese des Phenanthrenchinons aus Benzil erwähnt und darauf hingewiesen, daß wie bei anderen in die Reaktion eingeführten Ketonen auch in diesem Falle die den Ringschluß ermöglichende Konstitution eine Vorbedingung des Erfolges sei, da sie als reaktionsbeschleunigender Faktor wirkt²⁾. Der Übergang des Benzils in Phenanthrenchinon:



entspricht somit durchaus dem Übergange des α -Naphthyl-phenylketons in Benzanthron³⁾. Er verläuft sogar bei einer um 20° tiefer liegenden Temperatur, schon bei 120°, was nicht erwartet werden konnte, da im Gegensatz zum α -Naphthyl-phenyl-keton im Benzil beide an der Verknüpfung beteiligten Benzolringe an Carbonyle gebunden sind, die bekanntlich der lockernden Wirkung des Aluminiumchlorids auf aromatisch gebundenen Wasserstoff einen gewissen Widerstand entgegensetzen. Die Ausbeute an Phenanthrenchinon beträgt aber nur etwa 25 % der Theorie, d. i. nur ein Drittel von der des Benzanthrons aus α -Naphthyl-phenyl-keton, wahrscheinlich eine Folge der Bildung von fernerstehenden Reduktionsprodukten durch den bei der Kondensation austretenden Wasserstoff.

Wenn sich die Synthese, was nicht zu bezweifeln ist auch auf Abkömmlinge des Benzils anwendbar erweist, dann werden wir über eine neue Phenanthren-Synthese verfügen, die der von Pschorr⁴⁾, was die eindeutige Vorausbestimmung der Stellung der Substituenten anlangt, als gleichwertig an die Seite zu stellen sein wird.

¹⁾ 4. Mitteilung: B. 55, 118 [1922].

²⁾ A. 394, 136 [1912].

³⁾ A. 394, 116 [1912].

⁴⁾ B. 29, 496 [1896].

Von zahlreichen Versuchsordnungen haben sich die folgenden als günstig erwiesen: Eine innig zerriebene Mischung von 2 g Benzil mit 2 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in einem mit Chlorcalcium-Rohr abgeschlossenen Reagensrohre in ein auf 120° vorgewärmtes Bad eingeführt und 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen. Die Masse wird dunkel, sintert und bläht sich unter Chlorwasserstoff-Entwicklung auf. Man zersetzt sie durch kalte verd. Salzsäure, zieht den Rückstand mit siedendem Eisessig aus, filtriert und trägt das Filtrat in kaltes Wasser ein. Die Fällung wird getrocknet, zur Entfernung harziger Nebenprodukte mit kaltem Äther ausgewaschen, bis dieser schwach gelb abläuft, wieder getrocknet und mit käuflicher Bisulfitlauge unter Zusatz von etwa $\frac{1}{8}$ Vol. Alkohol¹⁾ bei 50—60° ausgezogen. Aus der Bisulfitlösung fällt bei Zusatz von Salzsäure oder Natriumcarbonat das Phenanthrenchinon in gelben Flocken oder Nadeln und wird zum Zwecke vollständiger Reinigung aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Schmp., wie von Fittig und Ostermayer²⁾ beobachtet, 198° (unkorr.). Ausbeute 25 % der Theorie. Ein fast reines Phenanthrenchinon erhält man auch, wenn man den durch Zersetzen der Aluminiumchlorid-Schmelze mit angesäuertem Wasser erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag gleich mit Bisulfitlauge unter Zugabe von etwas Alkohol auszieht, aus dem Filtrat erst mit wenig Natriumcarbonat eine dunkelbraune Verunreinigung fällt (sehr wenig) und das Filtrat von dieser dann mit Natriumcarbonat über-ättigt.

Zur Reinigung kann man auch, aber mit weniger gutem Erfolge, das von Kehrman und Mathisson³⁾ entdeckte rote Nitrat des Phenanthrenchinons benutzen, indem man das Rohprodukt mit warmer konz. Salpetersäure auszieht.

0.0858 g Sbst. : 0.2535 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₁₄H₈O₂ (208.06). Ber. C 80.75, H 3.88.

