

Über hydrierte polycyclische Verbindungen.

Vorgetragen zur Hundertjahrfeier deutscher Naturforscher und Ärzte.

Von Dr. WALTHER SCHRAUTH,

Privatdozent an der Universität Berlin.

(Eingeg. 29./9. 1922.)

Von den bei der Hydrierung des Phenols entstehenden Hauptprodukten ist das Cyclohexanon bereits Gegenstand vielfacher Untersuchung gewesen. In erster Linie sind in großer Zahl diejenigen Reaktionen studiert worden, die sich aus dem besonderen Charakter dieses cyclischen Ketons ergeben, daneben aber haben insbesondere Wallach, Mannich u. a. auch die den Selbstkondensationsprodukten des Acetons ähnlichen Bi- und Tricyclohexylverbindungen dargestellt.

Das Cyclohexanol, das bei der Phenolhydrierung meist in überwiegender Menge entsteht, ist für umfangreichere Studien und im besonderen für Kondensationszwecke bisher jedoch nur in geringem Maße benutzt worden, obwohl man ohne weiteres annehmen dürfte, daß es, seinem Alkoholcharakter entsprechend, zu derartigen Reaktionen zum mindesten in gleicher Weise befähigt sein würde, wie andere sekundäre Alkohole. Wie man leicht feststellen kann, ist die Reaktionsfähigkeit des Cyclohexanols und seiner Homologen tatsächlich eine große, in vielen Fällen sogar größer, als man an sich erwarten sollte, und im besonderen die Kondensation mit Phenolen, aromatischen Aminen oder ähnlichen Verbindungen führt oft überraschend leicht zu schönen, einheitlich zusammengesetzten Reaktionsprodukten.

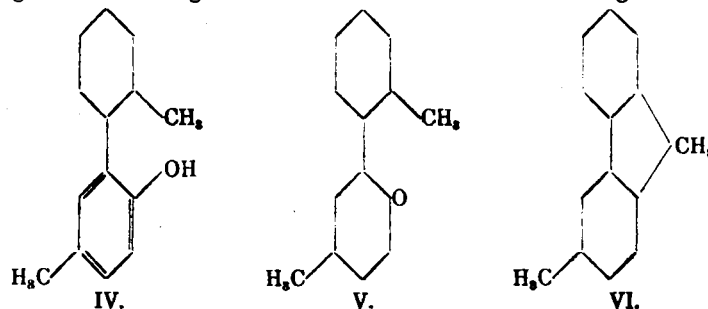
Unter Verwendung von Phosphorpentoxid, Chlorzink, Schwefelsäure u. dgl. als Kondensationsmittel gelingt es meist mühelos, die verschiedenartigsten Cyclohexylreste in den aromatischen Kern der genannten Verbindungen einzuführen und die durch den Cyclohexylrest in o- oder p-Stellung substituierten Derivate in wohlkristallisierter Form zu erhalten. Die so gewonnenen Kondensationsprodukte lassen sich nun glatt durch katalytische Hydrierung in die entsprechenden Bicyclohexylverbindungen überführen, die, vielfach noch kristallinisch, meist aber als hochsiedende, gelblich gefärbte Öle gewonnen werden und in der Regel aus den nebeneinander gebildeten Cis- und Transformen bestehen. Selbstverständlich sind diese Hydrierungsprodukte nun wiederum all den Umwandlungsprozessen zugänglich, die sich aus ihrer Konstitution ergeben, und insbesondere lassen sich die Cyclohexyl-Cyclohexanole auch wieder mit Phenolen und Aminen zu Produkten kondensieren, deren Hydrierung alsdann von neuem zu zahlreichen, tricyclischen Benzomethylenverbindungen führen kann.

An sich würde natürlich der hier in großen Zügen geschilderte Arbeitsprozeß interessante Ausblicke kaum gewähren, wenn es durch das genannte Verfahren nicht möglich wäre, die einzelnen Komponenten in ganz bewußter Weise derart zu verketten, daß sich aus den endgültig erhaltenen Hydrierungsprodukten durch intramolekulare Ringschlüsse neue Verbindungsformen ergeben, die nun nicht mehr lediglich theoretisches, sondern auch ein vorwiegend praktisches Interesse beanspruchen, weil ihr molekularer Aufbau nahe Beziehungen zu einer größeren Anzahl von natürlich vorkommenden Produkten erkennen läßt. Am einfachsten dürfte sich dies vielleicht aus der in der geschilderten Weise leicht durchführbaren Bildung eines hydrierten Phenanthrenringes ergeben, der bekanntlich die Basis für das Kohlenstoffskelett der Diterpene und der Harzsäuren bildet und auch am Aufbau einiger Pflanzenalkaloide, speziell der Morphingruppe ganz wesentlich beteiligt ist.

