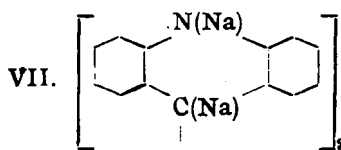


letzteren ungelöst; sie wurden aus Benzonnitril in Form von Stäbchen erhalten, die bei 262° schmolzen und durch Mischprobe als das Schlenk-Bergmannsche Tetrahydro-biacridyl identifiziert wurden. Der salzsaure Auszug lieferte beim Ammoniakalisch-machen einen geringen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Anisol an dem hohen Schmelzpunkt und der charakteristischen Oktaeder-Gestalt als Biacridyl erkannt wurde.

#### Natrium-Addition an 9,9'-Biacridyl.

1 g Biacridyl wurde in 250 ccm Äther in der üblichen Weise mit Natriumpulver geschüttelt. Infolge der großen Schwerlöslichkeit des Biacridyls setzte die Reaktion erst nach 3 Wochen ein, ging dann aber glatt zu Ende. Die erhaltene blauviolette Lösung des Natrium-Additionsproduktes wurde möglichst vollständig vom überschüssigen Metall unter Stickstoff abdekantiert und mit Alkohol hydrolysiert. Dabei schied sich ein schwach gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag ab, der mit Wasser durchgearbeitet, abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Aus Benzonnitril fast farblose Stäbchen vom Schmp. 265°, die durch Mischprobe als das Schlenk-Bergmannsche Tetrahydro-biacridyl identifiziert wurden. Die Ausbeute betrug 0.8 g, was in Anbetracht der bei unserer Methode unvermeidlichen Verluste einer vollständigen Umsetzung des Biacridyls entspricht.



Die Reaktion verläuft also so, daß das Biacridyl 4 Atome Natrium aufnimmt unter Bildung der Verbindung VII. Seine violette Farbe verdankt der Körper den Natrium-Atomen, die an die 9-ständigen Kohlenstoff-Atome gebunden sind.

### 111. Paul Pfeiffer und Ernst Lübke: Über Benzoyl-fluorene.

(Eingegangen am 6. Februar 1930.)

Im Jahre 1906 wurde von A. Werner<sup>1)</sup> ein 9-Benzoyl-fluoren (II) vom Schmp. 138° beschrieben, welches er durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Fluoren und Benzoesäure-äthylester erhielt. 1929 erschien dann eine Arbeit von W. Schlenk und E. Bergmann<sup>2)</sup>, nach der aus Benzoylchlorid und Fluoren-lithium ein 9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 180° entsteht. Schlenk und Bergmann halten die beiden Benzoyl-fluorene für stereoisomer und glauben, ein neues Beispiel für die Stereoisomerie polycyclischer aromatischer Verbindungen in den Händen zu haben.

Da der eine von uns mit der Wernerschen Arbeit von Zürich her vertraut war, so interessierte uns dieser eigenartige Isomerie-Fall, und wir beschlossen, ihn näher zu untersuchen.

Der Werner-Körper ließ sich leicht nach den vorliegenden Angaben erhalten. Er krystallisierte aus Methylalkohol, Eisessig oder Benzol-Petrol-

<sup>1)</sup> B. 89, 1287 [1906].

<sup>2)</sup> B. 62, 746 [1929].

äther in glänzenden, blaß gelblichen Nadelchen vom Schmp. 136° (Erweich.-Pkt. 133°)<sup>3)</sup>. Nach der Analyse lag reines Monobenzoyl-fluoren vor:

4.720 mg Sbst.: 15.320 mg CO<sub>2</sub>, 2.26 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 88.88, H 5.23. Gef. C 88.52, H 5.36.

Zur Darstellung der Schlenk-Bergmannschen Verbindung versetzten wir Fluoren-lithium, erhalten aus Fluoren und Lithiumäthyl, mit Benzoylchlorid, ließen einige Zeit stehen, arbeiteten die Reaktionsmasse nach der Vorschrift auf und krystallisierten das Rohprodukt aus Methylalkohol um. Es schied sich fast farblose, sechsseitige Tafeln vom Schmp. 180.5° (Erweich.-Pkt. 176°) aus (Sbst. a), deren Aussehen und Schmelzpunkt sich nach nochmaliger Krystallisation aus Isobutylalkohol nicht mehr änderten (Sbst. b)<sup>4)</sup>.

