

# Über die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol

von

stud. phil. **Rudolf Götz.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1901.)

Bei Behandlung des Diphensäureanhydrids mit Aluminiumchlorid in Benzollösung haben Graebe und Aubin »eine bei ungefähr 148° schmelzende Säure« erhalten, aus deren Analyse sich keine Formel ableiten ließ, die auf einen der in Betracht kommenden Körper gestimmt hätte. Auf Grund von bei analogen Fällen gemachten Erfahrungen hätte man die Entstehung einer *o*-Benzoyldiphenyl-*o*-Carbonsäure erwarten sollen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt habe ich die Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol nach der Reaction von Friedel und Crafts einer erneuten Untersuchung unterzogen.

Zunächst möge es mir gestattet sein, einige Bemerkungen bezüglich der Darstellung von Diphensäure zu machen. Sowohl Fittig und Schmitz<sup>1</sup> als auch Graebe und Aubin<sup>2</sup> geben an dass eine feine Vertheilung des Phenanthrenchinons die Oxydation desselben wesentlich erleichtere. Ich erzielte eine solche, indem ich das krystallisierte Chinon in der für die Oxydation von den obgenannten Autoren vorgeschriebenen Menge concentrirter Schwefelsäure auflöste und diese Lösung unter beständigem Umrühren langsam in eine Schale eingoss, in welcher

---

<sup>1</sup> A., 193, 116.

<sup>2</sup> A., 247, 263.

sich die vorgeschriebene Menge an Kaliumbichromat und Wasser befand. Das Phenanthrenchinon fällt hierbei in einem äußerst fein vertheilten Zustand aus, und die Temperatur des Gemisches wird soweit gesteigert, dass die Reaction vor sich gehen kann. Zum Schlusse erhitzte ich das Gemenge, entgegen der angeführten Vorschrift, welche die Einhaltung einer Temperatur »bis nahe zum Siedepunkt« verlangt, zum kräftigen Sieden.<sup>1</sup> Nach etwa vierstündigem Kochen war das Phenanthrenchinon zum größten Theil in Krystalle von Diphensäure verwandelt. Ich erhielt so ein rein weißes Product in vorzüglicher Ausbeute. Behufs Überführung der Diphensäure in ihr Anhydrid hielt ich mich genau an die von Graebe und Aubin gegebene Vorschrift.

Die Condensationsversuche des Anhydrids mit Benzol habe ich mannigfach variiert und hiebei stets die Bildung zweier Verbindungen, einer Säure und eines neutralen Körpers, beobachten können. Die besten Resultate gab nachstehendes Verfahren:

10 g Diphensäureanhydrid werden in einem trockenen Kolben in ungefähr  $\frac{3}{4}$  l siedenden Benzols gelöst. Man lässt dann etwas abkühlen und trägt 30 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Die Reaction verläuft anfangs stürmisch, lässt aber in ihrer Heftigkeit nach Hinzufügen weiterer Mengen von Aluminiumchlorid immer mehr nach. Man lässt noch eine halbe Stunde sieden,<sup>2</sup> worauf die Reaction beendet ist. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser versetzt, bis die anfangs dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden ist, und gelbe, voluminöse Massen sich ausgeschieden haben. Ohne vorher filtriert zu haben, trennt man jetzt die Benzollösung von der wässerigen

---

<sup>1</sup> Die Angabe, dass die Ausbeute an Diphensäure durch starkes Erhitzen beeinträchtigt werde, fand ich nicht bestätigt, und ich überzeugte mich auch durch einen Versuch, dass Diphensäure von dem zur Oxydation verwendeten Chromsäuregemisch bei Gegenwart von Phenanthrenchinon nicht angegriffen wird. Ich oxydierte 10 g des Chinons, dem ich noch die gleiche Menge Diphensäure hinzufügte, nach der oben angegebenen Methode. Nach mehrstündigem Kochen erhielt ich 16 g Diphensäure neben circa 3 g unangegriffenem Chinon.

<sup>2</sup> Längeres Erhitzen schädigt die Ausbeute.

im Scheidetrichter und gießt dann jede durch ein separates Faltenfilter ab. Die festen, abfiltrierten Massen werden hierauf mit verdünnter Salzsäure digeriert und die Lösung abermals filtriert, der Rückstand wird mit Natriumcarbonat ausgezogen und die filtrierte alkalische Lösung angesäuert. Es scheidet sich dann das saure Reactionsproduct in Form von gelben Klumpen aus.

