

Brom-Additionsverbindung des aus Piperonal und Oxyhydrochinon-trimethyläther erhältlichen Kondensationsproduktes

bildet sich in ähnlicher Weise und sieht so aus, wie das obige Produkt.

0.2314 g Sbst.: 0.2434 g AgBr. — 0.2485 g Sbst.: 0.2590 g AgBr.

$C_{17}H_{15}O_5Br_3$. Ber. Br 44.52. Gef. Br 44.75, 44.35.

Mit Wasser behandelt, zersetzen sich diese Additionsverbindungen zu schmierigen Ölen, welche nach Vanillin bezw. Piperonal riechen. Die Spaltung des Moleküls erfolgt wahrscheinlich in derselben Weise, wie bei dem aus Asarylaldehyd durch Salzsäure dargestellten Nonamethoxy-triphenylmethan¹⁾ angegeben worden ist.

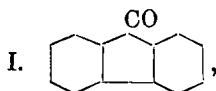
Kolozsvár, Mai 1911.

194. Hans Stobbe: Isomerie und Isomorphismus des gelben und des roten Fluorenketons.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Bei der Destillation des diphensauren Calciums erhielt Fittig²⁾ neben dem gelben Diphenylenketon (Fluorenketon),



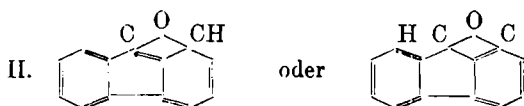
einen »roten Körper«, den er seiner geringen Menge wegen nicht näher untersuchen konnte. Erst 23 Jahre später zeigte Kerp³⁾, daß diese Substanz durch Änderung der Versuchsbedingungen in größerer Ausbeute zu gewinnen sei, daß sie die gleiche empirische Zusammensetzung, das gleiche Molekulargewicht und ein sehr ähnliches chemisches Verhalten habe, wie das gelbe Fluorenketon. Beide Stoffe liefern beispielsweise bei der Reduktion den gleichen Fluorenalkohol und das gleiche Fluoren, ferner das gleiche Oxim und bei der Kalischmelze die gleiche Phenylbenzoesäure, nur mit dem Unterschiede, daß der rote Körper ungleich schwerer reagiert als der gelbe. Dieser Umstand veranlaßte Kerp, dem roten Körper die Ketonnatur abzuspochen,

¹⁾ B. 43, 2679 [1910].

²⁾ Fittig und Ostermayer, A. 166, 372 [1873]. — Fittig und Schmitz, A. 193, 117 [1878].

³⁾ B. 29, 228 [1896].

ihn als »Pseudofluorenketon« zu bezeichnen und ihm unter allem Vorbehalt die eine oder die andere der beiden ätherartigen Formeln



beizulegen. Der rote Äther müsse sich erst in das gelbe Keton umlagern, um dessen Reaktionen zu zeigen.

Wenn nun auch diese beiden Stoffe auf Grund ihrer verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit höchstwahrscheinlich als zwei »wahre isomere Verbindungen« anzusprechen waren, schien es doch nach den von mir aufgestellten Leitsätzen¹⁾ über »Isomerie und Polymorphismus« nicht überflüssig, weitere Beweise hierfür zu erbringen. Es galt vor allen Dingen zu zeigen, daß die beiden verschiedenfarbigen Stoffe nicht etwa nur in fester Form, sondern auch im flüssigen Aggregatzustande, in ihren Lösungen und in ihren Schmelzflüssen verschieden seien. Ich bezeichne der Einfachheit wegen das gelbe Fluorenketon mit »Keton A«, das rote Pseudofluorenketon mit »Keton B«.

Von beiden Stoffen wurden äquimolare Lösungen in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, in 85-prozentiger Mono- und Trichloressigsäure bereitet. Schon der bloße Augenschein zeigte, daß die Lösungen des Ketons A citronengelb, die des Ketons B orange waren. Das Gleiche ergab die Betrachtung ihrer Schmelzflüsse. A lieferte eine gelbe, B eine dunkelrote Schmelze. Die beiden Stoffe sind also unzweifelhaft, sowohl in fester, gelöster und geschmolzener Form verschieden und demnach sicher zwei »wahre isomere chemische Verbindungen«.