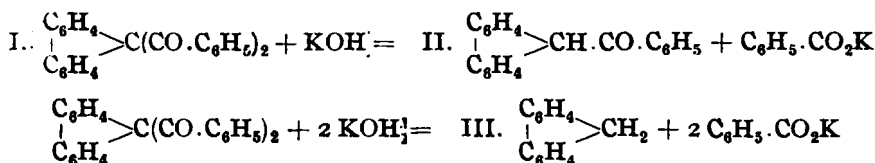
Es lag hier also die von Schlenk und Bergmann beschriebene Verbindung vor. Doch zeigten uns die Analysen-Resultate bald, daß wir es hier unmöglich mit einem Monobenzoyl-fluoren zu tun haben können, da die Kohlenstoffwerte um 2% zu tief ausfielen.

In Wirklichkeit ist die Schlenk-Bergmannsche Verbindung nicht Monobenzoyl-, sondern Dibenzoyl-fluoren, so daß von einer Isomerie mit dem Werner-Körper nicht die Rede sein kann. Vor allem stimmen die Analysen der beiden Substanzproben a und b sehr gut auf ein Dibenzoyl-fluoren (I):

a) 4.543 mg Sbst.: 14.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.99 mg H<sub>2</sub>O. — b) 4.746 mg Sbst.: 15.09 mg CO<sub>2</sub>, 2.06 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.63, H 4.85. Gef. C 86.87 (a), 86.71 (b), H 4.90 (a), 4.86 (b).

Auch läßt sich die Schlenk-Bergmannsche Verbindung mit alkohol. Kali so hydrolysieren, daß als Spaltprodukte Wernersches Monobenzoyl-fluoren, Fluoren (III) und Benzoesäure auftreten, wobei die gefundene Benzoesäure-Menge in erster Annäherung gleich der nach den beiden Gleichungen:



berechneten Gewichtsmenge ist, also die nach Schlenk-Bergmann zu erwartende Ausbeute weit übersteigt.

Bei 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Kochen mit Eisessig wird das Dibenzoyl-fluoren ebenfalls zum Wernerschen Monobenzoyl-Körper vom Schmp. 136° hydrolysiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Beim Kochen mit Cyclohexanol, welches weit höher als Eisessig siedet, tritt keine Veränderung ein.

Unsere Versuche, das so eindeutig charakterisierte Dibenzoyl-fluoren auf einem neuen Wege zu synthetisieren, ergaben ein recht interessantes Resultat: Beim Umsatz des Wernerschen Monobenzoyl-fluorens mit Benzoylchlorid erhielten wir zwar stets ein Dibenzoyl-fluoren; dieses erwies sich aber, ganz gleichgültig, ob wir die Kondensation in Pyridin-Lösung oder in alkohol. Lösung mit Natriumalkoholat oder Lithiumalkoholat

<sup>3)</sup> Siehe auch die Mikro-photographie der Krystalle.

<sup>4)</sup> Siehe die Mikro-photographie der Krystalle.



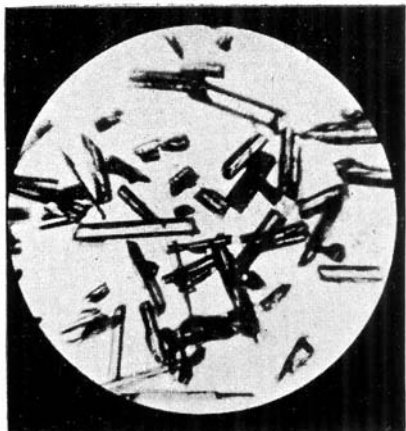


Fig. 1.  
Monobenzoyl-fluoren (Schmp. 136°).

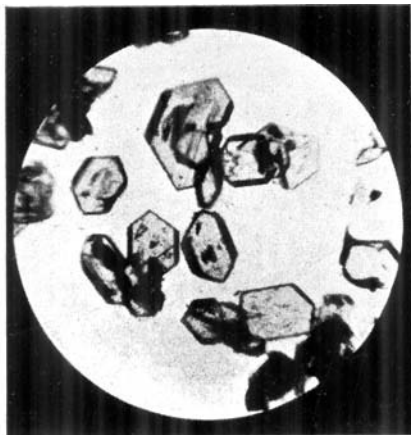


Fig. 2.  
 $\alpha$ -Dibenzoyl-fluoren (Schmp. 180,5°).