Die Benzollösung schüttelt man mit Natriumcarbonatlösung, um etwa vorhandene geringe Quantitäten saurer Substanzen zu entfernen. Hierauf wird das Benzol abdestilliert und der gelbe, ölige, bald erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem die Verbindung in schönen, bernsteingelben, prismatischen Krystallen zur Ausscheidung kommt. Die Ausbeute an diesem Körper ist gering (10 bis 15% des angewandten Anhydrids), während vom sauren Reactionsproduct ungefähr 50% erhalten wurde.

#### Untersuchung des sauren Reactionsproductes.

Es wurde zunächst versucht, die Substanz aus Wasser umzukrystallisieren. Hierbei zeigte es sich, dass ein geringer Theil in Lösung geht, der sich beim Erkalten der wässerigen Lösung sofort in weißen Kryställchen wieder ausschied, während die gelbe Hauptmasse als in Wasser unlöslich zurückblieb. Es war nicht schwer, den löslichen Antheil als Diphensäure zu identificieren. Die gelbe Säure wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so in gelben Nadelchen erhalten, die bei 227° schmolzen. Dies ist der Schmelzpunkt der von Graebe und Aubin<sup>1</sup> zuerst beobachteten Fluorenmethylsäure-(5) (Diphenylenketoncarbon säure) und auch die sonstigen Eigenschaften der Substanz weisen auf ihre Identität mit der genannten Säure hin.

Zum Überflusse wurde auch noch die Analyse und Titration ausgeführt.

0·1981 g Substanz gaben 0·5472 g Kohlensäure und 0·0614 g Wasser.

---

<sup>1</sup> B., 20, 845.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$
C .....	75·3	75·00
H .....	3·45	3·58

0·1023 g Substanz verbrauchten  $4·5\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  normale Baryt-  
hydratlösung.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_3$
M .....	227	224

Die von Graebe und Aubin beobachtete Säure vom  
Schmelzpunkte  $148^\circ$  habe ich nicht erhalten können.

### Untersuchung des neutralen Reactionsproductes.

Die schön krystallisierende Substanz zeigt den unverän-  
derlichen Schmelzpunkt  $95^\circ$  und siedet unzersetzt bei einer  
über  $400^\circ$  liegenden Temperatur. In concentrirter Schwefel-  
säure löst sie sich mit schöner rothgelber Farbe und fällt  
bei Verdünnung mit Wasser aus der schwefelsauren Lösung  
wieder unverändert aus. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol,  
leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, un-  
löslich in Wasser und Alkalien. Analysen und eine Molecular-  
gewichtsbestimmung ergaben ein Resultat, das zur Formel  
 $C_{20}H_{12}O_2$  führte.

- I. 0·2053 g gaben 0·6361 g  $CO_2$  und 0·0812 g  $H_2O$ .  
II. 0·2757 g gaben 0·8531 g  $CO_2$  und 0·1079 g  $H_2O$ .  
III. 0·1704 g gaben 0·5270 g  $CO_2$  und 0·0715 g  $H_2O$ .

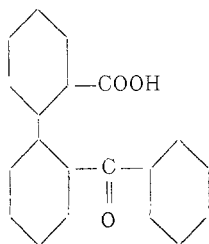
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$
	I	II	III	
C .....	84·5	83·39	84·35	84·50
H .....	4·39	4·34	4·65	4·22

Die Bestimmung des Moleculargewichtes wurde nach der  
Siedemethode von Beckmann in Benzollösung ausgeführt.

Zahl	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration der Lösung	Siedepunkts-erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$
I.	19·35 g	0·1516 g	0·0078	0·070°	292	284
II.	19·35 g	0·1862 g	0·0173	0·073°	318	
III.	19·35 g	0·2059 g	0·0280	0·090°	315	

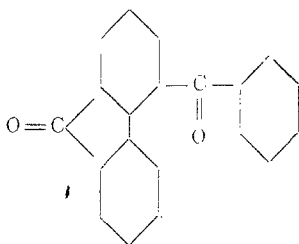
Der Umstand, dass bei der Reaction als Hauptproduct Diphenylenketoncarbonsäure entsteht, sowie die Zusammensetzung des nicht sauren Reactionsproductes legen die Vermuthung nahe, dass auch in diesem ein Fluorenderivat vorliege. Nimmt man an, dass sich das Diphensäureanhydrid primär, unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid, in normaler Weise condensiere, so wäre die zu erwartende Säure, wie schon erwähnt, *o*-Benzoyldiphenyl-*o*-Carbonsäure:



Wenn nun diese Säure, wie dies ja bei der *o*-Diphenylcarbonsäure,<sup>1</sup> bei der Diphensäure<sup>2</sup> und ihren Derivaten so leicht geschieht, unter Bildung des Fluorenrings Wasser abspaltet, so muss eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}O_2$  entstehen, die als Benzoyl-(5)-Fluorenon zu bezeichnen wäre und deren Structur durch nachstehendes Formelbild gegeben ist:

<sup>1</sup> Fittig und Ostermayer, A., 166, 376.

<sup>2</sup> Graebe und Aubin, B., 20, 848.



Die Richtigkeit dieses Gedankenganges ist auf mehrfache Weise erwiesen worden. So konnte gezeigt werden, dass dieselbe Substanz gebildet wird, wenn man das Chlorid der Diphenylenketoncarbonsäure-(5) mit Benzol und Aluminiumchlorid condensiert, ferner dass die Substanz in der Kalischmelze Benzoesäure abspaltet; ebenso wurde durch die Darstellung eines Dioxims und durch Reduction des Ketons zu einem biscundären Alkohol das Vorhandensein von zwei Ketongruppen nachgewiesen.

#### **Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fluorenon-(5)-Carbonsäurechlorid und Benzol.**

Graebe und Mensching<sup>1</sup> haben durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Diphensäureanhydrid eine bei »über 120° schmelzende Substanz« erhalten, die sie ursprünglich für Diphensäurechlorid hielten, die aber später von Graebe und Aubin<sup>2</sup> als das Chlorid der Diphenylenketoncarbonsäure erkannt und von denselben Autoren<sup>3</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylenketoncarbonsäure dargestellt wurde. Der Beschreibung nach stellt das Chlorid große gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 128° dar.

Zur Gewinnung dieses Chlorids habe ich mich der neuerdings von H. Meyer<sup>4</sup> mit vielem Erfolge angewendeten Methode zur Darstellung von Säurechloriden mittels Thionylchlorid bedient und hiebei genau nach dem von Meyer geübten

<sup>1</sup> B., 13, 1304.

<sup>2</sup> B., 20, 845.

<sup>3</sup> A., 247, 279.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 109 (1901).

Verfahren gearbeitet. Das hiebei erhaltene Product wurde aus Benzol in  $1\frac{1}{2}$  *cm* langen, gelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Graebe's bei  $128^\circ$  lag. Die Ausbeute war nahezu quantitativ und das Product rein.<sup>1</sup> Eine gewogene Menge wurde in Kalilauge gelöst und aus der Lösung durch Salpetersäure die Diphenylenketoncarbonsäure ausgefällt. Von dieser wurde abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und nach Zusatz von neutralem chromsauren Kali mit einer  $\frac{1}{10}$  normalen Silberlösung titriert.

0·3985 *g* Substanz verbrauchten 16 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normaler Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7O_2Cl$
Cl . . . . .	14·25	14·64

Der Äthylester der Diphenylenketoncarbonsäure, den ich durch Auflösen des Chlorids in Alkohol darstellte, zeigte dieselben Eigenschaften, wie sie von Graebe und Aubin beschrieben wurden.

Mit einer ganz geringen Quantität des Chlorids — etwa 1·5 *g* — führte ich die Condensation aus und verfuhr ganz analog den ersten, mit Diphensäureanhydrid vorgenommenen Condensationen. Das Ergebnis war ein Körper, der in Bezug auf Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten vollständig mit dem aus Diphensäureanhydrid gewonnenen Diketon übereinstimmte. Die Ausbeute ist vorzüglich, so dass ich das für die folgenden Versuche erforderliche Diketon nur auf diese Weise darstellte.<sup>2</sup>

Die Identität der beiden Producte wird auch durch die Analyse erwiesen.

<sup>1</sup> Es empfiehlt sich, nur geringe Mengen Säure (10 *g*) auf einmal zu verwenden, da das Chlorid sonst unveränderte Säure enthält.

