

Über 2-Benzoylfluoren¹ und über Reten

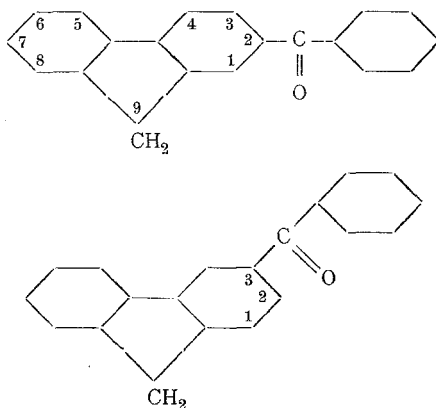
von

Dr. Max Fortner.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

Vor kurzem habe ich durch Kondensation von Fluoren mit Benzoylchlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid² einen Körper dargestellt, der, wie zu erwarten war, die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O$ besitzt und dem mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäß bei solchen Kondensationen bevorzugte Parastellung eine der beiden Strukturformeln

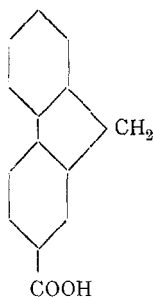


zugeschrieben worden ist.

¹ Ich habe in meiner früheren Abhandlung über das Benzoylfluoren die Zählung irrthümlicherweise mit dem der Methylengruppe benachbarten Kohlenstoffatom begonnen. Der Irrtum kam dadurch zustande, daß Beilstein die von Gräbe aus Diphensäure dargestellte, nach der neuen Nomenklatur als Fluorennon-carbonsäure (4) zu bezeichnende Säure mit der Ziffer (5) versieht.

² Monatshefte für Chemie, 23, 921 (1902).

Ich habe mich nun bemüht, zwischen diesen beiden in Betracht kommenden Formeln die Entscheidung zu treffen und bin hiebei von folgender Überlegung ausgegangen. Für das von Straßburger¹ dargestellte Mononitrofluoren ist durch die Untersuchung des genannten Forschers, ferner durch G. Schultz² und Anschütz³ die Parastellung der Nitrogruppe zur Diphenylbindung vollkommen sichergestellt. Dieses Nitrofluoren sollte amidiert und nach Sandmeyer in Cyanfluoren umgewandelt werden, das bei der Verseifung eine Säure von der Struktur



liefern mußte, die in üblicher Weise als Fluorencarbonsäure (2) bezeichnet wird. Das Chlorid dieser Säure mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensiert, muß dann ein Benzoylfuoren liefern, das mit dem von mir früher beschriebenen identisch oder von demselben sich unterscheiden mußte. Im ersten Falle wäre die Struktur meines Benzoylfuorens direkt erwiesen, im zweiten mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt. Bei der Durchführung des dem eben skizzierten Gedankengange entsprechenden Prozesse gelangte ich in der Tat zu einem mit dem früher beschriebenen Benzoylfuoren durchaus in allen Eigenschaften übereinstimmenden Körper, was auch noch durch Vergleichung der Hydrazone aus dem auf beiden Wegen dargestellten Präparate kontrolliert worden ist. Auch die Oxydation des Benzoylfuorens aus Nitrofluoren lieferte dasselbe Benzoylfuorenon, wie jenes aus Benzoylchlorid und Fluoren gewonnene.

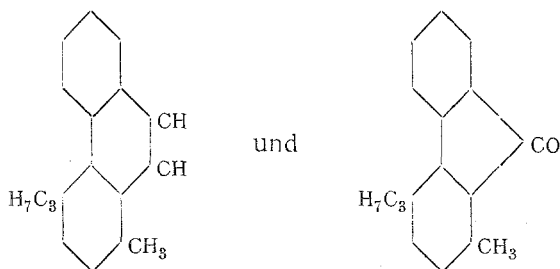
¹ Berl. Ber., 16, 2347 (1883); Berl. Ber., 17, 107 (1884); Barbier, Ann. Chim. Phys., V, 7, 497.

² Annalen, 203, 99 (1880)

³ Berl. Ber., IX, 1404.

