

279. Julius Schmidt und Hans Wagner: Über 9.9-Dichlorfluoren und seine Überführung in Di-biphenylen-äthen.

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Es hat in früheren Jahren nicht an Versuchen gefehlt, Fluoren-Abkömmlinge, die das Halogen in der $>CH_2$ -Gruppe enthalten, darzustellen; so z. B. versuchte Graebe, durch Einwirkung von Brom und Chlor auf Fluoren bei höherer Temperatur diese Halogene in den Methylrest einzuführen. Seine Versuche ergaben aber, daß bei der Schmelztemperatur des Fluorens das Halogen in die Phenylene und nicht in das Methylene eintritt. Wendet man höhere Temperatur an, so werden die Wasserstoffatome des Methylens eliminiert, und es entstehen hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. Da also derartige Halogenverbindungen bisher nicht zugänglich gewesen sind, versuchten wir, sie aus dem Fluorenon durch Einwirkung von Phosphorhaloiden zu gewinnen, und studierten zunächst die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf das aus Fluoren leicht zu erhaltende Fluoren¹⁾. Die Versuche haben gezeigt, daß es so tatsächlich gelingt, die gewünschten Halogenverbindungen darzustellen.

Beim Erhitzen von Fluorenon (Formel I) mit Phosphor-pentachlorid unter Bedingungen, wie sie im experimentellen Teil näher geschildert sind, tritt glatter Ersatz des Sauerstoffs der Ketogruppe durch Chlor ein, und man gelangt so zum 9.9-Dichlorfluoren (Formel II).

Es bildet schneeweiße Säulen vom Schmp. 99°, so daß die Farbaufhellung, die mit Übergang der Gruppe $>CO$ in die Gruppe $>CCl_2$ verbunden ist, im vorliegenden Fall recht deutlich in Erscheinung tritt.

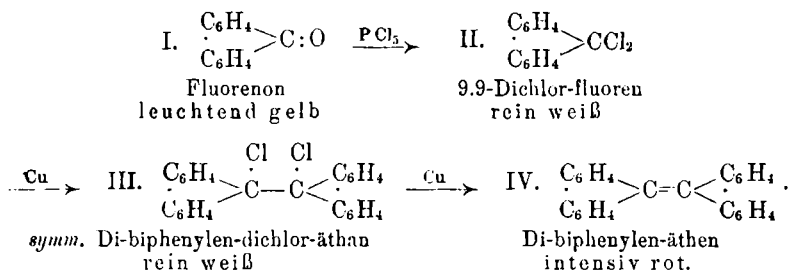
In chemischer Beziehung zeigt das 9.9-Dichlorfluoren die Beweglichkeit des Chlors, die man von ihm erwarten kann, zeichnet sich also durch große Reaktionsfähigkeit aus; so z. B. konnten wir durch Einwirkung von Kupferpulver auf das 9.9-Dichlorfluoren das Chlor herausnehmen unter Verknüpfung der beiden Fluorenreste. Wir gelangten so zum Di-biphenylen-äthen von der Formel IV, das (Graebe²⁾ bereits früher aus Fluoren durch Oxydation mit Bleioxyd dargestellt hat.

¹⁾ Ich möchte die Gelegenheit benützen, um darauf hinzuweisen, daß das jüngst von Kurt H. Meyer (diese Berichte **43**, 162 [1910]) als neu beschriebene Fluorenon-nitrat schon vor mehreren Jahren von mir in Gemeinschaft mit K. Bauer dargestellt worden ist. Man vergl. diese Berichte **38**, 3758 [1905].
J. Schmidt.

²⁾ Graebe und v. Mantz, Ann. d. Chem. **290**, 238 [1896]; Graebe und Stint, Ann. d. Chem. **291**, 1 [1896].

An diesem Kohlenwasserstoff fällt sogleich seine intensiv rote Farbe auf, die auf die Anhäufung von Benzolkernen und insbesondere auf die Äthylendoppelbindung im Molekül zurückzuführen ist. Als Zwischenprodukt bei seiner Entstehung tritt, wie sich nachweisen ließ, das *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan von Formel III auf, welches in reinem Zustand farblos ist.