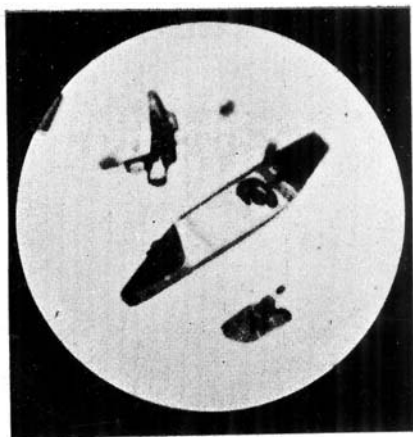


Fig. 3.  
 $\beta$ -Dibenzoyl-fluoren (Schmp. 191°).

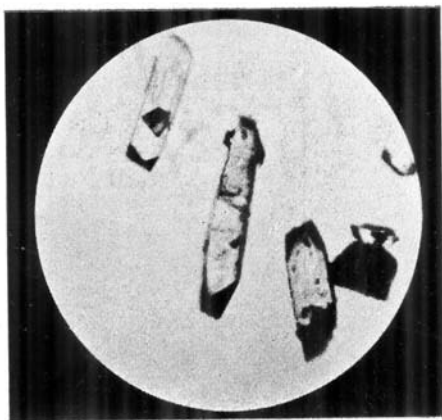


Fig. 4.  
 $\beta$ -Dibenzoyl-fluoren, durch Umlagerung  
der  $\alpha$ -Form erhalten.

Pkt. 253<sup>0</sup>) bildete. Wir haben sie nicht näher untersucht. Schlenk und Bergmann beschreiben ein Nebenprodukt vom Schmp. 290<sup>0</sup>.

Zur Hydrolyse des  $\alpha$ -Dibenzoyl-fluorens wurden 0.1462 g der Verbindung so lange mit 30 ccm 3.5-proz. alkohol. Kali geschüttelt (etwa 4 Stdn.), bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Dann wurde die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und Kohlendioxyd eingeleitet. Es schied sich so Monobenzoyl-fluoren als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und bei 100<sup>0</sup> getrocknet wurde. Die Ausbeute an dem Wernerschen Produkt vom Schmp. 135<sup>0</sup> betrug 0.0394 g. Der Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft (es trat charakteristischer Geruch nach Fluoren auf), der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Schicht mit verd. Schwefelsäure versetzt und dann mit Äther Soxhletiert. Die ätherische Schicht hinterließ bei vorsichtigem Abdampfen 0.0797 g Benzoesäure, die unter vorhergehendem Erweichen bei 118<sup>0</sup> schmolz und klar löslich in Ammoniak war.

Wäre die Schlenk-Bergmannsche Verbindung Monobenzoyl-fluoren, so müßte die Ausbeute an Benzoesäure bei unserem Versuch 0.0483 g betragen (I); ein Dibenzoyl-fluoren aber sollte 0.0726 g Benzoesäure geben (II). Die wirklich erhaltene Ausbeute an Benzoesäure übersteigt bei weitem die nach Schlenk-Bergmann berechnete Menge, stimmt aber in erster Annäherung mit der nach II berechneten überein.

### 3. $\beta$ -Dibenzoyl-fluoren.

a) Man erhitzt eine Lösung von 0.5 g Monobenzoyl-fluoren in 2.5 ccm Pyridin nach Zusatz von 0.45 ccm Benzoylchlorid 3 Stdn. zum Sieden, versetzt die tiefbraune Flüssigkeit mit Wasser, nutschend den braunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit verd. Ammoniak. Es hinterbleibt ein krystallinischer, braungelber Rückstand (Ausbeute 0.6 g). Krystallisiert man ihn aus Isobutylalkohol um, so erhält man in einer Ausbeute von 0.5 g prismatische, farblose Krystalle vom Schmp. 191<sup>0</sup> (Erweich.-Pkt. 185<sup>0</sup>), der sich beim Umlösen der Substanz aus Eisessig nicht mehr ändert. Krystallisiert man das Produkt noch einmal aus viel Methylalkohol um, so ist es analysenrein und zeigt auch unter dem Polarisations-Mikroskop keine Beimengungen mehr; der Schmelzpunkt bleibt bei dieser Krystallisation unverändert 191<sup>0</sup> (Erweich.-Pkt. 189<sup>0</sup>).

b) Man löst 0.4 g Monobenzoyl-fluoren in einer Lösung von 0.1 g Natrium in 2 ccm absol. Alkohol und gibt unter Eis-Kühlung 1 ccm Benzoylchlorid hinzu. Es setzt sofort eine lebhaftere Reaktion ein. Nach kurzer Zeit schüttelt man die Reaktionsmasse mit wäßriger Bicarbonat-Lösung und viel Äther durch und filtriert den krystallinischen, weißen Niederschlag (Ausbeute 0.25 g) ab. Nach dem Umlösen aus Eisessig schmilzt die Substanz bei 191<sup>0</sup>; sie gibt mit dem nach a) dargestellten  $\beta$ -Dibenzoyl-fluoren keine Depression, wohl aber mit  $\alpha$ -Dibenzoyl-fluoren.

