

# Über die katalytische Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen und den Aufbau kondensierter Systeme durch Aluminiumchlorid

von

**Roland Scholl und Christian Seer.**

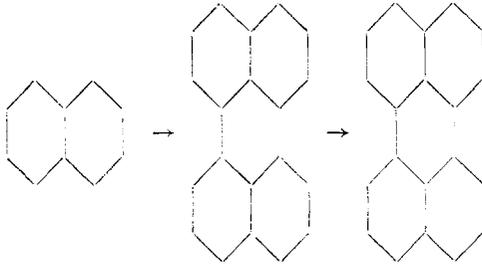
Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1911.)

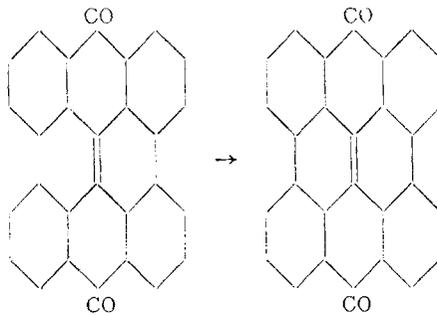
Bekanntlich haben Sabatier und seine Mitarbeiter im Anschluß an ihre schönen Arbeiten über die Hydrierung organischer Verbindungen durch die katalytische Wirkung fein verteilter Metalle auch eine Methode zur katalytischen Abspaltung von Wasserstoff aufgefunden, die auf der Verwendung derselben Metalle beruht. Auf diesem Wege Wasserstoff aus aromatischen Kernen abzuspalten und dadurch aromatische Reste miteinander zu verknüpfen, ist indessen nicht gelungen. Zur Durchführung solcher Reaktionen war man bisher auf die Verwendung von Oxydationsmitteln angewiesen, die bekanntlich nur in besonderen Fällen zum Ziele führen, oder auf die Anwendung der Kalischmelze oder »pyrogener Temperaturen« — es sei an die Destillation der Steinkohlen, an die Darstellung von Diphenyl aus Benzol erinnert —, wobei von einer Methode kaum die Rede sein kann.

Es hat sich nun im wasserfreien Aluminiumchlorid ein Mittel gefunden, das die Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen in solchem Maße beschleunigt, daß sie schon bei Temperaturen in der Nähe von 100° in den Bereich

synthetischer Verwendbarkeit gelangt. Über einige hierher gehörige Fälle ist schon im vergangenen Jahr berichtet worden. Naphthalin und  $\alpha$ -Dinaphthyl werden beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf  $180^\circ$ , beziehungsweise  $140^\circ$  in Perylen verwandelt.<sup>1</sup>



Das von Scholl und Mansfeld durch Reduktion von  $\alpha$ -Dianthrachinonyl gewonnene *meso*-Benzdianthron geht mit Aluminiumchlorid bei  $140^\circ$  glatt und quantitativ über in *meso*-Naphthodianthron.<sup>2</sup>

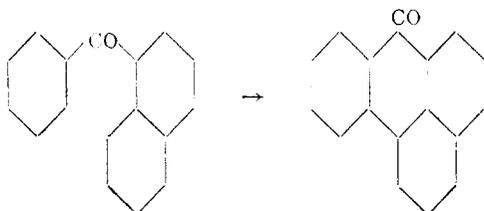


Aber wir haben seither eine größere Zahl weiterer Fälle beobachtet, aus denen hervorgeht, daß man durch Zusammenbacken aromatischer Substanzen mit Aluminiumchlorid bei Temperaturen von etwa  $80$  bis  $140^\circ$  namentlich in solchen Fällen aromatische Kerne verknüpfen kann, wo, wie bei zweien der oben genannten Beispiele, der Austritt von Wasserstoff die Bildung neuer Ringe zur Folge hat.

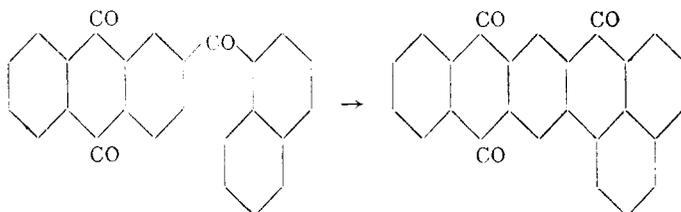
<sup>1</sup> Scholl, Seer und Weitzenböck, B. 43, 2203 (1910).

<sup>2</sup> Scholl und Mansfeld, B. 43, 1737 (1910).