Hiermit wäre nun die Untersuchung eigentlich abgeschlossen gewesen, wenn nicht Beobachtungen der Schmelzerscheinungen ein weiteres Studium der beiden Isomeren erheischt hätten. Das gelbe Keton A schmilzt sowohl in gepulverter Form als auch in Form seines erstarrten Schmelzflusses bei 83—84°. Das rote Keton B schmilzt in gepulverter

¹⁾ A. 374, 257 [1910]. — Neuerdings hat E. Biilmann fast genau die gleichen Ansichten über dieses Thema veröffentlicht (B. 44, 827 [1911]). Ich behalte mir vor, später auf diese Abhandlung zurückzukommen bei der Besprechung zahlreicher anderer Isomerie- und Polymorphie-Erscheinungen an Ketonen, Hydrazonen, Fulgiden und Säuren, zu denen insbesondere auch die Allo- und Isozimtsäuren gehören. Die Untersuchung über die zuletzt genannten Stoffe habe ich in Gemeinschaft mit Fritz Reuß in der von mir projektierten Weise (B. 43, 507 Anmerkung 1 [1910]) nahezu vollendet, so daß die Resultate schon in kurzer Zeit publiziert werden können.

Form oder in großen Krystallen bei 82—83°, in Form der erstarrten Schmelze bei 83—84°. Das Gemisch der beiden Ketone, ganz gleich in welchem Mengenverhältnis, schmilzt ebenfalls bei 83—84°. Die Schmelze des Gemisches ist orange; sie erstarrt zu orangen Krystallen: Schmelze wie Krystalle sind also sicher Gemische der beiden Isomeren. Daß die in solchen Fällen zu erwartende Schmelzpunktsdepression ausblieb, konnte nur durch einen Isomorphismus der beiden zufällig bei derselben Temperatur schmelzenden Ketone erklärt werden. Es war also eine sehr eingehende kristallographische Untersuchung erforderlich, für die die beiden Ketone in möglichst guten Krystallen gezüchtet werden mußten. Wir wählten als Lösungsmittel Petroläther (Sdp. 32—40°) und ließen, da Kerp eine Lichtempfindlichkeit des roten B beobachtet hat, nur in vollkommener Dunkelheit krystallisieren. Das gelbe Keton A fällt beim langsamen Eindunsten seiner Lösungen in citronengelben Formen aus, die eine große Tendenz zur länglichen Ausbildung (Nadeln) zeigen. Das Keton B scheidet sich bei den ersten Krystallisationen in blutroten gedrungenen Formen aus. Werden diese dunklen Gebilde immer von neuem aus Petroläther umkrystallisiert, so scheiden sich zunächst dunkelorange und nach zehn- und mehrmaliger Wiederholung der Operation orange Krystalle in immer helleren Farbtönen aus. Hand in Hand mit der fortschreitenden Aufhellung ändert sich der äußere Habitus der Krystalle. Die anfangs dunkelroten gedrungenen Gebilde nehmen immer länglichere Formen an. Obwohl nun bisher nur Krystalle in orangen Farbtönen und niemals die langen citronengelben Nadeln des Ketons A erhalten wurden, glaubte ich doch annehmen zu dürfen, daß hier eine allmähliche Umagerung im Sinne

Rotes Keton B ———> Gelbes Keton A

erfolgt sei, und daß demnach Mischkrystalle vorlägen von wechselnden Mengen A und B. War dies zutreffend, dann mußte man umgekehrt die verschieden nuancierten orangen Krystalle auch aus Gemischen von Lösungen des gelben A und des roten B quasi synthetisch züchten können. Ich habe daher solche Lösungsgemische in den verschiedensten Mengenverhältnissen hergestellt und beobachtet, daß aus allen immer orange Krystalle erhalten wurden, die bei Vorwiegen von A länglichere und hellere, bei Überschuß von B gedrungenere, dunklere Formen hatten. Hiermit war also nachgewiesen, daß die Mischkrystalle einerseits ausgehend von A, andererseits aus Gemengen von A und B gewonnen werden können. Alle diese Krystalle verschiedener Herkunft wurden von Hrn. Professor Dr. Reinisch kristallographisch untersucht. Wir danken ihm auch an dieser Stelle für seine große

Mühe und lassen den Bericht über die von ihm erhaltenen Resultate folgen:

»Die Krystalle des gelben und des roten Ketons, sowie der orangen Mischungen der beiden sind rhombische Täfelchen (seltener flache Nadeln) mit einem vorwaltenden Pinakoid, einem schmalen Prisma und zwei Domen von 132° und 82° , von denen mitunter eins bis zu fast völligem Verschwinden zurücktreten kann (Fig. 1). Außer gerader Auslöschung ist der senkrechte Austritt einer spitzen, positiven Bisectrix auf dem Pinakoid charakteristisch. Die Achsenebene liegt quer zur Längsrichtung; letztere ist bei den gelben und orangen Krystallen die Richtung der kleineren Elastizität, bei den dunkelblutroten Krystallen verhindert die tiefe Eigenfarbe diese Bestimmung. Alle Krystalle zeigen ausgesprochenen Pleochroismus mit der stärkeren Absorption in der Längsrichtung. In den Mischkrystallen sind die roten Partien bald unregelmäßig fleckig, selten streifig (Fig. 2), häufig nach Art der sogenannten Sanduhrformen (Fig. 3) verteilt, die sonst nur als ein besonderes Charakteristikum bei der Verwachsung isomorpher Substanzen, vornehmlich bei den Augiten, beobachtet worden sind.«

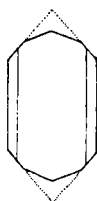


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Die isomeren Diphenylenketone sind also sicher isomorph. Sie gleichen hierin am ehesten vielleicht den so eingehend von Kipping¹⁾ und von Roozeboom²⁾ untersuchten »Pseudoracematen«, deren Mischkrystalle auch aus abwechselnden Schichten der beiden optisch-aktiven Komponenten aufgebaut sein können und deren Schmelzerscheinungen ganz denen der beiden Diphenylenketone gleichen. Das Gemisch der beiden isomeren Ketofluorene bildet eben eine einzige Phase; es muß, da die Komponenten den gleichen Schmelzpunkt haben, immer bei der gleichen Temperatur schmelzen. Die Schmelzkurve wird daher

¹⁾ Kipping und Pope, Soc. 71, 997 [1897].

²⁾ Ph. Ch. 28, 509 [1899]; vergl. auch Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 55.

eine gerade oder nahezu gerade Linie sein, ein Fall, der sehr selten ist und am besten durch die nebenstehende Fig. 4 veranschaulicht wird.

Die nächste Frage ist nun:

Welche Konstitution haben die beiden isomeren Ketone? Sind die Kerp'schen Formeln für das rote Pseudofluorenketon nach der heutigen Kenntnis der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution aufrecht zu erhalten? Eine Antwort hierauf war von einer eingehenden Untersuchung der Lichtabsorption beider Ketone zu erwarten.

Wir haben daher die Absorptionsspektren ihrer alkoholischen Lösungen sowohl für den sichtbaren als auch für den ultravioletten Teil des Spektrums in 54 verschiedenen Schichtendicken bestimmt und die nach den erhaltenen Photogrammen ausgemessenen Absorptionsgrenzen (in Schwingungszahlen) und die Logarithmen der Schichtendicken (in mm) in ein Koordinatensystem eingetragen. Die hieraus konstruierten Kurven sind in Fig. 5 (S. 1486) veranschaulicht. Man ersieht daraus, daß die Kurven der beiden Ketone von dem äußersten Ultraviolett bis zur Schwingungszahl 2950 fast vollkommen identisch sind, daß sie bis 2450 (dem Beginn des sichtbaren Spektrums) eine fast gleichartige Ausbuchtung erfahren, daß von hier ab die Kurve des roten Ketons B um ein wenig nach links vorgeschoben ist, und daß schließlich erst im weiteren Verlaufe die Kurven in ausgesprochener Weise von einander abweichen; die Kurve des roten Ketons erfährt eine nochmalige Schweifung nach dem Rot zu, während diejenige des gelben Ketons kontinuierlich weitergeht. Hieraus ergibt sich, daß die beiden Ketone bei niederen Konzentrationen im Bereiche des Ultravioletts gleich lichtdurchlässig sind, und daß erst im sichtbaren Spektrum das rote Keton (wie ja vorauszusehen) ein größeres Absorptionsvermögen als das gelbe besitzt. Die beiden Stoffe zeigen also ähnliche Absorptionsbilder, die nicht gut mit den beiden oben erwähnten Keton- und Äther-Formeln (I u. II) vereinbar sind. Eine so große strukturelle Verschiedenheit würde sich gewiß ganz anders in den Absorptionsverhältnissen geltend machen. Vor allem müßte dem Verlust des Chromophors C:O (in I) und der Bildung eines sauerstoffhaltigen Ringes¹⁾ (in II) eine Farbaufhellung parallel laufen. Man

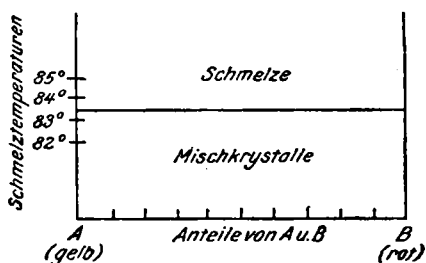
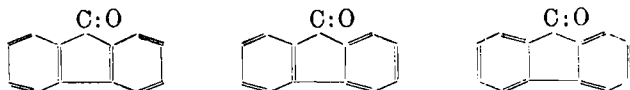


Fig. 4.