Gef. » 80.58, » 4.00.

Neben Phenanthrenchinon entstehen, besonders reichlich, wenn man Benzil mit der 2- bis 5-fachen Menge Aluminiumchlorid mehrere Stunden bei 80—100° zusammenbäckt, zwei in Natronlauge mit gelbroter bis brauner Farbe lösliche Produkte, deren eines aus der alkalischen Lösung durch Luft-Sauerstoff oder Ferricyankalium oder Natriumhypochlorit, das andere erst durch Ansäuern gefällt wird. Phenanthrenhydrochinon und Anthrahydrochinon liegen nicht darin vor. Weiter wurden diese Substanzen nicht untersucht.

¹⁾ Ohne Zusatz von Alkohol geht Phenanthrenchinon in Bisulfitlauge sehr langsam in Lösung, mit Alkohol sofort.

²⁾ A. 166, 366 [1873]; B. 5, 934 [1872]. ³⁾ B. 35, 343 [1902].

Desoxy-benzoin bleibt beim Verbacken mit Aluminiumchlorid bei 100° fast ganz, bis 200° zum großen Teil unverändert. 9-Oxy-phenanthren (Phenanthron) konnte nicht nachgewiesen werden.

II. Stilben und Aluminiumchlorid.

Die im ersten Kapitel beschriebene Überführbarkeit von Benzil in Phenanthrenchinon durch Verbacken mit Aluminiumchlorid veranlaßte uns zu Versuchen, die von Graebe¹⁾ auf pyrogenem Wege durchgeführte Umwandlung des Stilbens in Phenanthren durch Aluminiumchlorid bei niederen Temperaturen zu bewerkstelligen. Einen weiteren Anreiz für diese Versuche fanden wir in der Tatsache, daß H. Biltz²⁾ aus α, α' -Diphenyl-stilben (Tetraphenyl-äthylen) mit Aluminiumchlorid in siedendem Benzol 9.10 Diphenyl-phenanthren erhalten hat. Das Ziel konnte indessen nicht erreicht werden. Durch die Äthylengruppe des Stilbens wird der Reaktionsverlauf in andere Bahnen gelenkt, und das abweichende Verhalten des Diphenyl-stilbens erklärt sich ungezwungen aus der allgemein beobachteten Tatsache der starken Beanspruchung der Affinitätskraft des Kohlenstoffs durch Phenylgruppen, wodurch der ungesättigt äthenoide Charakter im Tetraphenyl-äthylen zum Verschwinden gebracht wird, was ja auch darin zum Ausdruck kommt, daß Tetraphenyl-äthylen kein Brom addiert.

Unsere Versuche mit Stilben haben ergeben, daß dieses durch Aluminiumchlorid, wie schon Liebermann und Prafulla Mitter³⁾ vermutet haben, schon bei der Temperatur des siedenden Schwefelkohlenstoffs in ein Polymeres verwandelt wird. Nach unseren Bestimmungen des Molekulargewichts in siedendem Benzol ist die Polymerisation wahrscheinlich höchstens bis zum Trimeren, $(C_{14}H_{12})_3$, vorgeschritten. Mit dem von Ciamician und Silber⁴⁾ durch Sonnen-Belichtung von Stilben erhaltenen, krystallisierbaren, farblosen Dimeren vom Schmp. 163° ist unsere Substanz, wie der direkte Vergleich ergab, jedenfalls nicht identisch. Vielleicht spielen sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Stilben unter Wasserstoff-Verschiebung ähnliche Vorgänge ab wie bei den Kondensationen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Olefinen⁵⁾ und Olefin-carbonsäuren⁶⁾, etwa unter Bildung einer Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, oder mehreren stellungs-

¹⁾ A. 167, 157 [1873]. ²⁾ B. 38, 205 [1905].

³⁾ B. 45, 1212 [1912]. ⁴⁾ B. 35, 4129 [1902].

⁵⁾ vergl. Balsohn, Bl. [2] 31, 539 [1879]; Friedel, Crafts, A. ch. [6] 14, 433 [1888]; Gättermann, Fritz und Beck, B. 32, 1122 [1899].