1. Wenn man  $\alpha$ -Naphthyl-phenyl-Keton mit Aluminiumchlorid bei  $140^\circ$  zusammenbäckt, erhält man in guter Ausbeute und im Zustande großer Reinheit das zuerst von Bally und Scholl<sup>1</sup> durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Anthranol dargestellte Benzanthron:

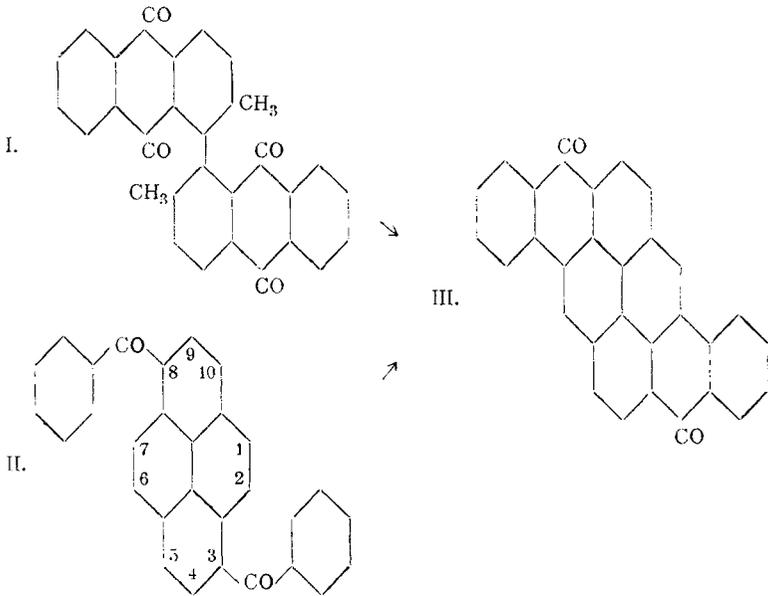


Dieser Übergang ist ein typisches Beispiel für eine ganz allgemeine Reaktion. Aromatische Mono- und Polyketone, die wenigstens eine freie Peristellung zu einem Ketoncarbonyl enthalten, erleiden diese Kondensation in derselben Weise. Um ein weitläufigeres Beispiel anzuführen, so geht 2-Anthraquinonyl- $\alpha$ -naphthyl-keton bei dieser Reaktion der Hauptsache nach über in 6.7-Phthaloyl-benzanthron:

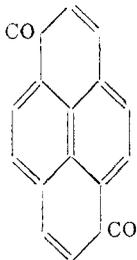


2. Die neue Methode hat uns in den Stand gesetzt, der nahen chemischen Verwandtschaft des seinerzeit von dem einen von uns aus 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl (I) synthetisierten Pyranthrons (III) mit Pyren einen direkten experimentellen Ausdruck zu verleihen. Durch Benzoylieren von Pyren erhält man nämlich neben Mono- und Tribenzoylpyren ein Dibenzoyl-pyren (II), das beim Zusammenbacken mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Pyranthron übergeht.

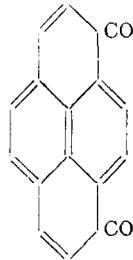
<sup>1</sup> B. 44, 1656 (1911).



Diese Synthese ist zugleich ein Beweis für den Eintritt der Benzoyle in die Stellungen 3 und 8 des Pyrens, und daraus darf man wohl weiter den Schluß ziehen, daß auch Oxydationsmittel an diesen Stellen angreifen, dem »Pyrenchinon« also die Formel eines 3.8-Diketo-pyrens und nicht die von Bamberger und Philip<sup>1</sup> vorgeschlagene und von Goldschmidt<sup>2</sup> unter Berücksichtigung von Thiele's Theorie der Partialvalenzen befürwortete Formel eines 3.10-Diketo-pyrens zukommt.



3.8-Diketopyren

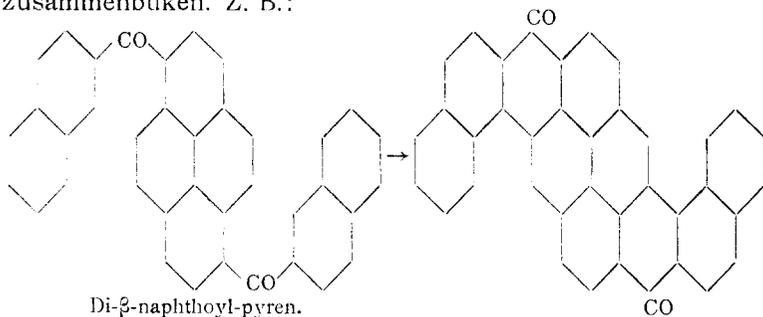


3.10-Diketopyren

<sup>1</sup> A. 240, 147 (1887).