Die Stufenfolge der Reaktionen, die vom Fluorenon bis zum Di-biphenylen-äthen führt, ist also ein schönes Beispiel für die Änderung der Körperfarbe durch Substitutions-Reaktionen, wie ein Blick auf die nachfolgende Zusammenstellung ohne weiteres erkennen läßt.



Nach dieser Reaktionsfolge ist das Di-biphenylen-äthen leicht darzustellen, und wir hoffen, auf analogem Wege von Substitutionsprodukten des Fluorenons aus zu Substitutionsprodukten dieses interessanten Kohlenwasserstoffs zu gelangen.

Von den sonstigen Reaktionen des 9.9-Dichlorfluorens erwähnen wir noch, daß durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat, Phenylhydrazin, Semicarbazidchlorhydrat usw. dieselben Verbindungen erhalten werden können wie durch Wechselwirkung des Fluorenons mit den eben angeführten Reagenzien, nur vollziehen sich die Umsetzungen mit dem Ketochlorid rascher und leichter als mit dem Keton.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Fluorenon aus Fluoren.

Wir folgten hierbei den Angaben von Graebe¹⁾, änderten jedoch die Mengenverhältnisse und verfahren folgendermaßen: 20 g Fluoren, 100 g grob zerstoßenes Natriumbichromat und 130 g Eisessig wurden in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben $2\frac{1}{2}$ –3 Stunden zum Sieden erhitzt. Anfangs wurde vorsichtig erwärmt, da sich sonst die Heftigkeit der Reaktion so steigert, daß die Masse zum Kühler hinausgeschleudert wird. Mit dem Eisessig verflüchtigt sich etwas Fluoren und setzt sich im Kühler an, bis es gegen Schluß der Reaktion durch den Eisessig wieder gelöst wird. Man

¹⁾ Graebe, Ann. d. Chem. 279, 258 [1894].

gießt schließlich den Kolbeninhalt in ca. 300 ccm Wasser und saugt das ausgeschiedene Fluorenon ab. Nach dem Trocknen auf Ton reinigt man es am besten durch Vakuumdestillation. Man erhält es so schließlich als leuchtend gelbe Krystallmasse vom Schmp. 84—86°. Ausbeute 18 g.

Überführung von Fluorenon in 9.9-Dichlor-fluoren
(Formel II, S. 1797).

Aus zahlreichen Versuchen ergab sich schließlich folgendes Verfahren zur Chlorierung von Fluorenon mit Phosphorpentachlorid:

10 g Fluorenon werden mit 20 g Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Gemisch wird in einen Erlemeyer-Kolben gebracht und dieser mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein nach abwärts gebogenes Glasrohr trägt. Der Kolben wird in ein auf 160° erhitztes Ölbad gebracht, wobei sogleich Reaktion eintritt. Es ist besonders hervorzuheben, daß das Ölbad bereits die Temperatur 160° haben muß, wenn man den Kolben einführt. Wird dies nicht beachtet, und bringt man den Kolben in ein Ölbad von gewöhnlicher Temperatur, das allmählich auf 160° erhitzt wird, so ist die Ausbeute an 9.9-Dichlorfluoren nur gering, da wesentliche Mengen des Bis-9-mono-chlorfluorens (*symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthans) entstehen, auf das wir unten näher zu sprechen kommen. Man erhitzt nun die Masse in dem Ölbad so lange auf 160°, bis durch das aufgesetzte Rohr kein Phosphoroxychlorid mehr abdestilliert. Das ist nach ca. 20 Minuten der Fall. Nun entfernt man den Kolben aus dem Ölbad, läßt erkalten und fügt zur Reaktionsmasse Wasser, um die in ihr enthaltenen Phosphorchloride zu zersetzen. Das Reaktionsprodukt bleibt dabei als feste Masse zurück, wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt ist schwach gelb gefärbt und schmilzt bei ca. 96°. Da es in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, nimmt man es zur Reinigung am besten in Äther auf, filtriert von geringen Mengen ungelöster Substanz ab und läßt die ätherische Lösung im Vakuum allmählich verdunsten oder bringt sie durch Eintauchen in Kältemischung (Eis-Kochsalz; Äther-Kohlensäure) zur Krystallisation. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Auf diese Weise erhält man das 9.9-Dichlorfluoren in schneeweißen, quadratischen Säulen vom Schmp. 99°.