⁶⁾ Eijkman, Chem. Weekblad 5, 655 [1908].

isomeren Verbindungen von dieser Konstitution. Mit dieser Auffassung könnte das Verhalten unseres Produktes bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in Einklang gebracht werden. Dabei entsteht eine bisher nicht in reiner Form erhaltene Säure, anscheinend von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_6$, die wir mit allem Vorbehalte als Benzil-dicarbonensäure, bezw. als Mischung verschiedener Benzil-dicarbonensäuren, auffassen wollen.

Wir verfahren beim Zusammenbringen von Stilben und Aluminiumchlorid im wesentlichen nach den Angaben von Liebermann und Prafulla Mitter, die keine Einzelheiten angeben, und überschichteten 5 g sublimiertes und gepulvertes Aluminiumchlorid mit 30 g trockenem Schwefelkohlenstoff, trugen unter zeitweiligem Schütteln allmählich 3 g feingepulvertes Stilben ein und erhitzen 8 Stdn. auf dem Wasserbade. Die Masse wird dunkel, und es entweicht Chlorwasserstoff. Es wurde mit Salzsäure zersetzt, der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgetrieben, die beim Abkühlen erstarrte und von der Flüssigkeit getrennte Schmelze gepulvert, das Pulver mit siedendem Alkohol ausgezogen, der geringe Mengen Substanz, aber weder Stilben noch Phenanthren, in Lösung nimmt, der ungelöste Rückstand in kaltem Benzol gelöst, die Lösung filtriert und das rote, grün fluoreszierende Filtrat mit Petroläther versetzt. Dabei fällt ein gelbes Produkt in amorphen Flocken aus. Diese Umfällung wurde öfters wiederholt, da sich die Verbindung als nicht krystallisierbar erwies.

Für die Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet, da die Substanz sich bei 100° anscheinend langsam autoxydiert. Vielleicht aus demselben Grunde (Bildung von Holoxyden) treten bei unvorsichtig geleiteter Verbrennung leicht Explosionen ein und man erhält unbrauchbare, viel zu niedrige Werte.

0.1289 g Sbst.: 0.4392 g CO_2 , 0.0812 g H_2O .
 $(C_{14}H_{12})_x$. Ber. C 93.28, H 6.72.
 Gef. » 92.93, » 7.05.

Hr. Prof. F. Pregl hatte die Liebenswürdigkeit, eine Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach seiner Siedemethode in Benzol¹⁾ auszuführen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

Benzol (K = 26.7) 1.34 g; Sbst.₁ = 11.470 mg, Sbst.₂ = 19.05 mg, Sbst.₃ = 25.56 mg; $\Delta_1 = 0.040^\circ$, $\Delta_2 = 0.040^\circ$, $\Delta_3 = 0.040^\circ$. — Gef. $M_1 = 579$.

Die gefundenen Werte lassen erkennen, daß schon bei 11.470 mg Substanz die Löslichkeitsgrenze mindestens erreicht, wahrscheinlich überschritten

¹⁾ vergl. die quantitative organische Mikroanalyse von Fritz Pregl. Berlin (Springer), 1917.

war, daß also schon das Molekulargewicht von 579 als zu hoch gelten muß. Die Polymerisation kann also höchstens bis zum Trimeren $(C_{14}H_{12})_3$ mit dem Molekulargewicht 540.28 vorgeschritten sein. Liebermann und Prafulla Mitter haben aus einer einzigen Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzol mit einer 1.5-proz., also weit über die Löslichkeitsgrenze in siedendem Benzol mit Substanz versetzten, offenbar kolloidalen Lösung das Molekulargewicht 1498 abgeleitet. Nach Vorstehendem muß dieser Wert als um ein Vielfaches zu hoch bezeichnet werden.

