

Zur Kenntnis des Idryls (Fluoranthen) und der Fluorenonmethylsäure (1)

von

Guido Goldschmidt,

w. M. k. Akad.

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

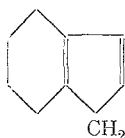
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Der acidificierende Einfluss von Äthylendoppelbindungen im allgemeinen und auf den Wasserstoff benachbarter Methylengruppen insbesondere ist in den letzten Jahren von einer Reihe von Forschern, wie Markwald, Charon, J. Thiele, Henrich, W. Wislicenus studiert worden, und es ist auch wiederholt darauf hingewiesen worden, dass eine Doppelbindung nur einen geringen Einfluss auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome ausübe, während deren zwei die Methylengruppe so stark zu beeinflussen vermögen, dass in dem Atomencomplexe



die $-CH_2-$ Gruppe mindestens so reaktionsfähig werde, wie es die Carbonylgruppe der Ketone sei.

So ist es z. B. Markwald¹ gelungen, Inden

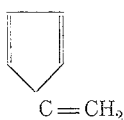


¹ Berl. Ber., 28, 1501 (1895).

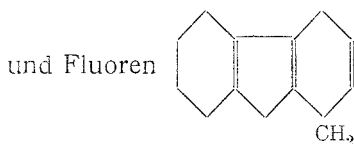
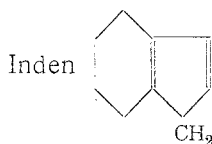
mit Benzaldehyd unter dem Einflusse von Natriumäthylat zu condensieren und bei Einwirkung von Amylnitrit, bei Gegenwart desselben Condensationsmittels, in Isonitrosoinden überzuführen. J. Thiele¹ hat gezeigt, dass auch Cyclopentadien



durch Äthylnitrit und Natriumäthylat in sein Isonitrosoderivat, durch Äthylnitrat unter gleichen Umständen in Nitrocyclopentadien übergeführt werden könne, dass ferner der genannte Kohlenwasserstoff sich leicht mit Ketonen und Aldehyden condensiere, wodurch er die interessanten gefärbten Kohlenwasserstoffe entdeckte, deren einfachster Vertreter das Fulven



ist.



zeigen ein durchaus analoges Verhalten gegen die genannten Reagentien, wie Wislicenus² und Thiele³ gezeigt haben, und dasselbe gilt nach Boes⁴ vom Methyinden. Auch liefern Cyclopentadien nach Thiele,⁵ Fluoren nach Weisgerber⁶ leicht Kaliumverbindungen.

Wenig ist bekannt über die Reactionsfähigkeit des Methinwasserstoffs in Verbindungen, in welchen drei Äthylendoppel-

¹ Berl. Ber., 33, 666 (1900).

² Berl. Ber., 33, 771 (1900).

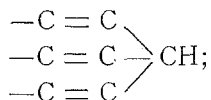
³ Berl. Ber., 33, 851 (1900).

⁴ Berl. Ber., 35, 1762 (1902).

⁵ Berl. Ber., 34, 68 (1901).

⁶ Berl. Ber., 34, 1659 (1901).

bindungen einer Methingruppe benachbart sind, in welcher daher die nachstehende Atomgruppierung vorkommt:



auch ist die Zahl von Substanzen, in welchen diese Structurbedingung erfüllt ist, eine sehr beschränkte; in aliphatischen Verbindungen dürfte sie überhaupt nicht realisiert sein, hingegen liegt sie in dem Triphenylmethan und seinen Homologen vor. Schon vor einer Reihe von Jahren haben Hanriot und Saint Pierre,¹ ausgehend von der Überzeugung, dass die drei Phenylgruppen, vermöge ihres negativen Charakters acidificierend auf den Wasserstoff der Methingruppe wirken dürften, versucht, eine Kaliumverbindung dieses Kohlenwasserstoffs darzustellen; eine solche entsteht in der That, wenn das Metall mit demselben in einer indifferenten Atmosphäre auf 200° erhitzt wird; gleichzeitig scheint aber auch ein Isomeres gebildet zu werden, welche Kalium in einem Phenylkerne enthält. Durch Behandlung der Kaliumverbindung mit Benzylchlorid kann Benzyl in das Triphenylmethan eingeführt werden.