<sup>2</sup> Die hierzu erforderliche Diphenylenketoncarbonsäure muss nicht frei von Diphensäure sein, da diese Säure bei der Behandlung mit Thionylchlorid das Anhydrid gibt, welches bei der Condensation mit Benzol ebenfalls Benzoylfluorenon liefert.

0·1338 g Substanz gaben 0·4140 g Kohlensäure und 0·0493 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$
C . . . . .	84·38	84·50
H . . . . .	4·17	4·22

### Einwirkung von Hydroxylamin auf (5)-Benzoylfluorenon.

Da ich zunächst die Absicht hatte, die Anwesenheit zweier Ketongruppen nachzuweisen, habe ich die Substanz in Alkohol gelöst und mit dem Dreifachen der für beide Ketongruppen berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin, das in möglichst wenig Wasser gelöst war, versetzt. Dieses Gemenge wurde 5 Stunden hindurch auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung gekocht und hierauf in Wasser gegossen, woselbst das Oxim als weiße plastische Masse ausfiel, die nach kurzer Zeit fest wurde. Sie wurde filtriert und zur Entfernung des überschüssigen Hydroxylamins gut gewaschen. Das Krystallisieren bot Schwierigkeiten, da sich die Substanz aus allen angewandten Lösungsmitteln ölig abschied. Erst durch Anwendung eines Gemenges von ein wenig Äther, in dem das Oxim sehr leicht, und viel Benzol, in dem es schwerer löslich ist, gelang es, weiße derbe Krystalle zu erhalten, welche bei 215° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Stickstoffbestimmung ergab, dass zwei Ketongruppen in Reaction getreten waren. Es liegt somit (5)-Benzoylfluorenondioxim vor.

0·1980 g Substanz gaben bei 20° Temperatur und 729 mm Barometerstand 16 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$
N . . . . .	8·85	8·9

Zu dieser Verbindung führt auch die Behandlung des (5)-Benzoylfluorenons mit Hydroxylamin in alkalischer



Lösung. Das gelöste Diketon wurde unter Vermeidung von Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und einem großen Überschuß alkoholischen Kaliumhydroxyds versetzt und 24 Stunden stehen gelassen.

Nachdem vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert war, wurde in Wasser gegossen, wodurch das Oxim in weißen Flocken ausfiel, die sich zusammenballten und schnell fest wurden. Es wurde ebenso wie das früher erhaltene Product aus Äther-Benzol krystallisiert und erwies sich als identisch mit demselben.

Die Bildung eines Monoxims geht in saurer Lösung glatt vonstatten. Es wurde im allgemeinen wie bei der Darstellung des Dioxims verfahren, nur wendete ich genau die einer Ketongruppe entsprechende Quantität von salzsaurem Hydroxylamin an. Es genügte ein kurzes Kochen, um die Reaction zu vollenden. Aus Äther-Benzol krystallisierte das Monoxim besser als das Dioxim in gut ausgebildeten, weißen Krystallen vom Schmelzpunkte  $146^{\circ}$ .

0.4580 g Substanz gaben bei  $23^{\circ}$  Temperatur und 742 mm Barometerstand  $18.4 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
N .....	4.43	4.7

Acetylproduct. Das Monoxim wurde mit Eisessig bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Acetylproduct in kleinen glänzenden Krystallen aus, die bei  $130^{\circ}$  mit schwacher Gasentwicklung schmolzen. Zum Nachweise der Acetylgruppe wurde eine gewogene Menge mit Normal-Kalilauge verseift, nach dem Verseifen, mit Normal-Salzsäure der Überschuss der Lauge zurücktitriert.

3.4746 g Substanz verbrauchten zur Verseifung  $10.5 \text{ cm}^3$  Normal-KOH, entsprechend 0.4515 g  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{15}O_3N$
$C_2H_3O$ . . . . .	12·9	12·6

Versuche, das mögliche structurisomere Monoxim, sowie die stereoisomeren Oxime darzustellen, verliefen resultatlos.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf (5)-Benzoylfluorenon.

Das Keton wurde in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst, so dass die Substanz beim Erkalten eine breiige Masse bildete, hierauf Phenylhydrazin im Überschusse zugefügt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde reichlich mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf das Hydrazon in Form von gelben Flocken ausfiel. Es wurde filtriert, mit Alkohol, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war, gut gewaschen, und aus einem Gemenge von wenig Chloroform und viel Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhielt ich feine gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt innerhalb 171 bis 173° lag. Der bei der Stickstoffbestimmung gefundene Wert stimmt auf das Monohydrazon.

