

392. A. Kliegl: Nochmals über Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. August 1931.)

W. Schlenk und E. Bergmann haben vor ein paar Jahren eine Anzahl von „überzähligen“ Isomeren bei Fluoren-9-Derivaten aufgefunden und aus der Existenz dieser Isomeren den Schluß gezogen, daß die Ringe des Fluorens nicht in einer Ebene liegen, sondern gegeneinander geneigt sind²⁾. Die einschlägigen Versuche sind zum großen Teil von mir und meinen Mitarbeitern³⁾, zum Teil aber auch von anderer Seite⁴⁾ nachgeprüft worden. Die Befunde von Schlenk und Bergmann konnten in keinem Falle bestätigt werden; es besteht somit kein Grund, die bewährte Anschauung von der uniplanaren Lage der Ringe des Fluorens aufzugeben.

Es ist mir indessen nicht gelungen, Hrn. Bergmann völlig davon zu überzeugen, daß die Schlenk-Bergmannsche Theorie unhaltbar ist. In seiner letzten Veröffentlichung über den Gegenstand gibt er der Meinung Ausdruck, daß die Diskussion über die Frage noch nicht geschlossen sei; er könne meine „Kritik“ nicht in allen Punkten für stichhaltig anerkennen⁵⁾. Das zwingt mich, noch einmal auf die Angelegenheit zurückzukommen.

Die Einwendungen Bergmanns beziehen sich hauptsächlich auf diejenigen Fälle, in denen der Sachverhalt von mir deswegen nicht vollständig klar gelegt werden konnte, weil ich die fraglichen Isomeren gar nicht erhielt. Ich habe nun die in Betracht kommenden Versuche, die seinerzeit teils von Hrn. Dr. Weisert, teils von mir selbst ausgeführt worden waren, durch Hrn. Dr. Wiest wiederholen lassen. Diese Wiederholung hat unsere früheren Ergebnisse in allem Wesentlichen bestätigt; es ist nichts dabei zum Vorschein gekommen, was meine ablehnende Stellungnahme zur Schlenk-Bergmannschen Theorie irgendwie modifizieren könnte.

1) Nach Schlenk und Bergmann⁶⁾ ist die durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Fluoren-natrium erhältliche (β -) Fluoren-9-carbonsäure verschieden von der technischen (α -) Säure. Die beiden Substanzen sollen sich in der Krystallform (Nadeln bzw. Täfelchen), in der Löslichkeit gegenüber Benzol und im Schmp. (232° ohne merkliche Zersetzung bzw. 222° mit starker Gasentwicklung) unterscheiden. Nach den neueren Angaben von Bergmann⁷⁾ ist die α -Säure in wäßrig-alkalischer Lösung erheblich leichter autoxydabel als die β -Säure; die Leitfähigkeit ist die gleiche; von Unterschieden in der Löslichkeit ist nicht mehr die Rede. Es wird zugegeben, daß beide Säuren den gleichen Schmelzpunkt haben und sich beim Schmelzen gleichartig verhalten („scharf und ohne Sinterung bei 230–232°“); jedoch sintert die Mischung beider schon ab 215°. Der Unterschied in der Krystallform wird wieder betont.

Demgegenüber haben wir bei der mehrmals wiederholten Darstellung der Fluoren-9-carbonsäure nach Schlenk und Bergmann stets ein Produkt

1) Frühere Mitteilungen: B. 59, 631 [1926], 62, 1327 [1929], 63, 1262, 1631 [1930].

2) A. 463, 188–217 [1928]; B. 62, 745 [1929].

3) B. 62, 1327 [1929], 63, 1262, 1631 [1930].

4) R. E. Schmidt, B. Stein u. C. Bamberger, B. 62, 1890 [1929]; P. Pfeiffer u. E. Lübbe, B. 63, 762 [1930]; s. a. E. Bergmann, B. 63, 1617–1620 [1930].

5) B. 63, 1620 [1930].

6) A. 463, 188, 193 [1928].