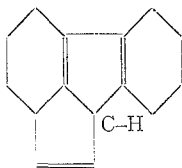
Das Triphenylmethan ist aber mit den Cyclopentadien, Inden und Fluoren insoferne nicht analog, als diese Kohlenwasserstoffe die Äthylendoublebindungen mit der =CH₂-Gruppe in cyclischer Verbindung enthalten, während dies bei der ≡CH-Gruppe des Triphenylmethans nicht der Fall ist.

Die einzige bekannte Verbindung, in welcher eine solche Structureigenthümlichkeit nachgewiesen ist, d. h. in welcher eine ≡CH-Gruppe mit drei Äthylendoppelbindungen in cyclischem Zusammenhange steht, dürfte der von mir² im Jahre 1877 im Stuppfett von Idria entdeckte Kohlenwasserstoff C₁₅H₁₀ sein, den ich Idryl nannte, über dessen Entdeckung im Stein-

¹ Bull. soc. chim. (3), 1, 774 (1889). In dieser Abhandlung theilen die Verfasser mit, dass sie auch beim Fluoren, Naphthalin und Anthracen die Bildung von Kaliumverbindungen constatieren konnten; die hierüber in Aussicht gestellten eingehenderen Mittheilungen sind aber nicht erfolgt.

² Berl. Ber., 10. 2022 (1877) und Monatshefte für Chemie, 1, 221 (1880).

kohlentheer kurz darauf Fittig und Gebhard¹ berichtet haben, welche Forscher ihn unter dem Namen Fluoranthen beschrieben haben; es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass dem Kohlenwasserstoffe nachstehende Structurformel zukomme:



Da ich von meinen früheren Arbeiten noch eine kleine Quantität eines Gemisches der Pikrinsäureverbindungen von Pyren und Idryl besaß, glaubte ich die zeitraubende Arbeit der Reindarstellung des seltenen Kohlenwasserstoffs nicht scheuen zu sollen, um der Frage näher treten zu können.

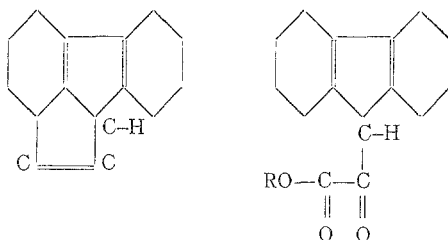
Bei den Versuchen, welche ich anstellte, um einerseits Oxalester, andererseits Benzaldehyd mit Idryl zu condensieren, wobei nach den Vorschriften verfahren wurde, welche sich Thiele, beziehungsweise W. Wislicenus für die analoge Behandlung des Indens und Fluorens bewährt hatten, konnte eine Einwirkung absolut nicht erzielt werden. In der Kälte blieben die Lösungen selbst nach langem Stehen ganz unverändert; wurde am Wasserbade erwärmt, so färbten sie sich wohl roth, doch konnte ein Condensationsproduct in keinem Falle isoliert werden, und es war ein leichtes den Kohlenwasserstoff nahezu quantitativ zurückzugewinnen.

Die Ursache, aus welcher die Reaction ausbleibt, dürfte jedenfalls sterischer Natur sein; dafür spricht vor allem, dass sich der Wasserstoff im Methin des Indenoxalesters, wie Thiele² fand, und im Fluorenoxalester, nach W. Wislicenus³ Beobachtungen, noch reactionsfähig zeigt, indem Acyle und Alkyle eingeführt werden können. Vergleicht man die Structurformel des Idryls mit jener des Fluorenoxalesters, so fällt deren Ähnlichkeit sofort auf:

¹ Berl. Ber., 10, 2141 (1877).

² Berl. Ber., 33, 3395 (1900).

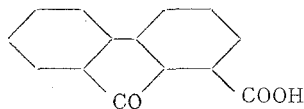
³ Berl. Ber., 34, 759 (1902).