Die Substanz sintert nach vorherigem Dunkeln bei etwa 165° und verkohlt bei höherer Temperatur¹⁾. Sie löst sich fast gar nicht in Alkohol, Äther, Ligroin, Aceton, Eisessig, leichter in Benzol, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, gelblich mit ganz schwacher schmutziggroener Fluorescenz (Verunreinigung?). Nach diesen Eigenschaften enthält sie weder Anthracen noch Dihydro-anthracen. Konz. Schwefelsäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer mit gelbbrauner Farbe. Ein Pikrat ließ sich nicht erhalten.

Sowohl Kaliumpermanganat in Wasser, als auch Chromsäure in Eisessig werden, das erste sehr langsam, das zweite rasch, in der Siedehitze reduziert, ohne daß es gelungen wäre, Abbauprodukte zu fassen. 24 Stdn. mit der 20-fachen Menge verd. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 auf 150° erhitzt, wird der Körper zu einer gelben, in kaltem Wasser unlöslichen, in Äther und heißem Alkohol ziemlich leicht löslichen stickstoff-freien amorphen Säure oxydiert, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $[C_8H_5O_2]_x$, die aus kalter Sodaauslösung umgefällt werden kann. Die gelbe Sodaauslösung wird beim Erwärmen unter Kohlendioxyd-Entwicklung rotgelb. Das Produkt konnte bisher nicht in einheitlich kristallinischer Form erhalten werden.

5.028 mg Sbst.²⁾: 11.85 mg CO_2 , 1.675 mg H_2O . — 4.875 mg Sbst.: 11.45 mg CO_2 , 1.52 mg H_2O .

$C_{16}H_{10}O_6$ (298.1). Ber. C 64.41, H 3.38.

Gef. > 64.27, 64.06, • 3.73, 3.49.

III. Phenanthren und Aluminiumchlorid.

Um zu prüfen, ob das im zweiten Kapitel beschriebene, aus Stilben und Aluminiumchlorid erhaltene Kondensationsprodukt etwa über die Vorstufe des Phenanthrens entstanden sei, haben wir auch Phenanthren auf sein Verhalten gegen Aluminiumchlorid geprüft.

Gibt man zu Phenanthren in Nitro-benzol wasserfreies Aluminiumchlorid, so entstehen — wie übrigens auch aus Anthracen —

¹⁾ Liebermann und Mitter sprechen von einem unscharfen Schmelzpunkt bezw. Zersetzungspunkt von 220° .

²⁾ Die Mikro-Analysen wurden von Hrn. Dr. Hans Lieb in Graz ausgeführt.

schon bei gewöhnlicher Temperatur schwarze, unerquickliche Massen. Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff an Stelle von Nitrobenzol gewinnt man dagegen, wenn man 1 g gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtet, allmählich 2 g Phenanthren zugibt und 8 Std. auf dem Wasserbade im Sieden erhält, bei sachgemäßem Aufarbeiten einen gelben amorphen Stoff, der dem Produkte aus Stilben in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel ähnlich, im übrigen aber von ihm verschieden ist. Die Substanz wird dunkel und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 225°. Mit konz. Schwefelsäure wird sie in der Kälte, ohne in Lösung zu gehen, fast schwarz, beim Erwärmen entsteht zuerst eine schmutzig-violette, später eine schmutzig-grüne Lösung. Ein Pikrat konnte nicht gewonnen werden.

0.1478 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0848 g H₂O.
 (C₁₄H₁₀)_x. Ber. C 93.81, H 6.19.
 Gef. » 93.80, » 6.42.

Die Analyse der wie bei dem Produkte aus Stilben vorbereiteten Substanz stimmt am besten auf die empirische Formel: (C₁₄H₁₀)_x (Phenanthren = C₁₄H₁₀) mit den theoretischen Werten C 93.81, H 6.19. Ob dem so ist oder — was mehr wahrscheinlich — ob, wie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Stilben, die Zusammensetzung unverändert geblieben ist, also ein polymeres Phenanthren [C₁₄H₁₀]_x vorliegt, und die Analyse durch etwas Feuchtigkeit oder andere Fremdstoffe fehlerhaft beeinflusst ist, müßte durch weitere (nicht im Plane der Arbeit gelegene) Versuche entschieden werden.

