

Über Condensation von Fluoren mit Benzoylchlorid

von

Dr. **Max Fortner.**

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

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

Die Condensation¹ von Diphensäureanhydrid mit Benzol unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid liefert nach im hiesigen Laboratorium vor kurzem durch R. Goetz ausgeführten Versuchen eine Säure, die Diphenylenketoncarbon-säure-5² und ein Keton, Benzoyl-5-Fluorenon. Isomere des letzteren, die den Benzoylrest in einer der drei noch übrig bleibenden Stellungen im Fluorennonringe enthalten, sind bisher noch nicht dargestellt worden.

Über Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es versucht, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylchlorid und Fluoren ein Benzoylfluoren darzustellen, das bei der Oxydation ein Benzoylfluorenon liefern musste, von welchem erwartet werden durfte, dass das Benzoyl nach vielfachen Erfahrungen in Parastellung entweder zur Diphenylbindung oder zur CO-Gruppe stehen werde, daher 3- oder 4-Benzoylfluorenon sein werde.

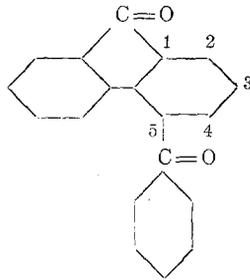
¹ Monatshefte für Chemie, XIII, 27 (1902).

² Berl. Ber., 20, 845.

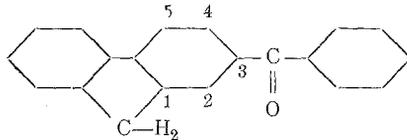
3- oder 4-Benzoylfuoren.

Ich ließ Benzoylchlorid und Fluoren nach Friedel-Crafts miteinander reagieren. Es wurden die molecularen Mengen beider Stoffe in der ungefähr fünffachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die Lösung in eine Suspension der berechneten Menge von feingepulvertem Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff langsam eingetragen. Die Reaction geht theilweise ziemlich stürmisch unter starker Entwicklung von Salzsäuregas vor sich. Nachdem im Verlaufe von beiläufig einer Stunde die ganze Menge der Lösung eingetragen war (ich arbeitete mit Portionen von 20 g Fluoren), wurde zu dem Reactionsgemisch so lange Aluminiumchlorid zugesetzt, als noch eine Reaction zu beobachten war, das ganze am Wasserbade kurze Zeit erhitzt und sodann erkalten gelassen. Die Zersetzung ist am besten durch eingeworfene Eisstückchen auszuführen, bei gleichzeitiger äußerer Kühlung. Es ist in diesem Falle, gegenüber der Anwendung von bloßem Wasser, die Ausbeute recht gut (bis 75% der berechneten) und die Bildung der sonst oft in ziemlicher Menge auftretenden harzigen Producte gering. Das Aluminiumhydroxyd wird nun durch concentrirte Salzsäure in Lösung gebracht, vom Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter getrennt und ein Theil des letzteren, der zuvor mit Wasser gewaschen wurde, abdestilliert. Die hiebei sich abscheidende gelbe Krystallmasse ist von Schmierem noch stark durchsetzt und am besten durch Abpressen auf der Thonplatte davon zu reinigen. Nach zweimaligen Umkrystallisieren aus nur durch wenig Wasser verdünntem Alkohol, dem zum Entfärben etwas Thierkohle zugesetzt war, wurde der Körper in weißen kaum einen Stich ins Gelbliche besitzenden, glänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 124 bis 126. Die Analyse, sowie die Bildung eines Hydrazons und Oxims, sprechen für einen Körper der erwarteten Zusammensetzung.

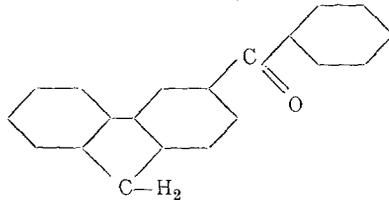
Das durch Condensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol entstandene Keton enthält den Benzoylrest in Orthostellung zur wechselseitigen Bindung der beiden Benzolkerne des Fluorenringes.