Während aber im Idryl die an den Fünfering des Fluorens gebundene Seitenkette dadurch, dass sie mit dem benachbarten Benzolkerne cyclisch verbunden ist, keinerlei freie Beweglichkeit hat, besitzt die entsprechende Seitenkette des Fluorenoxal-esters eine solche. Durch Ablenkung der Seitenkette dürfte in letzterem Platz geschaffen werden für den Eintritt weiterer Substituenten, während infolge der Fixation derselben im Idryl eine solche Ablenkung nicht möglich ist.

Ich habe den für vorstehend besprochene Versuche dargestellten Kohlenwasserstoff benützt, um die Kenntnis der aus ihm von Fittig und Gebhard,¹ sowie von Fittig und Liepmann² durch Oxydation erhaltenen

Fluorenonmethylsäure (1).



zu ergänzen. Die Säure wurde genau nach der Vorschrift der genannten Autoren dargestellt und zeigte in reinem Zustande den von diesen angegebenen Schmelzpunkt von 191 bis 192°.

Chlorid. Zur Bereitung desselben habe ich mich des Verfahrens bedient, dessen Vorzüge durch die Arbeiten H. Meyer's schon zur Genüge bekannt geworden sind, nämlich der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Säure. Das Chlorid entsteht glatt, wenn man die Säure mit dem Reagens so lange im Sieden

¹ Annalen, 193, 142 (1878).

² Annalen, 200, 1 (1879).

erhält, bis sie sich gelöst hat. Der Überschuss von Thionylchlorid wurde mit der Wasserluftpumpe abgesaugt; es bleibt ein hellgelber krystallinischer Krystallkuchen zurück, der in heißem Benzol mit hellbrauner Farbe leicht in Lösung geht und sich beim Erkalten in aus kleinen hellgelben Nadelchen bestehenden Drusen abscheidet; die Krystalle wurden mit Petroleumäther gewaschen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 140° .

Zur Analyse wurde das Chlorid mit verdünnter Lauge versetzt, mit Salpetersäure angesäuert, die abgeschiedene Fluorenoncarbonsäure abfiltriert und nach erfolgter Neutralisation mit Silberlösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.01668 \text{ g}$) titriert. Verbrauch an Silberlösung für 0.6859 g Substanz 27.8 cm^3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$
Cl	14.62	14.10

Äthylester. Das Chlorid wurde in absolutem Alkohol gelöst, gelinde erwärmt, dann Bariumcarbonat zur Neutralisation eingetragen und die Flüssigkeit im Vacuum eingedunstet. Aus verdünntem Weingeist schießt der Ester in langen, gelben, blättrigen Nadeln an, die bei 75 bis 76° schmelzen.

0.5233 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0.4857 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$
OC_2H_5	18.11	17.85

Amid.¹ Das Chlorid wird in concentrirtes wässriges Ammoniak eingetragen; das hellgelbe Pulver färbt sich dabei

¹ In Beilstein's Handbuch, II, 1718 sind der Fluorenonmethylsäure (1) eine ganze Reihe von Derivaten zugesprochen, welche sich von der Fluorenonmethylsäure (5) ableiten; so das Amid, Nitril, Oxim und dessen Acetylderivat. Dieselben finden sich dann, bis auf das Nitril, an richtiger Stelle nochmals aufgeführt, doch ist für das Oxim an erster Stelle der von Wegerhoff (Annalen, 252, 29) ermittelte Schmelzpunkt 272° , an zweiter Stelle der von Gräbe und Aubin (Annalen, 247, 281) 263° beobachtete angegeben.

etwas dunkler, und geringe Erwärmung ist wahrnehmbar. Nach mehrtägigem Stehen wird filtriert und aus kochendem Alkohol, der die Substanz ziemlich schwer aufnimmt, umkrystallisiert; man erhält sie so in schönen, glänzenden, citronengelben Nadelchen, die bei 229 bis 230° schmelzen.