Auch die von Hrn. Prof. F. Pregl in liebenswürdiger Weise ausgeführte Mikro-Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol hat kein eindeutiges Ergebnis gehabt.

Benzol (K = 26.7) 1.34 g; Sbst.₁ 8.53 mg, Sbst.₂ 16.22 mg, Sbst.₃ 25.20 mg; Δ_1 0.026°, Δ_2 0.037°, Δ_3 0.059°. — Gef. M₁ 662, M₂ 885, M₃ 855.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß die Verbindung in 0.63-proz. siedender benzolischer Lösung (8.53 mg Sbst.) etwa das 3.7 fache, in 1.2-proz. Lösung (16.22 mg Sbst.) etwa das 5-fache des einfachen Molekulargewichts (Phenanthren C₁₄H₁₀ = 178) hat. Der letzte Wert bleibt bei steigender Konzentration innerhalb der Fehlergrenzen konstant, würde also wahrscheinlich schon bei Konzentrationen zwischen 0.63 und 1.2 % erreicht worden sein. Aus diesem Grunde und aus anderen, in der beschränkten Genauigkeit der Methode liegenden Gründen kann dem durch lineare Extrapolation aus M₁ und M₂ für unendliche Verdünnung sich ergebenden Werte von 420 nur ein geringes Gewicht beigemessen werden. Wäre z. B. der für M₁ gefundene Wert von 662 auch nur um 3 1/4 % zu hoch, was, wie die Differenz von M₂ und M₃ zeigt, durchaus innerhalb der Fehlergrenzen läge, wäre der richtige Wert also 638.8, dann ergäbe sich aus M₁ und M₂ für un-

endliche Verdünnung das Molekulargewicht zu 370, also nahezu der Wert für ein dimeres Phenanthren.

Konz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.41 verwandelt das Produkt schon bei kurzem Schütteln bei -8° in eine in der Säure unlösliche Nitroverbindung, die nicht in krystallinische Form gebracht werden konnte. Die Empfindlichkeit des Phenanthrens gegen Salpetersäure¹⁾ ist also in dem Kondensationsprodukt mit Aluminiumchlorid noch erhalten.

Aus den Versuchen geht jedenfalls hervor, daß das aus Phenanthren mit Aluminiumchlorid gewonnene Produkt mit dem aus Stilben erhaltenen nicht identisch ist.

41. Roland Scholl und Christian Seer: Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid, 6. Mitteilung : Versuche mit Phenol-äthern und mit Diphenyl-methan

(Eingegangen am 17. November 1921.)

I. Phenol- bzw. Naphthol-äther und Aluminiumchlorid.

Die Tatsache, daß Phenol-äther infolge des höheren Betrages an verfügbarer Partialvalenz im allgemeinen und im besonderen bei Friedel-Craftsschen Synthesen leichter reagieren als die Grundkohlenwasserstoffe, ihre kerngebundenen *para*- und *ortho*-ständigen Wasserstoffatome somit besonders leicht beweglich sind, führt zu der Vermutung, daß sie ein für die Verknüpfung aromatischer Kerne durch Abspaltung aromatischen Wasserstoffs durch Aluminiumchlorid vorzugsweise geeignetes Material darstellen werden. Und da das Naphthalin verglichen mit dem Benzol, wie im allgemeinen, so auch bei Einwirkung von Aluminiumchlorid eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit aufweist — aus Benzol und Aluminiumchlorid entsteht bei 180 — 200° Biphenyl²⁾, aus Naphthalin aber schon unter 100° Binaphthyl⁴⁾ —, darf man erwarten, daß auch die Äther des Naphthalins eine größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Aluminiumchlorid aufweisen werden als die des Benzols. Wir haben diese Vermutungen

¹⁾ Wieland und Rahn, B. 54, 1772 [1921].

²⁾ 5 Mitt. voranstehend.

³⁾ Die Angaben von Pummerer und Binapfl, B. 54, 2768 [1921], daß die Reaktion auf die Benzol-Reihe bisher überhaupt nicht übertragbar gewesen sei, trifft nicht zu.

⁴⁾ vergl. Scholl und Seer, A. 394, 114 [1912].