Vor etwa drei Monaten haben Goldschmiedt und Lipschitz¹ eine durch Kondensation von Phtalsäure mit Fluoren vermittels Aluminiumchlorid gewonnene Fluorenoylbenzoësäure beschrieben, die bei der Destillation mit Zinkstaub dasselbe Benzylfluoren geliefert hat, wie das von Goldschmiedt² aus Fluoren, Zinkstaub und Benzylchlorid dargestellte und das von mir beschriebene Benzoylfluoren. Durch die Stellungsermittlung des letzteren ist daher auch die Struktur der von den genannten Autoren dargestellten Körper sicher gestellt.

Die Fluorencarbonsäure (2) hat aber abgesehen davon noch ein weiteres Interesse. Sie liefert nämlich bei der Oxydation eine Fluorenoncarbonsäure, von der ich durch direkten Vergleich zeigen konnte, daß sie identisch ist mit jener, welche Bamberger und Hooker³ bei ihren schönen Untersuchungen über das Reten aus diesem Kohlenwasserstoff erhalten haben. Die genannten Forscher haben bekanntlich in einwandfreier Weise dargetan, daß das Reten Methylisopropylphenanthren ist. Bezüglich der Stellung der Seitenketten ist nichts ermittelt worden. Indem sie für das Reten beziehungsweise Retenketon die Formeln



schreiben, sagen sie in einer Fußnote⁴: »Daß die Methyl- und die Isopropylgruppe in einem Benzolkern, und zwar in Parastellung sich befinden, ist nicht bewiesen, wegen der Häufigkeit dieser Kombination aber wahrscheinlich.«

¹ Berl. Ber., 36, 4034 (1903).

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

³ Annalen, 229, 158 (1885).

⁴ Annalen, 229, 114 (1885).

Trotzdem sind vielfach obige Formeln als feststehende akzeptiert worden, so auch in Beilsteins Handbuch.

Durch die Identifizierung der Fluorenoncarbonsäure aus Reten mit jener aus 2-Nitrofluoren ist aber der Beweis erbracht, daß eine der Seitenketten des Retens in Parastellung zur Diphenylbindung im Phenanthrenkern steht, daß daher Methyl und Isopropyl nicht, wie angenommen worden ist, in Parastellung zueinander sein können.

Daß die von Bamberger und Hooker als wahrscheinlich bezeichnete Strukturformel des Retens nicht richtig sein könne, konnte man schon behaupten, seitdem Gräbe und Aubin¹ die Fluorenoncarbonsäure (4) dargestellt haben, da ja die Bamberger-Hooker'sche Säure entweder mit dieser oder der Fluorenoncarbonsäure (1) aus Fluoranthen² (Idryl) identisch hätte sein müssen. Mit Rücksicht auf diesen Umstand ist sie wohl auch von Roscoe³ und einigen weiteren Autoren als *p*-Diphenylenketoncarbonsäure, die Parastellung also entweder auf die Diphenylbindung oder die Ketogruppe bezogen, bezeichnet worden. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, die Stellung der zweiten Seitenkette des Retens zu studieren, was auch wegen der Beziehung des Retens zu den Harzen, insbesondere der Abietinsäure von Interesse ist.

2-Cyanfluoren.

Fluoren wurde nach den Angaben Diehls⁴ zu 2-Nitrofluoren nitriert und mit Zinkstaub und Chlorcalcium in alkoholischer Lösung zu 2-Aminofluoren reduziert. Das ebenfalls nach Angaben Diehls dargestellte, sehr beständige Fluoren-

¹ Berl. Ber., 20, 845 (1887); Annalen, 247, 257 (1888); Götz, Monatshefte für Chemie, 23, 27 (1902).

² Fittig und Gebhard, Annalen, 193, 149 (1878); Fittig und Liepmann, Annalen, 200, 6 (1880); Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, 23, 886 (1902).

³ Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Band V, p. 394.

⁴ Berl. Ber., 34, 1758 (1901).