0.2737 g Sbst.: 0.6646 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.5927 g Sbst.: 0.7139 g Ag Cl.

C₁₃H₈Cl₂. Ber. C 66.38, H 3.45, Cl 30.17.

Gef. » 66.24, » 3.60, » 29.78.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Benzollösung.

	g Substanz	g Benzol	Gefrierp.-Erniedrigung d	gefundenes Mol.-Gew.
I.	0.2933	33.47	0.18	227
II.	0.3125	33.47	0.21	225

C₁₃H₈Cl₂. Mol.-Gew. Ber. 235.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff) ist 9.9-Dichlorfluoren sehr leicht löslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das reine Produkt mit prachtvoll violetter Farbe gelöst, während das nicht vollkommen reine Präparat, wie man es als Rohprodukt oder durch nur einmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält, beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure eine grüne Lösung gibt. Erhitzt man die rotviolette Lösung bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure, so wird sie blautichiger; beim Verdünnen mit Wasser erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die beim Übersättigen mit Natronlauge ihre Farbe nicht verändert. Versetzt man die violette Lösung mit Spuren von Nitraten, so wird sie alsbald hellgrün und nach kurzer Zeit hellgelb. Versetzt man die violette Lösung mit wenig Zinnchlorür, so scheidet sich aus ihr ein graugrüner Niederschlag ab (Zinnchlorür-Doppelsalz?), und sie wird fast farblos. Versetzt man die violette Lösung mit Natriumnitrit, so wird sie intensiv rot. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird die violette Lösung gelb.

Überführung des 9.9-Dichlorfluorens in Di-biphenyläthen durch Einwirkung von Kupferpulver.

Die Entfernung des Chlors aus dem 9.9-Dichlorfluoren unter Verkettung zweier Fluorenreste gelingt am glattesten, wenn man es in benzolischer Lösung mit Naturkupfer, das bekanntlich F. Ullmann vielfach für synthetische Versuche benutzte, erhitzt.

2 g 9.9-Dichlorfluoren werden in 100 ccm Benzol gelöst; die farblose Lösung wird mit 4 g Naturkupfer versetzt und am Rückflußkühler 6 Stdn. erhitzt, wobei sie sich allmählich dunkelrot färbt. Man filtriert heiß vom überschüssigen Kupfer und von entstandenen Kupferchloriden und dampft das benzolische Filtrat möglichst vollständig ein. Hierbei hinterbleibt eine rote, ölige Masse, aus der sich allmählich rote Krystalle ausscheiden. Diese werden auf Ton abgepreßt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Man erhält so den Kohlenwasserstoff in prächtigen rubinroten Nadeln vom Schmp. 186—187°. Ausbeute 1 g.

0.2821 g Sbst.: 0.9818 g CO₂, 0.1315 g H₂O.

C₂₆H₁₆. Ber. C 95.12, H 4.88.

Gef. » 94.94, » 5.22.

Um einen genauen Vergleich der Verbindung mit dem von Graebe beschriebenen Di-biphenyläthen durchführen zu können, stellten wir die Substanz nach der Vorschrift von Graebe¹⁾ dar. Der direkte Vergleich ergab vollkommene Übereinstimmung aller Eigenschaften der beiden auf verschiedene Weise hergestellten Präparate.

¹⁾ Graebe und Stint, Ann. 291, 2 [1896].

Überführung des 9,9-Dichlor-fluorens in 9-Bis-mono-chlor-fluoren (*symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan, Formel III, S. 1797).