Wenn man zunächst das Cyclohexanol bei Gegenwart eines Kondensationsmittels mit Phenol kuppelt, so entstehen etwa in gleicher

o-Derivat, das nunmehr bei der nachfolgenden Hydrierung aber lediglich vier Wasserstoffatome aufnimmt und in ein Keton der Formel I übergeht. Mit wasserabspaltenden Mitteln, wie Chlorzink oder methylalkoholischer Schwefelsäure erreicht man alsdann leicht die Abspaltung von einem Mol Wasser zwischen den beiden Endringen der Verbindung derart, daß nunmehr ein partiell hydriertes Benzophenanthren der Formel II entsteht, das mit dem von Mannich dargestellten, als Dodekahydro-Triphenylen bezeichneten, durch Selbstkondensation des Cyclohexanons erhaltenen Kohlenwasserstoff zwar nahe verwandt ist, sich aber durch nachfolgende Hydrierung im Gegensatz zu diesem letzteren leicht in ein perhydriertes Benzophenanthren der Formel III verwandeln läßt.

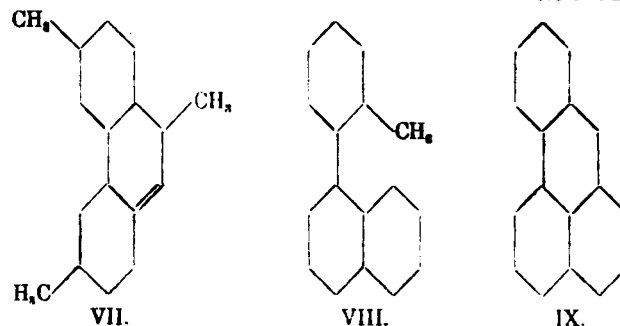
Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man für die Kondensation mit Phenol an Stelle des o-Cyclohexyl-Cyclohexanols in ortho-Stellung alkylierte Cyclohexanole verwendet. Denn auch das aus beispielsweise o-Methylcyclohexanol und p-Kresol erhaltene 1-o-Methylcyclohexyl-2-p-Kresol der Formel IV nimmt bei der katalytischen Hydrierung unter Bildung der Ketoform der Formel V lediglich vier



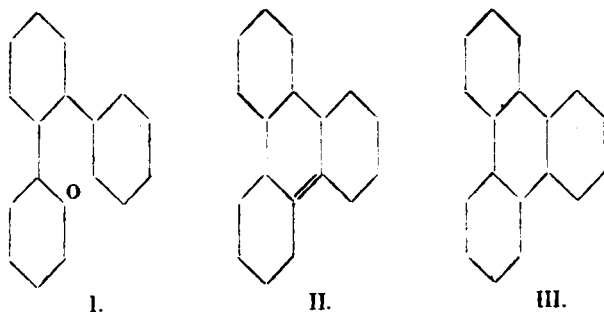
Wasserstoffatome auf, so daß sich nunmehr bei der nachfolgenden Behandlung mit Chlorzink zwangsläufig eine Ringbildung zwischen der Ketogruppe und der ihr räumlich nahestehenden Methylgruppe der ersten Ringkomponente ergeben muß. Durch nochmalige Hydrierung des so erhaltenen, noch ungesättigten Kohlenwasserstoffs gelangt man deshalb leicht zu einem methylierten Perhydrofluoren der Formel VI, dessen Isomere und Derivate durch Variation der kondensierten Grundkörper nunmehr ebenfalls leicht zugänglich werden.

Auch bei Verwendung eines o-Äthyl- oder Isopropylcyclohexanols wiederholt sich der gleiche Reaktionsmechanismus. Denn man erhält beispielsweise durch Kondensation des Menthols mit p-Kresol ein Menthylkresol, das durch Hydrierung und intramolekulare Wasserabspaltung in ein Dodekahydrotrimethylphenanthren der Formel VII übergeht und durch nochmalige Hydrierung ebenfalls in die Perhydroverbindung überführt werden kann. Verwendet man an Stelle von p-Kresol für den Kondensationsprozeß das Thymol, so bildet sich bei analoger Durchführung des geschilderten Arbeitsprozesses ein zähflüssiger, balsamartiger Kohlenwasserstoff der Formel $C_{20}H_{34}$, der wahrscheinlich zu den Diterpenen in engster Beziehung steht und dessen Synthese die Möglichkeit einer Darstellung auch ganz oder teilweise hydrierter Phenanthrencarbonsäuren erschließen dürfte, die speziell der Abietinsäure nahe verwandt sein müßten.