7) B. 63, 1623–1624, 1630, 1631 [1930].

erhalten, das nach Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Verhalten beim Schmelzen zweifelsohne mit der entsprechend durch Umlösen aus Benzol gereinigten technischen Fluoren-9-carbonsäure identisch war. Beide Säuren schmolzen nach längerem Sintern unter schwacher Gasentwicklung bei 221 bis 223°. Dabei waren die Art des Erhitzens und andere Zufälligkeiten von nicht unerheblichem Einfluß. Aber auch bei verhältnismäßig raschem Erhitzen gelang es nicht, den Schmelzpunkt über 226–227° hinaufzutreiben. Durch mehrfaches Umkrystallisieren der Substanz aus Propylalkohol, das uns Bergmann in der Meinung, wir hätten unreine Präparate in Händen, empfohlen hatte, ließ sich der Schmelzpunkt nicht erhöhen.

Bei dieser Sachlage war eine endgültige Klärung ohne die Mithilfe von Hrn. Bergmann nicht zu erzielen. Auf meine Bitte hin hat er mir Proben seiner α - und β -Fluoren-carbonsäure bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Beide Proben bestanden aus nadeligen Krystallen, beide wiesen den gleichen Schmelzpunkt wie unsere Präparate auf. Ihre Mischung verhielt sich beim Schmelzen nicht anders als jede Probe für sich. Da aber meine Mitarbeiter und ich in dieser Angelegenheit als voreingenommen gelten konnten, so habe ich die Präparate Bergmanns einem meinem Wirkungskreise ferne stehenden, mir als zuverlässig bekannten Fachgenossen an unserem Institut, Hrn. Dr. Beisswenger, mit der Bitte übergeben, die Schmelzpunkte zu vergleichen, Mischproben auszuführen und auf Grund dessen ein Urteil über die Identität oder Verschiedenheit der Proben abzugeben. Um jede Beeinflussung auszuschließen, habe ich Hrn. Beisswenger keinerlei Auskunft über den Sachverhalt und die Herkunft der Präparate erteilt. Diese hatte ich vorsorglich nicht mit Namen etikettiert, sondern nur mit Buchstaben bezeichnet. Außerdem hat noch Hr. Dr. Zedlitz vom Mineralogischen Institut Tübingen die Bergmannschen Säuren in Bezug auf Krystallform und optische Eigenschaften untersucht. Von beiden Herren wurden die Proben mit größter Bestimmtheit für identisch erklärt.

2) Die aus 9-Methoxy-fluoren-natrium und Kohlensäure erhaltliche (α -)9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure ist nach Schlenk und Bergmann verschieden von der (β -)9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure, die früher H. Klinger⁸⁾, ausgehend von Diphylen-essigsäure, dargestellt hat. Während Klinger als Zers.-Pkt. seiner Säure 181° angibt, fanden Schlenk und Bergmann⁹⁾ den Schmp. bzw. Zers.-Pkt. der α -Säure bei 172–173°, der β -Säure bei 192°. Die Mischprobe schmolz unscharf zwischen 175° und 180°. Diese Angaben wurden kürzlich von Bergmann¹⁰⁾ berichtigt: Der Schmelzpunkt der α -Säure liegt bei 189°, der der β -Säure bei 132°. Ich vermute, daß hier der Druckfehler-Teufel seine Hand im Spiel gehabt hat. Die Mischprobe scheint nicht wiederholt worden zu sein.

Wir haben bei der Bereitung der 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure, gleichviel, welches Darstellungsverfahren wir auch benutzten, stets nur ein und dieselbe Säure erhalten, die bei ca. 184° (Mittel aus mehreren Bestimmungen) unter lebhafter Zersetzung schmolz. Die Präparate Bergmanns standen uns hier nicht zum Vergleich zur Verfügung. Dessenungeachtet muß ich auf Grund unserer Versuchs-Ergebnisse die Existenz einer isomeren 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure nach wie vor bestreiten. Ich bin der Überzeugung,

⁸⁾ A. 390, 373 [1912]. ⁹⁾ A. 463, 190, 199–201 [1928]. ¹⁰⁾ B. 63, 1630 [1930].

daß die von Bergmann zwischen α - und β -Säure beobachteten Unterschiede (Schmelzpunkt, Krystallform, Leitfähigkeit) nur durch den verschiedenen Reinheitsgrad der Präparate bedingt sind.