0·2083 g Substanz lieferten bei $t = 20^\circ$ und $B = 736\cdot7$ mm
11·8 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₉ NO ₂
N	6·27	6·28

Oxim. Dasselbe wird erhalten, wenn man die freie Säure oder auch das Natriumsalz der Fluorenonmethylsäure in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat erwärmt. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, stellt es kleine, unter dem Mikroskope schön ausgebildet erscheinende Prismen dar, die kaum gelblich gefärbt sind und bei 230° unter stürmischer Zersetzung schmelzen.

Die Substanz löst sich in der Kälte schon sehr leicht in verdünnten Alkalien, in Ammoniak und Carbonaten; sie ist daher eine Säure und bildet nicht wie die *o*-Benzoylbenzoesäure und andere Ketocarbonsäuren, z. B. die im hiesigen Laboratorium untersuchte β -Benzoylpicolinsäure, γ -Benzoylnicotinsäure, β -Toluylpicolinsäure, β -Benzoylpicolinparacarbon-säure, ein Oximanhydrid.

Diese Ringschließung durch Wasserabspaltung aus Carboxyl und Isonitrogruppe findet jedenfalls ein Hindernis durch die Diphenylbindung.

0·2909 g Substanz lieferten bei $t = 16^\circ$ und $B = 746\cdot3$ mm
15 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₉ NO ₃
N	5·89	5·85

Wird das Oxim aus der Lösung in Ammoniak durch Säurezusatz abgeschieden, so fällt es als voluminöser und gelatinöser, einer Kieselsäuregallerte ähnlicher Niederschlag aus; auch die alkoholische Lösung geseht beim Verdünnen mit Wasser zu einer Gallerte. Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalses als Gallerte aus.

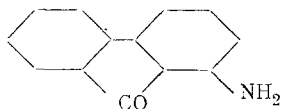
Phenylhydrazon. Dasselbe entsteht sofort, wenn man zur alkoholischen warmen Lösung der Fluorenonmethylsäure (1) eine alkoholische Phenylhydrazinlösung hinzufügt; da die Säure in Alkohol schwer löslich ist, genügt es, sie in fein zerriebenem Zustande darin zu suspendieren und kurze Zeit zu kochen; es bildet sich sofort ein hellcitronengelber, aus kleinen, glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag des Hydrazons, denn auch hier bildet sich, wie bei dem Oxim und wohl aus derselben Ursache kein Anhydrid (Lactazam), denn die Substanz ist in Carbonaten selbst in der Kälte löslich und wird auf Säurezusatz wieder ausgeschieden. Sie verändert sich auch nicht bei längerem Kochen mit Eisessig, in dem sie, wie in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton sehr schwer löslich ist. Das Hydrazon schmilzt bei 230 bis 232° unter stürmischer Gasentwicklung.

0·4239 g Substanz gaben bei $t=23^{\circ}$ und $B=750\text{ mm}$ $33\cdot5\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
N.....	8·8	8·9

1-Aminofluorenon.



5 g Fluorenonmethylsäureamid (1) wurden mit einer Bromlauge, welche bereitet war durch Auflösung von 7·5 g Kaliumhydroxyd in 100 cm^3 Wasser und Zusatz von 3·5 g Brom, übergossen; die Substanz löst sich zum größeren Theile auf, sie verändert zuvor ihre Beschaffenheit, indem sie gelatinös

wird. Nach dreistündigem Stehen wurde die Masse am Wasserbade erhitzt, wodurch die reichliche Ausscheidung einer gelben krystallinischen Substanz bewirkt wurde. Nachdem eine Probe des Filtrates beim Ansäuern keine Bromausscheidung zeigte, wurde filtriert und gewaschen. Der krystallinische gelbe Niederschlag schien zwar selbst unter dem Mikroskope homogen, aber sein Verhalten beim Erhitzen in der Capillare lehrte, dass er es keineswegs war. Er wurde mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Wärme extrahiert.¹ Aus der filtrierten erkaltenden Lösung schieden sich kleine, zu Drusen angeordnete, hellgelbe Nadelchen des Chlorhydrates aus; aus diesem wurde durch wässriges Ammoniak die freie Base abgeschieden, welche, aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in schönen, langen, dunkelcitronengelben Nadeln anschießt.