Es leuchtet ein, daß die beiden Chloratome aus dem 9,9-Dichlor-fluoren durch das Kupfer sukzessive entfernt werden, und tatsächlich ist es auch möglich, die Reaktion so zu leiten, daß aus dem 9,9-Dichlorfluoren nur ein Atom Chlor durch Kupfer herausgenommen wird, und die so entstandenen Reste zu dem *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan zusammentreten. Es ist nur notwendig, weniger Kupfer anzuwenden und kürzere Zeit zu kochen, als es oben angegeben wurde.

2 g 9,9-Dichlorfluoren wurden mit 2.5 g Kupfer in benzolischer Lösung nur 15 Min. lang am Rückflußkühler erhitzt, die Benzollösung wurde eingengt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Es resultierten fast farblose Krystalle, die bei 230—232° schmolzen und nichts anderes waren als 9-Bis-mono-chlorfluoren, das sich bequemer nach folgendem Verfahren darstellen läßt.

Darstellung von *symm.* Di-biphenylen-dichlor-äthan durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorenon.

Man erhält die Verbindung, indem man Fluorenon zum Unterschied von den auf S. 1798 angegebenen Versuchsbedingungen, die zu 9,9-Dichlorfluoren führen, mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid allmählich auf 190° erhitzt, wie der nachfolgende Versuch erkennen läßt:

Ein Gemisch von 3 g Fluorenon und 15 g Phosphorpentachlorid wird in einen Erlenmeyer-Kolben, der ein abwärts gebogenes Glasrohr trägt, gebracht, der Kolben in ein Ölbad von gewöhnlicher Temperatur eingeführt und das Bad ganz allmählich auf 190° erhitzt. Bei ca. 140° beginnt die Masse flüssig zu werden, und Phosphoroxychlorid destilliert ab. Man erhitzt noch ½ Stde. auf 190°, läßt die Schmelze erkalten und versetzt sie zur Entfernung der überschüssigen Phosphorchloride mit Wasser. Das ungelöst bleibende Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen; es ist im rohen Zustand grünlichweiß und schmilzt bei ca. 205°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es in farblosen Krystallen vom Schmp. 232°.

0.3604 g Sbst.: 1.0268 g CO₂, 0.1288 g H₂O. — 0.4276 g Sbst.: 3026 g AgCl.

C₂₆H₁₆Cl₂. Ber. C 78.19, H 4.02, Cl 17.79.
Gef. » 77.72, » 4.00, » 17.50.

Molekulargewichtsbestimmung:

	g Substanz	g Benzol	Gefrierp.-Ern. Δ	Gef. Mol.-Gew.
I.	0.3005	33.47	0.12	381.
II.	0.4032	33.47	0.16	384.

Ber. für C₂₆H₁₆Cl₂: 399.

Die Verbindung ist früher von Graebe¹⁾ erhalten worden durch Addition von Chlor an das Di-biphenyl-äthen. Wir haben sie auch nach dieser Methode hergestellt und konstatiert, daß die nach den verschiedenen Verfahren bereiteten Substanzen identisch sind. Den Angaben von Graebe über die Eigenschaften des *symm.* Di-biphenyl-dichlor-äthans ist hinzuzufügen, daß es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe auflöst. Die Lösung wird auf Zusatz von Nitraten grün und dann gelb. Man kann mit Hilfe dieser Farbenreaktion gut erkennen, wenn dem 9.9-Dichlorfluoren von der Darstellung her auch nur Spuren von *symm.* Di-biphenyl-dichlor-äthan anhaften. Es löst sich nämlich dann in konzentrierter Schwefelsäure nicht mit rotvioletter, sondern mit grünblauer Farbe.

Überführung von 9.9-Dichlor-fluoren in Fluorenon und Fluorenon-Derivate.

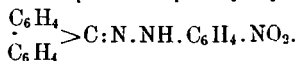
Es überrascht nicht, daß das 9.9-Dichlorfluoren verhältnismäßig leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol, in Fluorenon übergeht, wie nachfolgende Versuche zeigen:

0.2 g 9.9-Dichlorfluoren wurden mit Wasser am Rückflußkühler gekocht: das Wasser nahm allmählich saure Reaktion an, und es schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Erkalten erstarrte und nach der Destillation im Vakuum das Aussehen und den Schmp. 86° des Fluorenon's zeigte.