Die Möglichkeiten, welche sich aus den bisher beschriebenen Versuchen ergeben, sind hiermit aber keineswegs erschöpft. Denn analog zu den Beobachtungen vornehmlich von Scholl und seinen Mitarbeitern über die Abspaltung aromatischer gebundenen Wasserstoffs und die Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid zeigte es sich, daß auch mehrkernige hydroaromatische Verbindungen beim Vorliegen einer den Ringschluß ermöglichenden Konstitution unter dem Einfluß dieses Kondensationsmittels durch Ab-



spaltung von Wasserstoff zur intramolekularen Bildung neuer Ringe befähigt sein können. So erhält man beispielsweise durch Kondensation mit Aluminiumchlorid aus dem α -o-Methylcyclohexyldodekahydronaphthalin der Formel VIII als Hauptprodukt einen perhydrierten Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{28}$, anscheinend von der Formel IX, der den



Menge ein p- und ein o-Cyclohexylphenol, die sich leicht voneinander trennen lassen. Das letztere wird nun der Hydrierung unterworfen, und das so gebildete o-Cyclohexyl-Cyclohexanol von neuem mit Phenol kondensiert. Hierbei entsteht nun überraschenderweise neben einer geringen Menge harzartiger Kondensate ausschließlich das

zuerst von W i n d a u s aufgestellten Formeln zufolge auch die Stammsubstanz des Chloresters und der Gallensäuren bilden könnte.

Auch an Stickstoff gebundene Alkylgruppen scheinen durchaus befähigt zu sein, bei Gegenwart entsprechender Katalysatoren unter Wasser- oder Wasserstoffabspaltung mit hydrierten Ringsystemen intramolekular derart in Reaktion zu treten, daß neue, stickstoffhaltige Ringe gebildet werden und die Synthese auch heterocyclischer Hydroderivate in der beschriebenen Weise ermöglicht wird. Auch hier erfolgt nach den bisher vorliegenden Beobachtungen der Ringschluß fast ebenso leicht, wie bei der Bildung der vorbesprochenen carbocyclischen Verbindungen. Es drängt sich deshalb die Frage auf, ob nicht auch beim Aufbau der natürlich vorkommenden, hochmolekularen, alicyclischen Substanzen, der Polyterpene, Harzsäuren, Gallensäuren usw. erst durch intramolekulare Ringbildung zwischen den untereinander bereits einmal verketteten Grundsubstanzen die oft komplizierten, polycyclischen Ringsysteme erst entstehen, die uns im Kohlenstoffskelett des Gesamtmoleküls als in erster Linie wesentlich entgegengesetzten. Für die Synthese solcher Verbindungen dürfte es auf Grund dieser Beobachtungen jedenfalls nicht immer von Vorteil sein, die hier vornehmlich betonten, dieser Anschauung zufolge aber erst sekundär gebildeten Skelettsubstanzen als Ausgangsmaterial zu verwenden, und besonders beim Aufbau gewisser Pflanzenalkaloide, wie beispielsweise der Morphingruppe, deren Molekül alicyclische Ringsysteme enthält, wird man überlegen müssen, ob sich nicht durch intramolekulare Ringschlüsse der geschilderten Art neue Wege der Synthese finden lassen.

Auch für die Aufklärung des molekularen Aufbaues der im Urteer enthaltenen Verbindungen und vor allem auch für die Identifizierung der durch Extraktion aus der Kohle gewonnenen Kohlenwasserstoffe kann die eingangs geschilderte Synthese wertvolle Dienste leisten, nachdem es sich gezeigt hat, daß einige der von H o f m a n n unlängst durch Pyridinextraktion aus der oberschlesischen Kohle erhaltenen „Neutralöle“ mit analog zusammengesetzten polycyclischen Kohlenwasserstoffen der hier besprochenen Art weitgehend übereinstimmen scheinen. Inwieweit diese vorläufigen Feststellungen auch Rückschlüsse auf den Charakter der sauerstoffhaltigen Bestandteile des Urteers oder der Kohle zulassen, muß allerdings der weiteren Forschung vorbehalten bleiben. Es mag jedoch erwähnt werden, daß es, den schon oben stillschweigend gemachten Voraussetzungen entsprechend, auch durchaus gelingt, mehrwertige Phenole, wie Resorcin und Phloroglucin mit ein- oder mehrwertigen Cyclohexanolen zu verketten und die so gewonnenen Reaktionsprodukte in den vorstehenden Ausführungen analoger Weise in hochmolekulare Phenole oder polycyclische Alkohole, Ketone und Äther zu verwandeln, die nach ihren Siedegrenzen sehr wohl in den genannten Produkten erwartet werden dürfen. In erster Linie wird man deshalb auch bei der Analyse der in Betracht kommenden Urteerdestillate und Kohleextrakte auf partiell oder perhydrierte Fluoren-, Phenanthren- und Furanabkömmlinge fahnden müssen, deren einzelne im Benzolextrakt der Steinkohle (Hexahydrofluoren) oder im Torf fossiler Fichten (Perhydroreten) vor langen Jahren schon tatsächlich aufgefunden wurden und die durch Dehydrierung leicht identifiziert werden könnten.