2-diazoniumchlorid wurde nun behufs Ersatz der Diazogruppe gegen Cyan nach Sandmeyers Methode weiter behandelt. Es werden hiebei bessere Ausbeuten an Cyanfluoren erzielt, wenn man in kleineren Portionen arbeitet. Die Diazotierung von 2-Aminofluoren verläuft nahezu quantitativ und es empfiehlt sich daher, 10 g Aminofluoren zu diazotieren und die so erhaltene Diazolösung, aus der sich beim Abkühlen das Diazoniumchlorid abscheidet, gleich weiter zu verwenden, indem man sie in eine klare Lösung von 22 g CuSO_4 , 24 g KCN in 150 cm^3 Wasser, welche bis auf Siedetemperatur gebracht ist, unter kräftigem Schütteln langsam (etwa im Verlaufe einer halben Stunde) einträgt. Bei jedesmaligem Eintragen entsteht ein hellbraun gefärbter voluminöser Niederschlag, der die Kupferdoppelverbindung repräsentiert und sich erst bei kräftigem Umschütteln unter stürmischer Stickstoffentwicklung in ein dunkelgefärbtes Öl zersetzt, das durch die Gasentwicklung an der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit gehalten wird. (Es ist am besten auf dem Drahtnetz über freier Flamme zu erhitzen, da Wasserbadtemperatur bei Anwendung größerer Mengen nicht hinreicht.) Die Kupferdoppelverbindung ist sehr beständig und zersetzt sich erst bei einer oberhalb 95° liegenden Temperatur. Nachdem alles eingetragen ist, wird noch kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen erstarrt das Öl zu einem festen Kuchen. Derselbe wird pulverisiert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten meistens zunächst ein dunkelrot gefärbtes Öl ab, das erst nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Äthermengen zu einem Konglomerat von kleinen rotgefärbten Nadelchen erstarrt. Aus Äther-Alkohol werden diese rein und schwach gelb gefärbt vom Schmelzpunkt 88° erhalten. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf Cyanfluoren.

0·2123 g Substanz gaben 13·9 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 18° und 738 mm Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}$	Gefunden
N	7·33	7·35

Fluorenmethylsäure (2).

Nach mehrfach variierten Versuchen wurde für die Verseifung des 2-Cyanfluorens folgendes Verfahren eingeschlagen, das die besten Ausbeuten lieferte. 5 g Cyanfluoren werden mit zirka 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) in einem Druckfläschchen von etwa 200 cm^3 Rauminhalt übergossen und durch etwa 6 Stunden auf einer zwischen 140 bis 150° liegenden Temperatur gehalten. Im Verlaufe des Erhitzens setzt sich im oberen Teil des Kolbens eine reichliche Schicht von Chlorammoniumkrystallen an, während der Kolbeninhalt sich klärt. Nach dem Erkalten wird die Masse, die hiebei zu einem dicken Brei erstarrt ist, mit Wasser verdünnt, mit fester Soda die Säure neutralisiert, einige Minuten gut durchgeschüttelt und sodann vom ungelöst gebliebenen abfiltriert. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure in weißen voluminösen Flocken ab. Dieselben sind in kochendem Alkohol schwer löslich, leichter in kochendem Eisessig, aus dem sie sich beim Erkalten in winzigen Nadelchen abscheiden. Oberhalb 260° beginnen sie unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren. Das Sublimat besteht aus strahlig angeordneten, feinen weißen Nadeln. Die Säure löst sich leicht in Ammoniak, Soda und Lauge und wird daraus durch Säuren wiedergefällt. Eine Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge gab folgenden Wert:

0.2786 g Säure, in Alkohol suspendiert, verbrauchten 13.2 cm^3
 $\frac{1}{10}$ normaler KOH gegen 13.27 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler KOH des berechneten Wertes.

Man kann auch das nach der Sandmeyer'schen Reaktion erhaltene unreine Produkt (das zu einem festen Kuchen erstarrte Öl) direkt zur Verseifung verwenden. In diesem Falle ist es jedoch nötig, nach beendigter Verseifung den Kolbeninhalt mehreremale mit Sodalösung gut durchzuschütteln, da der Rückstand die Fluorencarbonsäure hartnäckig festhält. Erwärmen mit Sodalösung ist zu vermeiden, denn die gelöste Säure ist in solchem Falle stets gefärbt und die Färbung schwierig zu entfernen.