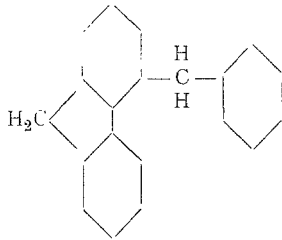
0·4351 g Substanz gaben bei 18° Temperatur und 735 mm Barometerstand 29  $cm^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{18}ON_2$
N . . . . .	7·45	7·5

Meine Bemühungen, ein Dihydrazon zu erhalten, blieben ohne Erfolg, trotzdem ich die Substanz der langdauernden Einwirkung von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung aussetzte und auch das bereits umkrystallisierte Hydrazon neuerdings mit Phenylhydrazin behandelte. Ebenso erfolglos verlief ein Versuch, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Monoxim ein Oxim-Hydrazon zu erhalten. Man kann daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, dass bei der Bildung des Monoxims wie des Hydrazons dieselbe Ketongruppe in Reaction getreten ist.

(5)-Benzylfluoren.



Das Diketon wurde, mit dem Fünfzehnfachen seines Gewichtes an Zinkstaub vermischt, in ein bajonnettartig ausgezogenes Glasrohr gefüllt und von beiden Seiten durch eine Schicht reinen Zinkstaubes abgeschlossen. Die Destillation wurde bei möglichst niedriger Temperatur in einem langsamen Wasserstoffstrom vorgenommen. Dabei erhielt ich ein schwach roth gefärbtes Destillat, das bald krystallinisch erstarrte. Es wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und lieferte Krystalle in Form von weißen glänzenden Blättchen, die bei 77° schmolzen. Die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte beweisen, dass der zu erwartende Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$  (5)-Benzoylfluoren wirklich entstanden war.

0·1253 g Substanz gaben 0·4296 g Kohlensäure und 0·0706 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
C .....	93·5	93·75
H .....	6·26	6·25

Dampfdichte:

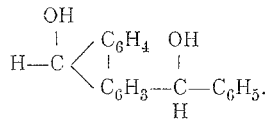
Substanz = 0·0629 g;  $v = 6·7 \text{ cm}^3$ ;  $t = 18^\circ$ ;  $b = 740 \text{ mm}$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
$M$ .....	233	256

Mit Pikrinsäure liefert dieser Kohlenwasserstoff keine krystallisierende Verbindung. Ein isomeres, bei 102° schmelzendes

Benzylfluoren ist vor 20 Jahren von Goldschmiedt<sup>1</sup> durch Einwirkung von Benzylchlorid und Zinkstaub auf Fluoren dargestellt worden.

(5)-Benzhydrilfluorenol.



In die kalte, mit ein wenig Wasser versetzte alkoholische Lösung des Diketons wurde circa dreiprocentiges Natriumamalgam in bedeutendem Überschusse eingetragen, worauf alsbald schwache Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Dabei machte ich die Wahrnehmung, dass die Lösung, die intensiv braun gefärbt war, sobald sie eine zeitlang stehen gelassen wurde, nach dem Umschütteln hellgelb erschien; nach einigen Minuten kehrte dann die braune Farbe wieder zurück. Für diese auffallende Erscheinung fehlt mir eine befriedigende Erklärung. Auf einer Oxydation durch den Luft-sauerstoff kann die Braunfärbung nicht beruhen, da, wie der Versuch zeigte, eine größere Quantität dieser Lösung, die ich in ein offenes Becherglas abgoss, die helle Farbe immer noch beibehielt, nachdem der Rest der Flüssigkeit über dem Amalgam im verschlossenen Glase längst wieder dunkel geworden war. Ebensowenig kann man diese Erscheinung auf Lichtwirkung zurückführen, denn der Farbumschlag vollzieht sich ebenso rasch im Dunkeln.

Nachdem das Natrium des Amalgams aufgebraucht war, wurde filtriert und die Lösung in viel Wasser gegossen, was die Abscheidung des gelösten Productes in gelblichen harz-artigen Klumpen, die bald fest wurden, zur Folge hatte. Diese wurden, um etwa vorhandenes unverändertes Diketon zu entfernen, zunächst aus Benzol krystallisiert. Ich erhielt auf diese Weise kleine, schwach gelbliche Krystalle, die bei circa 85° unter Gasentwicklung schmolzen, einige Grade höher wieder fest wurden und schließlich etwas unter 145° einen unscharfen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 443.