Für den vorliegenden Körper kommt eine der beiden nachstehenden Formeln in Betracht:



beziehungsweise



0·1563 g gaben 0·5072 g Kohlendioxyd und 0·0714 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₂₀H₁₄O</u>	<u>Gefunden</u>
C.....	88·89	88·6
H.....	5·18	5·1

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig mäßig leicht löslich, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt er eine intensive Gelbfärbung, die beim Verdünnen mit Wasser unter theilweiser Abscheidung der gelösten Substanz wieder verschwindet.

Das Oxim wurde durch dreistündiges Kochen am Rückflusskühler in alkoholischer Lösung mit dem etwa dreifachen Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin gewonnen. Während

des Kochens färbt sich die anfangs schwach gelbliche Lösung rosaroth. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes, welches in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, ab; der übrige, noch in Lösung befindliche Theil wird durch Eintragen in Wasser ausgefällt, die beiden Mengen vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle sind winzig kleine Nadelchen, schwach rosaroth gefärbt und beginnen bei 199° zu sintern, bei 205° sind sie geschmolzen.

0·3134 g gaben 13·7 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 20° und 742 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO$	Gefunden
N	4·91	4·9

Phenylhydrazon. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylfluoren war unter den gleichen Bedingungen wie beim Oxim, d. h. durch mehrstündiges Kochen in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Phenylhydrazin kein Einwirkungsproduct zu erhalten. Dasselbe gelingt jedoch, wenn man das Keton in Phenylhydrazin auflöst und einige Zeit ($\frac{1}{4}$ Stunde) auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Alkohol gegossen, mit der genügenden Menge Eisessig versetzt und unter Umrühren in Wasser eingetragen. Der Körper fällt in gelben Flocken aus, die abfiltriert, mit Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Gelbliche verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkte 156°. In Alkohol sind sie ziemlich leicht löslich.

0·2473 g gaben 17·5 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 17° und 742 mm Barometerstand.

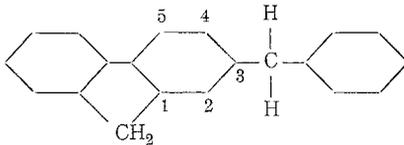
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$	Gefunden
N	7·78	7·96

Wie aus dem eben Beschriebenen ersichtlich ist, erweist sich die Ketongruppe als ziemlich widerstandsfähig gegen die Aufnahme des Oxim- und namentlich des Phenylhydrazinrestes.

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief rothbrauner Farbe in der Kälte auf; Zusatz einer Spur Eisenchlorid färbt die Lösung tief smaragdgrün.

3- oder 4-Benzylfluoren.



Die Reduction des Benzoylfluorens wurde mittels Zinkstaubdestillation ausgeführt. Im Bajonnetrohr, mit ungefähr dem Zehnfachen seines Gewichtes an Zinkstaub gemischt, gieng im Wasserstoffstrome bei fast bis zur Rothglut gesteigerter Temperatur ein roth gefärbtes Destillat über, welches rasch erstarrte. In Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt, erhielt ich nach zweimaligem Umkrystallisieren weiße glitzernde Blättchen, welche den Schmelzpunkt 104 bis 106° zeigten. Die Analyse stimmte auf einen sauerstofffreien Körper.

0·1494 g gaben 0·5125 g Kohlendioxyd und 0·083 g Wasser.

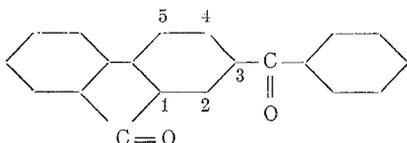
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}$	Gefunden
C	93·75	93·7
H	6·25	6·17

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt der Kohlenwasserstoff zunächst keine Farbenreaction; allmählich tritt jedoch eine schwache Rosafärbung ein, die beim längeren Stehen sich bis in Rothviolett vertieft. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem von Goldschmiedt¹ gefundenen, wie ich mich durch Darstellung nach der von dem genannten Autor angegebenen Methode überzeugt habe (Erhitzen der molecularen Mengen Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub).