Die Base schmilzt in vollkommen reinem Zustande bei 110°;² sie ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; auch Wasser nimmt beim Kochen sehr merkliche Mengen davon auf; alle Lösungen derselben sind intensiv gelb gefärbt. Die Substanz ist nahezu ohne Zersetzung destillierbar. Von der Analyse der freien Base konnte abgesehen werden, da Chlorhydrat und Chloroplatinat die richtigen Zahlen ergeben hatten.

Chlorhydrat. Das Salz ist viel heller gefärbt als die freie Base; es wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, was sich

¹ Das bei der Reaction entstehende Nebenproduct wurde nicht untersucht. Es dürfte jenem analog sein, welches beim Hofmann'schen Abbau des isomeren Fluorenonmethylsäureamids (4) nach den Beobachtungen von Gräbe und Schestakow (*Annalen*, 184, 314 [1894]) gebildet wird.

² Vor einigen Jahren hat Herr Freund (*Monatshefte für Chemie*, 77, 395 [1896]) im hiesigen Laboratorium gelegentlich der Darstellung von *o*-Nitrodiphenylmethan aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid bei einer allzu stürmisch verlaufenden Operation die Bildung eines Nebenproductes in geringer Menge beobachtet — einer gelb gefärbten Base, deren Schmelzpunkt bei 169° lag. Die Analyse stimmte scharf für die Formel $C_{13}H_9NO$, und es wurde damals zunächst die Ansicht ausgesprochen, es sei nicht unwahrscheinlich, diese Base könnte das damals noch unbekannte 1-Aminofluorenon sein. Es kann nun mit Sicherheit ausgesprochen werden, dass dies nicht der Fall ist, wofür auch schon einzelne Beobachtungen Freund's sprachen.

an der Farbenveränderung schon erkennen lässt; auch Alkohol zersetzt das Salz.

0·4330 g Substanz gaben 0·2665 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NO \cdot HCl$
HCl	15·64	15·75

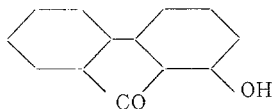
Chloroplatinat. Wenn man der heißen Lösung des Chlorhydrates in Salzsäure Platinchlorwasserstoffsäure zusetzt, so fällt das Chloroplatinat beim Erkalten in schönen, dunkler gelb gefärbten Nadeln aus, als es jene des Chlorhydrates sind.

0·1959 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0·0474 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{10}NO)_2PtCl_6$
Pt	24·20	24·36

1-Oxyfluorenon.



Diese Verbindung, welche schon von Staedel¹ aus symmetrischem Di-*o*-Amidobenzophenon durch Diazotieren und Zersetzung des Diazosalzes durch kochendes Wasser erhalten worden ist, entsteht in quantitativer Ausbeute aus 1-Aminofluorenon, wenn man genau nach der Vorschrift, welche Gräbe und Schestakow² für die Darstellung des 4-Oxyfluorenons aus der entsprechenden Aminoverbindung empfohlen haben, diazotiert.

Das gereinigte Product entspricht genau dem Staedel'schen Körper. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°; die schönen, intensiv

¹ Berl. Ber., 28, 111 (1893).

² L. c. 315.

gelb gefärbten Nadeln des Oxyketons lösen sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit weinrother Farbe und fallen auf Wasserzusatz wieder aus. Mit Kalilauge übergossen färben sich die Krystalle orangeroth, lösen sich beim Erwärmen auf und fallen beim Erkalten in den glitzernden rothgelben Blättchen der Kaliumverbindung aus, die beim Verschmelzen mit Kalihydrat bis zur Entfärbung der Schmelze Phenylsalicylsäure liefert (Schmelzpunkt 159° , Eisenreaction). Aus verdünnten alkalischen Lösungen des Oxyketons wird es durch Kohlendioxyd ausgefällt.