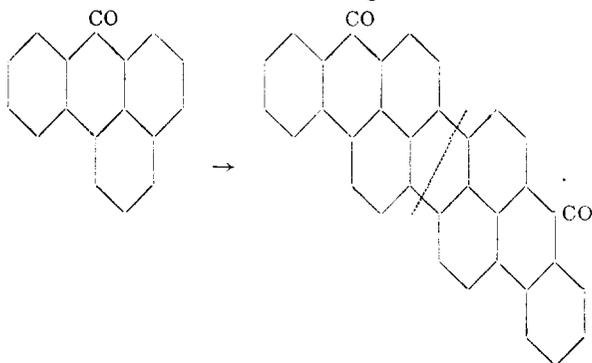
<sup>2</sup> A. 351, 230 (1907); vergl. auch Langstein, M. 31, 861 (1910).

Auf die angegebene Weise werden sich natürlich zahlreiche Pyranthrone gewinnen lassen. So haben wir zunächst ein auf anderem Wege vergeblich angestrebtes Ziel erreicht, nämlich die Synthese von Dibenz-pyranthronen, indem wir Di- $\alpha$ - oder Di- $\beta$ -naphthoyl-pyren mit Aluminiumchlorid zusammenbuden. Z. B.:

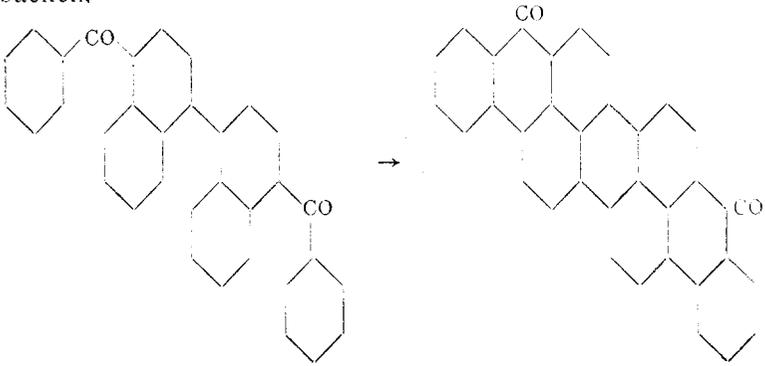


Diese Farbstoffe erzeugen aus blauer Küpe bedeutend rötere Färbungen als Pyranthron. Ihre Darstellung auf diesem Wege ist ohne technische Bedeutung, denn die einzige ergiebige seinerzeit von G. Goldschmidt entdeckte Quelle für Pyren, das bei der Quecksilbergewinnung in Idria auftretende Stuppfett, ist seit dem Aufgeben des alten Muffelofenbetriebes im Jahre 1882 versiegt.

3. Eine weitere Frucht der neuen Methode ist die Synthese und damit zugleich die Bestätigung und einwandfreie Bestimmung der Konstitutionsformel des von Bally beim Verschmelzen von Benzanthron mit Kali aufgefundenen Violanthrons. Auf Grund dieser Bildungsweise hat Bally für das Violanthron die folgende Formel aufgestellt:

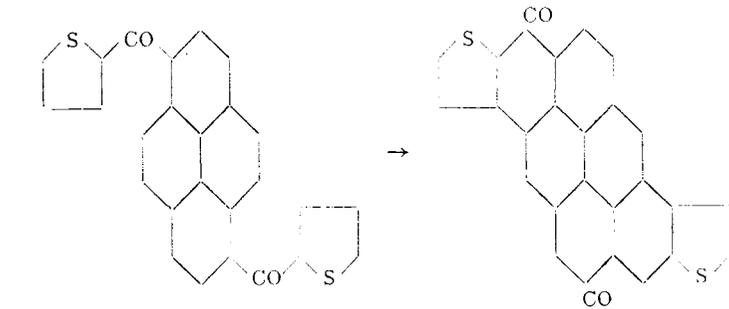


Der Farbstoff wäre darnach ein Derivat des von Scholl, Seer und Weitzenböck dargestellten Kohlenwasserstoffes Perylen (siehe oben), und es lag nahe, das Perylen zum Ausgangspunkte einer Synthese desselben zu machen. Ein von uns dargestelltes Dibenzoyl-perylen<sup>1</sup> hat sich aber durch Backen mit Aluminiumchlorid nicht in Violanthron verwandeln lassen, offenbar weil die Benzoyle nicht die für eine solche Synthese erforderlichen Stellen innehatten. Dagegen ist es uns gelungen, das 4.4'-Dibenzoyl-1.1'-binaphthyl mit Aluminiumchlorid bei 95 bis 100° zu Violanthron zu verbacken.



wobei also das Aluminiumchlorid zugleich mit den Benzanthronbindungen auch die Perylenbindung zu Wege bringt.