Endlich scheint es dann, als ob diese Beobachtungen auch das Rätsel des Ligninskelettes einer Lösung näherzubringen berufen sind; denn beispielsweise besitzt der durch die Formel III gekennzeichnete Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$ große Ähnlichkeit mit einem derjenigen Kohlenwasserstoffe, die Willstätter und Kalb unlängst durch Behandlung der von ihnen aus dem Holz isolierten Ligninsubstanz mit Phosphor und Jodwasserstoff erhalten haben. Da nun die Bildung des genannten Kohlenstoffgerüsts sehr wohl durch die Abspaltung von 6 Molen Wasser aus 3 Molen des noch hydratisierten Oxymethylfurfurols gedacht werden kann, so ist hier vielleicht der Punkt gegeben, an welchem die Synthese in diejenigen Arbeiten eingreifen darf, die bisher die Bausteine der Ligninkörper durch Abbau freizulegen suchten. Ich behalte mir vor, das diese Anschauung begründende Material demnächst gemeinsam mit meinen Mitarbeitern an anderer Stelle vorzulegen. [A. 236.]

Kohlendioxyd- und Schwefeldioxydgehalt der Berliner Luft.

Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.

Von Dr. OTTO HAEHNEL, Vorstand des chem. Laboratoriums im T. R. A.

(Eingeg. 2.7. 1922.)

Die im Jahre 1841 zum ersten Male von Dumas und Bous-singault ausgeführte und später von anderen Chemikern des öfteren wiederholte Analyse der atmosphärischen Luft wurde stets mit sorgfältig gereinigter und getrockneter Luft vorgenommen. Diese Versuche führten zu dem bekannten Ergebnis, daß die Luft an allen Punkten der Erde und zu jeder Tages- und Jahreszeit stets die gleiche Zusammensetzung hat, nämlich

20,81 Vol.-% Sauerstoff,
78,25 Vol.-% Stickstoff,
0,94 Vol.-% Argon (Rohargon).

Angeregt durch die von den Physiologen und Balneologen gemachte Beobachtung, daß Seeluft eine andere spezifische Wirkung auf den menschlichen Organismus ausübt als Waldluft, und diese wieder

den Körper etwas anders beeinflusst als Landluft usw., untersuchte man in späterer Zeit die Luft auf die in ihr enthaltenen gasförmigen Beimengungen. Diese verunreinigenden Gase kommen nun aber nur in so geringer Menge vor, daß sie sich bei Anwendung der zurzeit üblichen Methoden der quantitativen Bestimmung meist entziehen. Es liegt daher noch keine befriedigende Antwort auf die Frage vor, welcher Zusammenhang zwischen den Beimengungen einer bestimmten Luftart und der spezifischen Wirkung dieser Luft auf den menschlichen Organismus besteht. Die einzige Beimengung, über deren Menge wir gut unterrichtet sind, ist das Kohlendioxyd. Der Gehalt der Luft an diesem Gase schwankt normalerweise zwischen 0,03 und 0,04 Vol.-%. Die anderen Beimengungen dagegen, wie Ammoniak, salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd sind nur hin und wieder nachzuweisen und quantitativ bisher noch nicht einwandfrei bestimmt worden.

Gewisse, an Baumaterialien und metallenen Gegenständen innerhalb der Großstädte und der Industriezentren beobachtete Zerstörungserscheinungen, welche nur der Einwirkung der betreffenden Luft zugeschrieben werden können, ließen es nun für angezeigt erscheinen, einmal die Großstadtluft auf die in ihr enthaltenen Verunreinigungen nach einer neuen Methode zu untersuchen.