3) Bei der Umsetzung von Diphenylmethyl-natrium mit 9-Chlorfluoren erhielten Schlenk und Bergmann 2 isomere 9-Benzhydrylfluorene (Schmp. 217° und $187-189^{\circ}$)¹¹⁾. Dagegen konnten wir nur das Benzhydrylfluoren vom Schmp. 217° feststellen, bekamen aber daneben noch erhebliche Mengen von *symm.* Tetraphenyl-äthan und etwas Difluorenyl. Bei der durch unseren Befund veranlaßten Wiederholung des Versuchs durch Bergmann wurde die Entstehung von Tetraphenyl-äthan bestätigt; im übrigen erhielt Bergmann auch hier die beiden Benzhydrylfluorene, dagegen kein Difluorenyl¹²⁾. Der neuen Aufarbeitungsvorschrift Bergmanns folgend, nach der zunächst Dioxan und weiterhin Propylalkohol als Krystallisationsmittel verwendet wird, sind auch wir zu der fraglichen Substanz gelangt¹³⁾. Wir haben uns davon überzeugt, daß sie einheitlich krystallisiert ist („seideweiche Nadeln“) und daß ihr Schmelzpunkt beim weiteren Umlösen aus Propylalkohol nicht mehr steigt. Setzt man nun aber das Umkrystallisieren unter Verwendung von Dioxan fort, so erhöht sich der Schmelzpunkt schon bei 1-maligem Umlösen um etwa 10° und schließlich erhält man, allerdings unter nicht unerheblichem Substanzverlust, einheitliches Benzhydrylfluoren vom Schmp. 217° ¹⁴⁾. Wir glaubten, diese Beobachtung dahin deuten zu müssen, daß in der „Substanz vom Schmp. $187-189^{\circ}$ “ Benzhydrylfluoren (Schmp. 217°) mit irgend einem anderen Stoff zu einer Molekularverbindung vereinigt ist, die beim Krystallisieren aus Dioxan mehr und mehr in die Komponenten zerfällt, wobei die unbekannte Komponente in der Mutterlauge bleibt. Ein Verdacht in dieser Richtung hat offenbar schon Bergmann beunruhigt; denn er sah sich veranlaßt, ausdrücklich festzustellen, daß in der fraglichen Substanz „nicht etwa Mischkrystalle des Benzhydrylfluorens vom Schmp. 217° und des Tetraphenyl-äthans vorliegen“¹⁵⁾. Die gesuchte Komponente ist nicht Tetraphenyl-äthan, sondern Difluorenyl. Darauf deutete schon der Umstand hin, daß auch wir bei Benutzung der neueren Aufarbeitungsvorschrift im Gegensatz zu früher Difluorenyl nur in ganz minimaler Menge feststellen konnten. Der Beweis für das Vorliegen einer Molekularverbindung von Benzhydrylfluoren mit Difluorenyl wurde geführt durch Auflösen gleicher Mengen dieser Stoffe in siedendem Propylalkohol: Beim Erkalten stellte sich eine einheitliche Krystallisation ein, die aus den seideglänzenden Nadeln des vermeintlichen „Benzhydrylfluorens vom Schmp. $187-189^{\circ}$ “ bestand (Mischprobe).

4) Bergmann hat sich überzeugt, daß eine isomere Form des Biphenylen-diphenyl-äthylens nicht existiert¹⁶⁾. Er erklärt nunmehr die von Schlenk und Bergmann als isomeres „Äthylen“ angesprochene Substanz für eine dimorphe Modifikation des Kohlenwasserstoffs. Es ist mir wohl bekannt, daß Biphenylen-diphenyl-äthylen dimorph ist; aber der Körper, den Schlenk und Bergmann seinerzeit für ein stereoisomeres Biphenylen-

11) A. 463, 189, 198 [1928].