4. Auch heterocyclische Ringe lassen sich miteinander verbinden. Als Beispiel sei das 3.8-Di- $\alpha$ -thenoyl-pyren angeführt, das sich mit Aluminiumchlorid zu einem Thiophen-Analogon des Pyranthrons kondensieren läßt,

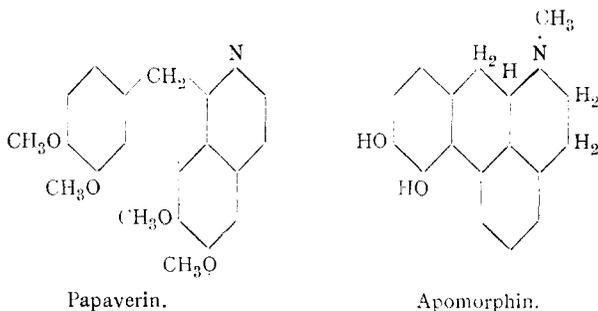


<sup>1</sup> Vergl. B. 43, 2208 (1910).

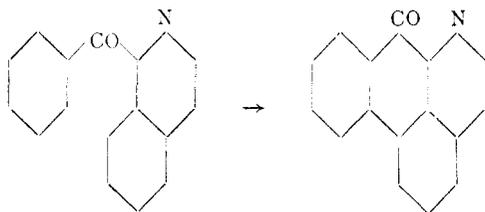
einem braunroten Produkte, das sich wie ein Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe verhält.

Die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei diesen Wasserstoffabspaltungen ist, wie wir vermuten, eine ganz ähnliche wie bei den Friedel-Crafts'schen Reaktionen. Infolge seines Verbindungsbestrebens mit aromatischen Kernen nimmt es die Affinität derselben in solchem Maße in Anspruch, daß, wie dort H—Cl, so hier H—H schon bei geringer Temperaturerhöhung abgegeben werden, was gegebenenfalls durch die Neigung zum Ringschluß noch begünstigt wird.

Unter den Konsequenzen der neuen Methode möchten wir die Aussicht erwähnen, die nahe chemische Verwandtschaft der Alkaloide der Papaveringruppe mit dem Apomorphin

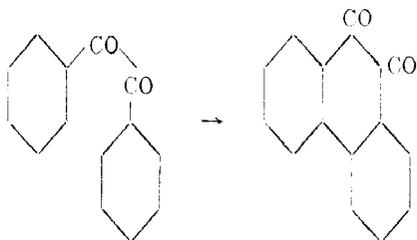


experimentell nachzuweisen. Ein Versuch dieser Art ist bekanntlich die von Pschorr bewerkstelligte Synthese des sogenannten Phenanthreno-*N*-methyl-tetrahydro-papaverins. Wir beabsichtigen zunächst Versuche anzustellen, das  $\alpha$ -Benzoyl-iso-chinolin zum entsprechenden Phenanthrenderivate zu kondensieren.



Eine günstige Prognose für das Gelingen dieses Versuches darf man vielleicht der von dem einen von uns mit Herrn

Gustav Schwarzer zunächst festgestellten Tatsache entnehmen, daß Benzil beim Verbacken mit Aluminiumchlorid schon unterhalb 100° in Phenanthrenchinon übergeht.



Die neue Methode eröffnet aber noch einen weiteren Ausblick, der Versuchen zum Aufbau hochkondensierter Kerne eine besondere Anziehungskraft verleiht. Ein wichtiges Problem der Chemie ist die Frage nach der Konstitution der Kohlenstoffmolekel. Aus der Bildung von Mellithsäure bei der Oxydation des amorphen Kohlenstoffs und bei der Weiteroxydation der aus Graphit entstehenden Graphitsäure einerseits, aus dem pyrogenen Übergange des Methans über Äthylen, Acetylen, Benzol, Naphthalin, Pyren u. a. in elementaren Kohlenstoff andererseits, wobei also bei steigender Temperatur die Zahl der Kohlenstoffatome in der Molekel der entstehenden Verbindungen stets zunimmt, hat man geschlossen, daß die Kohlenstoffmolekel ein sehr hoch kondensiertes Netz aromatischer Kerne enthält. Die erwähnte pyrogene Synthese des Kohlenstoffs ist in den höheren Phasen nicht mehr verfolgbar. Aus diesem Grunde ist jede neue Methode zu begrüßen, die uns wie die mitgeteilte in den Stand setzt, weiter in dieses dunkle Gebiet hineinzuschreiten.

Die experimentellen Belege für die vorstehenden Mitteilungen sollen später an einem anderen Orte veröffentlicht werden.