Der Dombaumeister von Köln, Geh.-Rat Hertel¹⁾, hat im Verlaufe eines sich über mehrere Jahre erstreckenden Spezialstudiums einwandfrei festgestellt, daß in den Großstädten und Industrieorten die zum Bau der Kirchen und größeren Bauwerke verwendeten Steinarten (Sandstein) sehr unter abnormen Verwitterungserscheinungen leiden. Besonders eingehend sind diese Zerstörungen am Kölner Dom untersucht worden. Steine, die von den Fachgelehrten für durchaus wetterfest gehalten worden sind, zeigten bereits 20–25 Jahre nach dem Einbau jene eigenartigen Zerstörungserscheinungen. In 145 Fällen, die sich auf das ganze Deutsche Reich und mehrere außerdeutsche Länder beziehen, wurden 141 mal dieselben abnormen Verwitterungserscheinungen beobachtet wie am Kölner Dom. In allen Fällen war ein Stein verwendet worden, der als erstklassig anzuspochen ist.

Daß die kurze Lebensdauer des verwendeten Steines nicht etwa auf eine Substanz zurückzuführen ist, welche sich von Anfang an in dem Steine befunden hat, sondern auf die Luft, zeigen die folgenden Feststellungen. Aus ein und demselben Steinbruch, der seinerzeit Material für den Kölner Dom geliefert hat, sind auch zu gleicher Zeit, und zwar vor etwas mehr als 60 Jahren, die Bausteine für ein Königsschloß entnommen worden. Der Dom liegt in einer Großstadt, das Königsschloß dagegen in waldiger Berglandschaft. Das Material am Kölner Dom ist stark verwittert und zum Teil bis zum Verfall und Absturz zerstört, während an dem Königsschloß, selbst an denjenigen Bauteilen, welche erfahrungsgemäß von der Verwitterung zuerst befallen werden, auch nicht einmal eine Spur von Verwitterung gefunden werden konnte. Einen weiteren Beweis dafür, daß das Baumaterial an den von reiner Luft erfüllten Orten viel länger hält als in der Großstadt oder in einer Industriegegend, liefert die von Hertel¹⁾ mitgeteilte Tatsache, daß an Bauwerken aus dem 11. und 12. Jahrhundert, die zwar nicht in reiner Bergluft, aber doch in einer von außergewöhnlichem Rauch freien Kleinstadtluft stehen, die zum Teil fein gegliederten und überaus reich verzierten Bausteine selbst nach 600–900 Jahre altem Einbau keine stärkere Verwitterung erkennen lassen.

Durch diese Feststellung ist erwiesen, daß natürliche Bausteine in reiner Luft eine überaus lange Lebensdauer haben, dagegen schon in verhältnismäßig kurzer Zeit verwittern und zum Teil bis zum völligen Verfall zerstört werden, wenn sie der Großstadtluft ausgesetzt sind.

In den Bausteinen des Kölner Domes ist, soweit es sich um Steine handelte, an denen Zeichen der Verwitterung wahrzunehmen waren, Schwefelsäure nachgewiesen worden, zum Teil sogar in ganz ungewöhnlich großer Menge; dagegen konnte in keinem einzigen Muster des in großer Anzahl aus dem betreffenden Steinbrüche entnommenen frischen Gesteines auch nur eine Spur dieser Säure gefunden werden, desgleichen auch keine Verbindung, welche zur Bildung von Schwefelsäure hätte Anlaß geben können. Die zerstörende Substanz entstammt also lediglich der Großstadtluft.

Ganz ähnlich wie mit den Bausteinen verhält es sich mit den Metallen. Auch diese unterliegen innerhalb der Großstädte und der Industriegegenden einem ungewöhnlich schnellen Verfall. Wie Hertel¹⁾ berichtet, mußte in den Jahren 1904/05 die mehrere hundert laufende Meter betragende Abdeckung der Wasserschläge der Gesimse am Kölner Dom beseitigt werden, weil das Zink vollständig brüchig und von zahllosen kleinen Löchern durchsetzt war, so daß das Wasser wie durch ein Sieb hindurchlief. Der Zeitpunkt des Einbaues des Zinkmaterials ließ sich zwar nicht genau ermitteln, ist aber auf die Zeit 1875–1885 anzusetzen. Die Lebensdauer des Zinks betrug also 20–30 Jahre. Die im Jahre 1885 ausgeführte Zinkdachdeckung auf den Nebengebäuden des Domes mußte 1909/10, also nach rund 25 jähriger Lebensdauer durch eine Bleideckung ersetzt werden, weil sie in derselben Weise zerstört war wie die Abdeckung der Wasserschläge. Ganz ähnliche Zerstörungserscheinungen sind an vielen anderen Zinkbauteilen, die am Kölner Dom verwandt worden sind, wahrgenommen worden.

¹⁾ Unveröffentl. Mitteilungen des Geh.-R. Hertel.