Ersetzt man bei diesem Verfahren Natrium durch Lithium, so erhält man wiederum das Dibenzoyl-fluoren vom Schmp. 191<sup>0</sup>.

5.128 mg Sbst.: 16.230 mg CO<sub>2</sub>, 2.28 mg H<sub>2</sub>O. — 4.843 mg Sbst.: 15.375 mg CO<sub>2</sub>, 2.12 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.63, H 4.85. Gef. C 86.32, 86.58, H 4.97, 4.90.

Beim Kochen mit Eisessig wird  $\beta$ -Dibenzoyl-fluoren nicht hydrolysiert. Schüttelt man die Substanz 4 Stdn. mit 1-proz. alkohol. Kali,

so geht sie in Lösung. Aus der gelbbraunen Lösung läßt sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Kohlendioxyd ein gelblicher Niederschlag abscheiden, der sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nach Schmp. (136<sup>0</sup>) und Misch-Schmp. als Monobenzoyl-fluoren erweist. Das Filtrat enthält die durch die Hydrolyse entstandene Benzoesäure, die sich mit Salzsäure ausfällen läßt.

Wird eine Lösung von etwa 5 mg  $\beta$ -Dibenzoyl-fluoren in 10 Tropfen Pyridin mit 3 Tropfen einer verdünnten Pyridin-Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, so bleibt die violette Farbe zunächst erhalten. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist sie leicht verblaßt, nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. in braun übergegangen (Bildung von  $MnO_2$ ). Unter den gleichen Bedingungen wird  $\alpha$ -Dibenzoyl-fluoren nicht merklich oxydiert.

Bonn, Chem. Institut, im Januar 1930.

## 112. C. Paal und Herbert Schiedewitz: Über die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen durch katalytische Hydrogenisation (II. Mittel.).

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 6. Februar 1930.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß von Maleinsäure und Fumarsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, Ölsäure und Elaidinsäure, *cis*- und *trans*-Zimtsäuren ausnahmslos die *cis*-Formen von durch Palladium aktiviertem Wasserstoff unter gleichen Versuchsbedingungen leichter und rascher als die *trans*-Formen zu den betreffenden gesättigten Säuren reduziert werden.

Wir haben nun diese Versuche auf Iso-crotonsäure und Crotonsäure, Erucasäure und Brassidinsäure, Cumarinsäure und *o*-Cumarinsäure, Äthyl-cumarinsäure und Äthyl-*o*-cumarsäure, sowie auf Iso-stilben und Stilben ausgedehnt.

Auf Grund der Untersuchungen von Michael<sup>2)</sup>, Pfeiffer<sup>3)</sup>, besonders aber von v. Auwers<sup>4)</sup> und Bourguel<sup>5)</sup>, ist der Iso-crotonsäure die *cis*-, der Crotonsäure die *trans*-Form zuzuschreiben. Eine weitere Stütze für diese Auffassung ergab sich aus dem Verhalten der beiden Säuren bei der katalytischen Hydrierung. Wie wir gefunden haben, wird die Iso-crotonsäure viel schneller zu *n*-Buttersäure reduziert als die Crotonsäure.

In der 1. Mitteilung (l. c.) wurde gezeigt, daß die Ölsäure leichter als die Elaidinsäure zu Stearinsäure hydriert wird, und daß daher der ersteren Säure die *cis*-Konfiguration zuzuerteilen ist. Wir haben nun auch Eruca- und Brassidinsäure hydriert und gefunden, daß die vollständige Reduktion der erstgenannten Säure zur gesättigten Behensäure erheblich weniger Zeit braucht, als zur Hydrierung der Brassidinsäure erforderlich ist. Wenn auch die Unterschiede in der Hydrierungs-Geschwindigkeit weniger deutlich hervortreten als bei der Öl- und Elaidinsäure, so darf man doch auf Grund dieses Befundes mit Wahrscheinlichkeit die Erucasäure als *cis*- und die Brassidinsäure als *trans*-Dokosen-9-säure-22,  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot COOH$ , auffassen.

<sup>1)</sup> B. 60, 1221 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 52, 363 [1895].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 48, 49 [1904].

<sup>4)</sup> B. 56, 715 [1923].

<sup>5)</sup> C. 1925, II 719.