Schmelzpunkt hatten. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass die Substanz Krystallbenzol enthielt, dessen quantitative Bestimmung leider nicht möglich war, weil die Krystalle das Benzol schon beim Stehen an der Luft abgaben und die Substanz daher ohne Verlust an Benzol nicht getrocknet werden konnte. Dieselbe Beobachtung hat Bamberger<sup>1</sup> beim Fluorenalkohol gemacht. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Reductionsproduct in reinem Zustande als weißen, in kleinen prismatischen Nadeln krystallisierten Körper vom Schmelzpunkte 145°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (weniger leicht); unlöslich in Wasser und Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schöner smaragdgrüner Farbe.

0·1624 g Substanz gaben 0·4954 g Kohlensäure und 0·0816 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$
C .....	83·2	83·33
H .....	5·57	5·55

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}O_2$ , welche dem Benzhydrylfluorenol zukommt. Außer auf die oben beschriebene Art der Reduction kommt man zu demselben Körper, wenn man das Diketon mit Zinkstaub in essigsaurer oder ammoniakalisch-alkoholischer Lösung behandelt. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis die anfangs gelbe Lösung farblos geworden ist, filtriert und gießt in Wasser. Die aus essigsaurer Lösung ausgefällte Substanz wird nach dem Filtriren gründlich mit warmem Wasser gewaschen, da ihr Zinkacetat hartnäckig anhaftet, und zur weiteren Reinigung aus Benzol krystallisiert.

Diacetat. Zu dessen Darstellung wurde das Benzhydrylfluorenol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht und die erkaltete Lösung in Wasser gegossen, aus dem sich das Acetylproduct als harzartige Masse abschied.

<sup>1</sup> Beilstein, S. 1082 (1896).

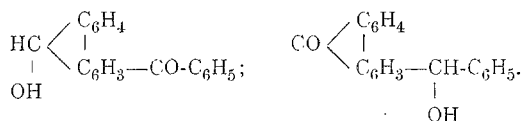
Aus verdünntem Alkohol krystallisierte es in weißen, feinen, langen Nadeln, die schönen Seidenglanz hatten und bei  $126^{\circ}$  schmolzen. Zur Acetylbestimmung wurde die Substanz in bekannter Weise verseift.

0·3986 g Substanz verbrauchten zur Verseifung  $2\cdot2\text{ cm}^3$  Normal-Kalilauge, entsprechend  $0\cdot0946\text{ g C}_2\text{H}_3\text{O}$ .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \dots\dots$	23·6	23·1

### Benzoylfluorenl oder Benzhydrylfluorenon.

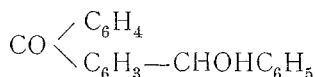


Der Gedanke, durch Anwendung geringerer Mengen von Natriumamalgam zu einem Ketonalkohol zu gelangen, lag sehr nahe. Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, lieferten mir hauptsächlich wieder den zweiwertigen Alkohol nebst geringen Mengen gelbgefärbter Fractionen, die wohl ein Gemisch dieser Substanz mit dem gesuchten Ketonalkohol gewesen sein dürften, aus denen ich jedoch den letzteren nicht isolieren konnte. Es glückte indessen, kleine Quantitäten aus dem am leichtesten löslichen Antheile des aus Benzol krystallisierten Reductionsproductes zu fassen. Die geringe Ausbeute an diesem Körper, sowie der Umstand, dass die Trennung desselben von dem gleichzeitig anwesenden Diketon und Dialkohol schwierig ist, lassen diese Art der Darstellung unvortheilhaft erscheinen. Zweckmäßiger ist es daher, vom Dialkohol auszugehen und denselben durch gemäßigte Oxydation in den Ketonalkohol überzuführen. Zu diesem Behufe gießt man in die Lösung des Benzhydrylfluorenl in Eisessig, allmählich eine Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat ein. Die Oxydation geht in der Kälte glatt vonstatten, und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Beim Verdünnen mit viel Wasser scheiden sich braune Flocken ab, die, aus Alkohol

krystallisiert, einen Körper liefern, dessen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen mit jenen des durch Reduction von Benzoylfluorenol erhaltenen Alkohols. Dass der Körper ein Ketonalkohol ist, ergibt sich aus der Thatsache, dass er sowohl ein Monoacetat, als auch ein Monohydrazon zu liefern vermag. Er krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen seiden-glänzenden Schüppchen von schwefelgelber Farbe, die sich am Filter zu einem dichten Filz zusammenlegen. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine rothgrün fluorescierende Lösung.