¹ Monatshefte für Chemie, 2, 443 (1881).

3- oder 4-Benzoylfluorenon.



Zur Oxydation des Benzoylfluorens wurde Natriumbichromat verwendet. Wiederholte Versuche lehrten, dass am besten der doppelte Überschuss an Chromat anzuwenden ist. Das Monoketon wurde in der hinreichenden Menge Eisessig gelöst und durch 3 bis 4 Stunden unter allmählichem Eintragen einer Lösung von Natriumbichromat in Eisessig am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Lösung wird unter Umrühren in Wasser eingetragen, wobei der Körper in gelben voluminösen Flocken ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 175 bis 177°.

0·1594 g gaben 0·492 g Kohlendioxyd und 0·076 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$	Gefunden
C.....	84·51	84·1
H.....	4·22	4·5

Erwähnen möchte ich noch die äußerst schwierige Verbrennbarkeit. Verbrennen der Substanz für sich im Schiffchen ergab stets zu niedrige Kohlenstoffzahlen. Erst durch Mischen mit Kupferoxyd konnte die Substanz vollständig verbrannt werden. Sie ist schwer löslich in Alkohol (1 g erst in ungefähr 150 *cm*³), leichter in Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie eine intensive Rothgelbfärbung.

Dioxim. Entsprechend der Oximierung des Benzoylfluorens vollzog sich die Reaction durch etwa dreistündiges Kochen in alkoholischer Lösung mit dem vierfachen Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin. Die Krystalle sind winzig kleine Nadelchen von gelber Farbe und schmelzen bei 228 bis 230° unter Zersetzung. In Alkohol mäßig leicht löslich.

0·144 g gaben 11·2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 19° und 740 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N	8·91	8·83

Monoxim. Es genügt etwa viertelstündiges Kochen mit der genau einer Ketongruppe entsprechenden Menge von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, um die Reaction zu beenden. Das Oxim krystallisiert in Blättchen von hellgelber Farbe, die bei 185° zu sintern beginnen und bei 199° geschmolzen sind. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

0·126 g gaben 5·1 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 21° und 750 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_2$	Gefunden
N	4·6	4·6

Diphenylhydrazon. Das Diketon wurde in Phenylhydrazin gelöst und durch circa 20 Minuten am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten in der üblichen Weise mit Essigsäure behandelt, fiel beim Eintragen in Wasser ein kräftig gelb gefärbter Körper in Flocken aus. Da derselbe in siedendem Äthylalkohol bereits theilweise schmilzt, wurde aus Methylalkohol, in welchem er ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt, umkrystallisiert. Es wurden gelbe flockige Krystalle vom Schmelzpunkte 83° erhalten (die Zersetzung beginnt wenige Grade über dem Schmelzpunkte), die sich an der Luft und besonders rasch beim Stehen im Lösungsmittel verfärben. Die Stickstoffbestimmung zeigt den Eintritt von zwei Phenylhydrazinresten an.

0·122 g gaben 13·2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 22° und 750 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_4$	Gefunden
N.....	12·07	12·13

In Schwefelsäure löst sich das Dihydrizon mit tief weinrother Farbe auf, die auf Zusatz von Eisenchlorid ins Braune übergeht.

Monophenylhydrizon. Da die eine der beiden Ketongruppen, und zwar die des Benzoylrestes durch bloßes Kochen in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin nicht reagiert, konnte mit einem Überschusse von Phenylhydrazin gearbeitet werden; es resultierte thatsächlich ein Phenylhydrizon, das nur mit einem Molecül reagiert hatte. Aus 96procentigem Alkohol, in dem es sich äußerst schwer löst, liefert es tiefcitronengelbe, glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 183° schmelzen.

0·1517 g gaben 10·7 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 20° und 735 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{18}ON_2$	Gefunden
N.....	7·49	7·78