¹⁾ Vergl. die Farbaufhellungen bei Bildung cyclischer Äther, Lactone usw. Ann. 349, 353 [1906].

müßte also gerade umgekehrt dem helleren gelben Keton A die Äther-Formel und dem roten Keton B die Keton-Formel zuweisen, was ja natürlich dem chemischen Verhalten vollkommen zuwiderliefe. Die große Ähnlichkeit der Kurven und das starke Absorptionsvermögen der beiden Stoffe sprechen vielmehr für zwei Keton-Formeln, die nun aber, da eine Stereoisomerie bei dem Ausdruck $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CO}$ ausgeschlossen und da auch die drei Formelbilder:



bislang als gleich zu gelten haben, nicht ohne weiteres aufzustellen sind. Man wird daher andere Deutungen dieses Isomeriefalles herbeizuziehen haben und die Verschiedenheit der beiden Ketone etwa auf eine ungleiche Betätigung bezw. Inanspruchnahme der Partialvalenzen des Sauerstoffatoms und der vielen anderen ungesättigten Gruppen

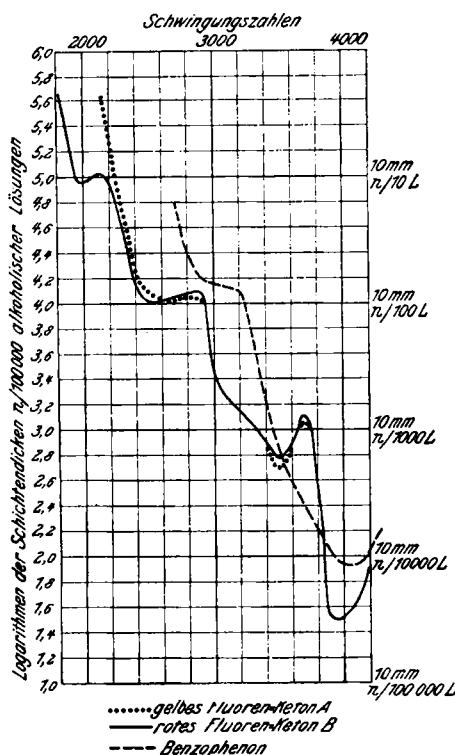


Fig. 5.

in Formel I zurückführen müssen. In welcher Weise dies zu geschehen hat, soll hier noch nicht erörtert werden, da mangelnde experimentelle Grundlagen eine zu große Willkür der bildlichen Ausdrücke zuläßt. Man wird hierbei aber ohne Zweifel Rücksicht nehmen müssen auf die sich stetig mehrenden analogen Isomeriefälle, die ebenfalls nicht mehr mit Hilfe der struktur- und stereochemischen Theorien zu begründen sind, und ganz speziell in diesem Falle auf die den Diphenylketonen nahe verwandten Benzophenone, die bisher als zwei Gattungen eines dimorphen Diphenylketons betrachtet wurden, neuerdings aber von Schaum¹⁾ auch als »zwei

¹⁾ Ch. Z. 34, 417 [1910].

wahre isomere Verbindungen* erkannt worden sind. Die große Farbverschiedenheit der beiden Isomerenpaare ist kein Hinderungsgrund hierfür, da, wie aus Fig. 5 (S. 1486) zu ersehen, auch die Absorptionskurve des Benzophenons einige Ähnlichkeiten mit der Kurve des gelben Diphenylenketons *A* aufweist. Wir finden in beiden Kurven je ein Band im äußersten Ultraviolett mit der Maximalabsorption bei rd. 4000 und ferner die Andeutung eines Bandes bei einer Schichtdicke von 12 mm einer $n/100$ -Lösung. Die sonstigen Verschiedenheiten der Kurven und ganz besonders das weit stärkere Absorptionsvermögen der Diphenylenketone werden durch die bisherigen Strukturformeln in befriedigender Weise erklärt. Die Benzophenone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, haben eben nur drei in konjugierter Folge vorhandene Chromophore (die beiden Phenyle und das Carbonyl), während bei den Diphenylenketonen durch Vereinigung der beiden Phenylreste ein neuer Chromophor in Gestalt eines Fünfringes mit chinoider Gruppierung von $C:O$ und $CH:CH$ geschaffen worden ist¹⁾. Die Benzophenone sind lediglich als Ketone, die Diphenylenketone als ketoide »Halbchinone« aufzufassen.