Es stand mir nicht genug Material zur Verfügung, um eingehend zu untersuchen, welche Ketongruppe des Benzoylfluorenols reducirt worden war. Mit Rücksicht auf die gelbe Farbe des Ketonalkohols und seines Acetates (siehe unten) könnte man immerhin annehmen, dass der Fluorenolring intact geblieben sei und dem Ketonalkohol die Formel



(Benzhydrylfluorenol) zukomme.

Man kann nämlich die Eigenschaften des Benzoylfluorenols und seiner Reductionsproducte als Combination der Eigenschaften des Fluorenols mit denen des Benzophenols, respective ihrer Reductionsproducte auffassen. Nimmt man an, dass im Ketonalkohol die Combination Fluorenol und Benzhydryl vorhanden sei, dann sollte die Verbindung gelb gefärbt sein, wie es in diesem Falle auch zutrifft. Bei Annahme der Combination Fluorenol und Benzophenol sollte der Ketonalkohol farblos sein, denn beide Componenten sind nicht gefärbt.

Dieser Gedankengang, die Eigenschaften des Benzoylfluorenols und seiner Reductionsproducte als Resultierende der Eigenschaften einfacherer Körper aufzufassen, findet eine Stütze darin, dass es gelang, die Farbenreactionen der zusammengesetzt gedachten Körper mit concentrirter Schwefelsäure durch Mischen der schwefelsauren Lösungen von je zwei der einfacheren Körper hervorzubringen. Nachstehende Tabelle soll diese Reactionen veranschaulichen. Beim Keton-

alkohol gelang die Combination nur theilweise. Ich erhielt zwar die rothgrün fluorescierende Lösung durch Vereinigung der rothgelben des Diketons mit der grünen des Dialkohols, aber nicht durch Vermengen der Lösungen von Fluorenol mit Benzhydrol einerseits, oder Fluorenol und Benzophenon andererseits, wodurch ein weiterer Anhaltspunkt für die Structur des Ketonalkohols gewonnen wäre.

#### Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure.

Substanz	Färbungen	
	der einzelnen Substanzen	eines Gemisches circa äquimolecularer Mengen
Ketonalkohol	rothgrün fluorescierend	—
Dialkohol	smaragdgrün	rothgrün fluorescierend genau wie Ketonalkohol
Diketon	rothgelb	
Benzophenon	gelbroth	rothgelb genau wie Diketon
Fluorenol	rothviolett	
Benzhydrol	gelb	smaragdgrün genau wie Dialkohol
Fluorenol	dunkelblau	

Das Acetat krystallisiert aus Alkohol, in dem es nicht so leicht löslich ist wie das Diacetat des Dialkohols, in verfilzten seidenglänzenden Nadeln, die schwach gelb gefärbt sind und bei 121° schmelzen. Bei der Verseifung färbt sich die helle Lösung dunkler gelb, entsprechend der dunkleren Färbung des Ketonalkohols.

0.2359 g Substanz verbrauchten zur Verseifung 1.4 cm<sup>3</sup>  
 1/2 normaler Kalilauge, entsprechend 0.0301 g C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O . . . . .	12.7	13.1



Das Hydrazon des Ketonalkohols bildet kleine gelbe Krystalle, die bei  $194^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. Von dem Hydrazon des Diketons unterscheidet es sich durch eine etwas hellere Färbung und durch seine größere Löslichkeit in Alkohol.

0·1219 g Substanz gaben bei  $t = 20^\circ$  und  $b = 740 \text{ mm}$   $8\cdot2 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ON}_2$
N .....	7·49	7·4

Einen strikten Beweis für die Constitution des Ketonalkohols, wie auch des Monoxims und Monohydrazons zu erbringen, ebenso die weitere Charakterisierung des (5)-Benzoylfluorens und Darstellung seiner Isomeren soll Gegenstand besonderer Untersuchungen sein.

---

Ich erfülle noch eine angenehme Pflicht, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für die liebevolle Unterstützung, die er meiner Arbeit in vollstem Maße zutheil werden ließ, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank ausspreche.

---