Das Silbersalz $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{.COOAg}$ fällt aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als weißer flockiger, außer-

ordentlich lichtbeständiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser nur in sehr geringer Menge löst.

0·2315 g Substanz gaben 0·0786 g Ag.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2$ Ag	
Ag 34·07	33·95

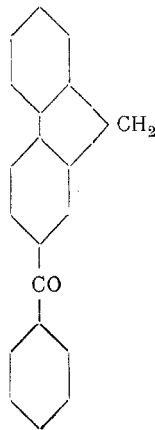
Der Methylester $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{COOCH}_3$ wird erhalten, indem man die Säure mittels Thionylchlorid in das Chlorid überführt, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum absaugt und den Rückstand mit Methylalkohol übergießt. Aus Methylalkohol krystallisiert derselbe in feinen weißen Nadelchen vom Schmelzpunkt 120° . Die Methoxylbestimmung lieferte für 0·2534 g Substanz 0·263 g Jodsilber.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$	
OCH_3 13·84	13·73

2-Benzoylfluoren.

Das mittels Thionylchlorid dargestellte Chlorid der Fluorencarbonsäure (2) wurde in trockenem Benzol gelöst und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Sodann wird allmählich die dem Säurechlorid entsprechende Menge von Aluminiumchlorid eingetragen. Die ursprünglich nur schwach gefärbte Lösung färbt sich hierbei dunkelrot, indem reichlich Chlorwasserstoff sich entwickelt. Nachdem alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird noch kurze Zeit im Sieden erhalten und sodann erkalten gelassen. Die dunkelbraunrote Masse, die sich am Boden des Kolbens festgesetzt hat, wird nun mit Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd durch Salzsäure in Lösung gebracht und die wässrige Schicht vom Benzol im Scheidetrichter getrennt. Aus dem Benzol kristallisiert beim Verdunsten desselben ein Körper, der im Aussehen, Schmelzpunkt und der Schwefelsäurereaktion vollkommen mit dem aus Benzoylchlorid, Fluoren und Aluminiumchlorid gewonnenen übereinstimmte. Der Schmelzpunkt wurde bei 126° gefunden. Eine Mischung der beiden auf verschiedenen

Wegen erhaltenen Substanzen ergab keine Änderung. Auch das Hydrazon des zuletzt erhaltenen Benzoylfluorens erwies sich als identisch mit dem früher dargestellten. Zur noch genaueren Feststellung der Identität beider Benzoylfluorene wurde mit Natriumpyrochromat in Eisessiglösung in der bereits beschriebenen Weise zum Benzoylfluoren oxidiert. Auch hier konnte die Identität durch den Schmelzpunkt, Schwerlöslichkeit in Alkohol und Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure festgestellt werden. Benzoylfluoren aus Fluoren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ist daher als 2-Benzoylfluoren anzusprechen, entsprechend der folgenden Formel:



Bei der Zinkstaubdestillation des Benzoylfluorens entsteht, wie schon beschrieben¹, Benzylfluoren, welches mit dem von Goldschmiedt² durch Kondensation von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub erhaltenen identifiziert worden ist. Ebenso haben Goldschmiedt und Lipschitz³ die aus Fluoren, Phtalsäure und Aluminiumchlorid gewonnene Fluorenoylbenzoëssäure durch Zinkstaubdestillation in das Benzylfluoren überführt. Somit ist auch der Ort der Bindung der beiden letztgenannten Körper sichergestellt.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 921 (1901).

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

³ Berl. Ber., 36, 4034 (1903).

Diphenylenketoncarbonsäure (2).