Ganz ähnlich gestaltet sich der Übergang des 9.9-Dichlorfluorens in Fluorenon beim Kochen mit Alkohol oder wasserhaltigem Äther.

Behandelt man das 9.9-Dichlorfluoren mit Hydroxylaminchlorhydrat, mit Phenylhydrazin oder mit Semicarbazid-chlorhydrat, so gelangt man zu den gleichen Verbindungen, wie wenn die genannten Reagenzien auf Fluorenon zur Einwirkung kommen, also zu Fluorenonoxim, Fluorenon-phenylhydrazon, Fluorenon-semicarbazon. Diese Verbindungen sind alle vor einigen Jahren von J. Schmidt und Söll²⁾ aus Fluorenon dargestellt worden, weshalb wir hier nicht weiter auf sie eingehen. Dagegen ist das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Fluorenon's noch nicht beschrieben. Wir erhielten es sowohl durch Einwirkung von *p*-Nitrophenylhydrazin auf die alkoholische Lösung des 9.9-Dichlorfluorens als auch auf die des Fluorenon's. Es interessierte uns wegen der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Fluorenon-Abkömmlingen, auf die wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen werden.

Fluorenon-*p*-nitro-phenylhydrazon,



1 g Fluorenon wurde mit 0.75 g *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt und alsdann der größte

¹⁾ Graebe und v. Mantz, Ann. d. Chem. **290**, 243 [1896].

²⁾ Schmidt und Söll, diese Berichte **40**, 4257 [1907].

Teil des Alkohols abdestilliert. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in orangegelben Kryställchen ab, die zunächst bei 268° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir es in orangegelben Nadelchen vom Schmp. 269°.

0.1367 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 734 mm).

$C_{19}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.50.

Beim Erhitzen des 9,9-Dichlorfluorens mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wurde ein Hydrazon erhalten, das mit dem eben beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmte.

280. Julius Schmidt und Otto Spoun: Über die Bromierung und Nitrierung des 9-Oxy-phenanthrens.

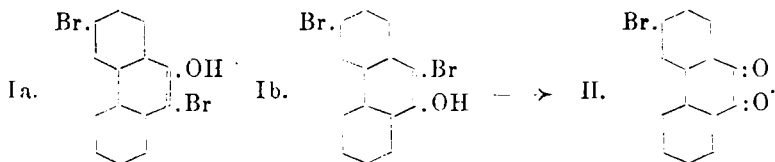
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXVIII. Mitteilung¹⁾.]

(Eingegangen am 2. Juni 1910.)

Das 9-Oxyphenanthren ist durch die Untersuchungen von J. Schmidt und Lump²⁾, welche es vom 9,9-Dichlorphenanthron aus darzustellen gelehrt haben, eine verhältnismäßig gut zugängliche Verbindung geworden.

Wir haben uns deshalb der näheren Untersuchung zugewandt und zunächst sein Verhalten bei der Bromierung und Nitrierung studiert.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Schwefelkohlenstofflösung des 9-Oxyphenanthrens entsteht ein Dibrom-9-oxyphenanthren. Es enthält ein Bromatom in 3-Stellung des Kerns, das andere in der Brücke, so daß ihm die Formel Ia oder Ib zukommt. Der Beweis hierfür liegt darin, daß die Substanz bei der Oxydation mit Chromsäure 3-Brom-phenanthrenchinon von der Formel II liefert.



Dieses 3-Bromphenanthrenchinon wurde zuerst von Schmidt und Ladner³⁾ dargestellt, und seine Konstitution ist mit Sicherheit bewiesen. Zwischen den Formeln Ia und Ib konnte vorerst nicht

¹⁾ Die XXVII. Mitteilung findet sich diese Berichte **43**, 787 [1910].

²⁾ J. Schmidt und H. Lump, diese Berichte **41**, 4215 [1908].

³⁾ Diese Berichte **37**, 3571 [1904].