12) B. 63, 1626 [1930].

13) Nach unserer Beobachtung sintert sie ab 189° und schmilzt bei 191° zusammen; die Schmelze wird aber erst bei 198° vollkommen klar.

14) s. hierzu B. 62, 1330 Anm. 18 [1929].

15) B. 63, 1621 [1930].

16) B. 63, 1620 [1930].

diphenyl-äthylen gehalten haben, ist nicht identisch mit einer der beiden dimorphen Formen des Äthylen-Derivates. Das läßt sich ohne weiteres aus den diesbezüglichen Beschreibungen von Schlenk und Bergmann entnehmen: Das vermeintliche Isomere krystallisiert in „Prismen, die gewöhnlich bei 209—210°, in reinstem Zustand bei 213° schmelzen“¹⁷⁾, die dimorphe Form aber in „Würfeln und Oktaedern“, über deren Schmelzpunkt Bergmann keine präzise Angabe macht; jedoch bringt er deutlich zum Ausdruck, daß der Schmelzpunkt höher als 213° liegt¹⁸⁾.

Wenn die Umsetzung von Benzophenon-dinatrium mit 9,9-Dichlor-fluoren normal, d. h. so verläuft, wie sie von Schlenk und Bergmann geschildert wird, so erhält man in der Tat neben „Äthylen“ und „Äthylenoxyd“ noch eine dritte, der Krystallform nach einheitliche Substanz: Monokline Prismen vom Schmp. ca. 209°, in der, wie ich ganz einwandfrei nachgewiesen zu haben glaube, „Äthylen“ und „Äthylenoxyd“ zusammenkrystallisiert sind¹⁹⁾. Ich teile hier zur Ergänzung meiner früheren Angaben noch das Ergebnis einer Analyse mit, die zum mindesten zeigt, daß die Substanz sauerstoff-haltig ist.

0.1517 g Subst. (aus Essigester): 0.5133 g CO₂, 0.0741 g H₂O.

Molekularverbindung C₂₀H₁₈ + C₂₆H₁₈O. Ber. C 92.27, H 5.36. Gef. C 92.28, H 5.47.

Unter Umständen entsteht aber nach unseren Erfahrungen bei der Einwirkung von 9,9-Dichlor-fluoren auf Benzophenon-dinatrium gar kein „Äthylenoxyd“, bzw. es geht alles primär entstandene „Äthylenoxyd“ durch Sauerstoff-Abspaltung in „Äthylen“ über. Dann können sich natürlich auch die „Mischkrystalle“ nicht bilden. So mag sich erklären, daß Bergmann diese mit einer der beiden dimorphen Formen des „Äthylens“ verwechselt hat.

Ich gebe gerne zu, daß es von mir unvorsichtig war, die Ausdrücke „Mischkrystalle“ und „isomorphe Mischung“ zu gebrauchen. Denn es besteht auch noch die Möglichkeit, daß hier eine Molekularverbindung vorliegt. Ob das eine oder das andere zutrifft, ist für die Streitfrage, um die es sich bei meiner Diskussion mit Schlenk und Bergmann handelt, ganz belanglos. Ich wünschte aber doch, auch in diesem Punkte völlige Klarheit zu schaffen, und habe deshalb Hrn. Dr. Zedlitz um eine genaue Untersuchung der Krystallformen des „Äthylens“, des „Äthylenoxyds“ und der „Mischkrystalle“ gebeten. Diese Untersuchung, über die in der folgenden Abhandlung berichtet wird, hat zu Gunsten der Molekularverbindung entschieden.

¹⁷⁾ A. 463, 211 [1928].

¹⁸⁾ Nach meinem Befund weisen die beiden dimorphen Formen des Biphenylen-diphenyl-äthylens den gleichen Schmp. (223.5—224.5°) auf.

¹⁹⁾ B. 62, 1331 [1929].