2-Fluorencarbonsäure wurde mit der etwa zehnfachen Menge Eisessig und dreifachen Menge Natriumpyrochromat 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der grüngewordenen Lösung hat sich ein Teil des Oxydationsproduktes in feinen gelben Nadelchen ausgeschieden. Es wurde nun das Ganze in Wasser eingegossen, vom Abgeschiedenen abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser rein gelb abfließt. Das so erhaltene Produkt ist schwer in kochendem Alkohol löslich und kristallisiert daraus in feinen, intensiv gelben Nadeln. Dieselben stimmen vollkommen überein mit der von Bamberger beschriebenen Diphenylenketonmonocarbonsäure¹: Schwerlöslichkeit in kochendem Alkohol, Sublimieren zu einem Gewirr feiner gelber Nadeln beim Erhitzen über 275°, Bildung eines Oxims. Bamberger erhielt diese Säure bei der Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber, sowie bei der Destillation der freien Säure in sehr geringer Ausbeute neben vorwiegend Fluorenon. Ich habe mir zum Zwecke der Vergleichung nach Bamberger's Vorschrift aus Reten die Dicarbonsäure dargestellt und deren Silbersalz trocken destilliert, wendete jedoch hiebei Vakuum an. Es zeigte sich, daß in diesem Falle vorwiegend Diphenylenketonmonocarbonsäure entsteht neben geringeren Mengen von Fluorenon. Da man bei Vergleichung der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Fluorenonmonocarbonsäuren auf den so wichtigen Identifizierungsbehelf des Schmelzpunktes infolge Mangels eines solchen verzichten muß, stellte ich die Methylester beider Säuren dar und fand ihren Schmelzpunkt übereinstimmend bei 181°. Eine Mischung beider Ester bewirkte keine Änderung im Schmelzpunkt. Die Säure gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Rosafärbung, die beim Erhitzen in Gelb übergeht.

Methylester der Diphenylenketoncarbonsäure (2) $C_{13}H_7OCOOCH_3$. Die Säure wurde in Thionylchlorid gelöst, das überschüssige Thionylchlorid durch Evakuieren entfernt und der Rückstand mit Methylalkohol übergossen. Die Umsetzung des Chlorides in den Methylester geht mit einer selbst beim Erwärmen kaum wahrnehmbaren Reaktion vor sich. Der Ester

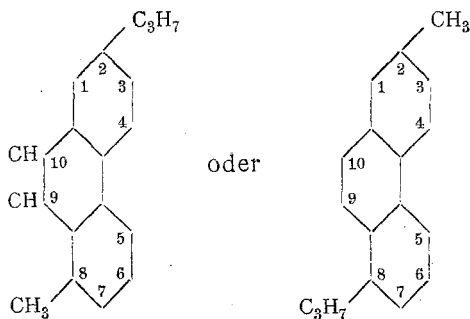
¹ Annalen, 229, 158 (1885).

ist in Methylalkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in glitzernden gelben Nadelchen, die heller gefärbt sind als die Säure und bei 181° schmelzen, nachdem sie bei 177° erweicht sind. Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·1272 g Substanz 0·1257 g Jodsilber, entsprechend der Formel $C_{15}H_{10}O_3$.

	Berechnet	Gefunden
OCH ₃	13·03	12·97

Zur Struktur des Retens.

Trägt man der nunmehr erwiesenen Tatsache Rechnung, daß eine Seitenkette im Reten in *p*-Stellung zur Diphenylbindung des Phenanthrenkernes steht, so ergeben sich bezüglich der zweiten Substitutionsstelle nachstehende Erwägungen: Nach den Versuchen von Bamberger und Hooker ist die Diphenylenketondicarbonsäure aus Reten keine Orthoverbindung, da sie kein Anhydrid bildet, denn sie gibt nicht die Fluoresceinreaktion, hingegen tritt diese Reaktion bei der aus der zweibasischen Ketonsäure in der Kalischmelze entstehenden Diphenyltricarbonsäure ein, ein Befund, aus welchem Bamberger und Hooker für eine Substitutionsstelle eine der Ketogruppe benachbarte abgeleitet haben. Bestätigen sich diese beiden Angaben bezüglich der Anhydridbildung, so wäre es daher ausgeschlossen, daß sich beide Substituenten in demselben Benzolkern befinden und die Struktur des Retens müßte dann einer der beiden nachstehenden Formulierungen entsprechen:



Mit dem Studium dieser Frage bin ich gegenwärtig beschäftigt, weshalb ich das Ersuchen stelle, mir für die nächste Zeit das bezügliche Arbeitsgebiet zu überlassen.