Bei der experimentellen Durchführung dieser Arbeit wurde ich in sehr geschickter und dankenswerter Weise von Hrn. Albert Funke unterstützt.

Experimentelle Notizen.

Als Ausgangsmaterial für das rote Fluorenketon dienten Diphenensäure-Präparate, die teils nach Graebe und Aubin²⁾ aus Phenanthrenchinon, teils nach Vorländer und Meyer³⁾ aus Anthranilsäure bereitet waren. Das bei der schnellen Destillation des diphensauren Calciums erhaltene rote Keton wurde durch Extraktion mit Alkohol und vorsichtige Krystallisation aus der gleichen Flüssigkeit von dem gelben Keton befreit. Es schmilzt bei der oben angegebenen Temperatur, also um 1° tiefer, als Kerp angibt. Das zu den Versuchen verwandte gelbe Keton haben wir immer nur durch Oxydation von Fluoren⁴⁾ dargestellt, um sicher zu sein, daß kein rotes Keton beigemischt war.

Die Photoreaktion des roten Ketons ist komplizierter als bisher angenommen wurde. Kerp hat gefunden, daß hierbei das gelbe Keton gebildet wird. Wir können diese Beobachtung bestätigen, fügen

¹⁾ Weitere Beispiele für Farbvertiefungen, die durch Verknüpfung zweier an einem Kohlenstoffatom haftender Benzolkerne hervorgerufen werden, sind erwähnt A. 380, 16 [1911].

²⁾ A. 247, 263 [1888]. ³⁾ A. 320, 138 [1902].

⁴⁾ Graebe und Rateanu, A. 279, 258 [1894].

aber hinzu, daß außerdem noch ein Harz und ein farbloser Stoff gebildet werden, der weder Fluoren noch Fluorenalkohol ist. Die Reaktion wird zurzeit eingehend studiert.

Eine sehr glatte Umlagerung des roten in das gelbe Keton wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure herbeigeführt. Man fügt zu der schwefelsauren Lösung von B unter Kühlung Wasser hinzu, krystallisiert den gebildeten orangen Niederschlag aus Alkohol um und erhält die langen gelben Nadeln von A. Durch andere starke Säuren, Trichlor- und Monochloressigsäure erfolgt keine Umlagerung. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das rote Keton sulfuriert.

Die Lichtabsorptionen im ultravioletten Strahlengebiet wurden in der B. 44, 963 [1911] angegebenen Weise bestimmt. Für die Messungen im sichtbaren Spektrum wurde ein Gitterspektrograph von Penrose-London benutzt unter Verwendung von Spektralplatten (Wratten und Wainwright). Lichtquelle Nernst-Lampe. Belichtungszeit 30 Sekunden.

195. Julius Schmidt und Eugen Heinle: Über Nitro- und Amino-phenanthrene.

[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXXI.¹⁾]

(Eingegangen am 20. Mai 1911.)

Bereits vor längerer Zeit hat G. A. Schmidt²⁾ durch Nitrieren von Phenanthren mit einem großen Überschuß von rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Nitroverbindungen erhalten, aus dem man nach seiner Angabe drei Nitro-phenanthrene isolieren konnte. Er unterschied dieselben als

- α -Nitro-phenanthren vom Schmp. 73—75°,
- β -Nitro-phenanthren vom Schmp. 126—127°,
- γ -Nitro-phenanthren vom Schmp. 170—171°.

Alle drei Verbindungen liefern nach Angabe von G. A. Schmidt bei der Oxydation die entsprechenden Nitro-phenanthrenchinone;

¹⁾ Die 30 früheren Mitteilungen finden sich B. 33, 3251 [1900]; 34, 1461, 3531 [1901]; 35, 3117, 3129 [1902]; 36, 2508, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903]; 37, 3556, 3558, 3567, 3571, 3573, 4402 [1904]; 38, 3733, 3737 [1905]; 39, 3891 [1906]; 40, 2454, 4240, 4560 [1907]; 41, 3679, 3696, 4215 [1908]; 43, 423, 787, 1802 [1909]; 44, 276, 740 [1910].

²⁾ G. A. Schmidt, B. 12, 1153 [1879].