

### 163. Wilhelm Wislicenus und Alfred Fehrle: Zur Darstellung des 9-Benzoyl-fluorens.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Juli 1915.)

9-Benzoyl-fluoren,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ist zuerst von Werner<sup>1)</sup>

und Schüler auf dem Wege der Esterkondensation aus Benzoesäureäthylester und Fluoren mit Hilfe von metallischem Natrium erhalten worden. Fluoren und Natrium wurden dabei in äquivalenten Mengen, der Ester dagegen in bedeutendem Überschuß angewendet. Bei Wiederholungen des Versuches konnten wir die Ausbeute nicht über 7 % der berechneten Menge bringen und Hr. Werner bestätigte uns brieflich, daß auch er keine guten Ausbeuten hatte erzielen können. Benzoesäureester ist übrigens auch in andern Kombinationen keine sehr wirksame »Esterkomponente«. So hat Claisen<sup>2)</sup> mit seinen Schülern aus Benzoesäureester und Essigester bzw. Acetophenon bei Anwendung von Natrium oder Natriumäthylat nur etwa ein Viertel der möglichen Ausbeute an Kondensationsprodukten erhalten. Später ließ sich mit Hilfe von Natriumamid im Falle Benzoesäureester-Acetophenon das Doppelte dieser Menge erreichen.

Die unbefriedigend verlaufende Synthese des 9-Benzoylfluorens schien uns ein geeignetes Beispiel zu sein, um die Mittel zur Verbesserung der Ausbeute kennen zu lernen. Bei den Versuchen wurde immer ein beträchtlicher Überschuß des Esters (das 2- bis 3-fache der auf das Fluoren berechneten Menge) angewendet; die Reaktion wurde ohne Zusatz eines Lösungsmittels zunächst etwa 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und dann 2—3 Stunden durch Erwärmen auf dem Wasserbade durchgeführt. Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse sind wir im wesentlichen den Angaben von Werner gefolgt.

Bei den Esterkondensationen macht man die Erfahrung, daß die Methylester oft geringere Ausbeuten liefern, als die Äthylester, und die Amylester bessere als diese<sup>3)</sup>.

Die Amylester würden deshalb in erster Linie zu empfehlen sein, wenn nicht der abgespaltene Amylalkohol in vielen Fällen die Aufarbeitung stören würde.

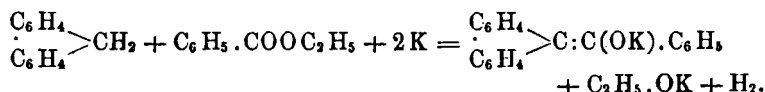
Als wir Benzoesäureamylester im Überschuß und Natrium in berechneter Menge (1 Atom) auf Fluoren einwirken ließen, gelang es, die Ausbeute auf 21 % der Theorie zu steigern.

<sup>1)</sup> B. 39, 1287 [1906].

<sup>2)</sup> B. 20, 653, 656 [1887]; A. 291, 50 ff. [1896]; B. 38, 697 [1905].

<sup>3)</sup> Benzoesäure-phenylester gab kein Benzoylfluoren.

Es wurde dann der Einfluß des kondensierenden Mittels auf die Kombination Benzoesäureäthylester und Fluoren untersucht. Natriumamid war von keinem Vorteil, doch könnte dieses ungünstige Ergebnis immerhin mit dem Zustand zusammenhängen, in welchem wir dieses empfindliche Präparat erhielten und anwendeten. Kalium in der Menge von einem Atom auf ein Molekül Fluoren gab 25 % Ausbeute, erwies sich also als viel wirkungsvoller als Natrium, worauf in letzter Zeit wiederholt aufmerksam gemacht worden ist<sup>1)</sup>. Eine weitere beträchtliche Erhöhung der Ausbeute erhielten wir dann durch Vermehrung der Kaliummenge: 1 1/2 Atome Kalium auf 1 Mol. Fluoren ergaben 50 %, 2 Atome 80 % der möglichen Menge an Benzoylfluoren. Letzteres war das günstigste Resultat, das wir beobachten konnten. Der Grund dafür ist in der Bindung des bei der Synthese austretenden Alkohols als Kaliumäthylat zu suchen<sup>2)</sup>:



Das zur Darstellung des 9-Benzoyl-fluorens ergiebigste Verfahren<sup>3)</sup> ist nach unserer Erfahrung daher das folgende:

Zu 14 g säurefreiem Benzoesäureäthylester wurden 2.4 g blankes, in dünne Scheiben geschnittenes Kalium<sup>4)</sup> und dann 5 g reines Fluoren hinzugegeben. Größere Mengen auf einmal zu verarbeiten, empfiehlt sich nicht. Die Reaktion beginnt mit mäßiger Wärmeentwicklung, das Kalium verschwindet langsam, was man durch zeitweises Umschwenken unterstützt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen erwärmt man einige Stunden auf dem Wasserbade. Während der ganzen Zeit schützt man die Masse vor dem Zutritt von Feuchtigkeit. Das gelatinöse Reaktionsgemisch enthält manchmal noch Spuren von unverändertem Kalium. Man fügt deshalb vor der Aufarbeitung unter Kühlung zunächst eine kleine Menge Alkohol hinzu und erst, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr zu bemerken ist, schüttelt man die Masse mit 70 ccm Eiswasser und dann mit 70 ccm Ligroin (Sdp. 70–100°).

<sup>1)</sup> Vergl. B. 41, 1564 [1911].

<sup>2)</sup> Dies hat für die Synthese des Natracetessigesters auch Claisen schon hervorgehoben (B. 38, 718 [1905]). Für alle etwas schwieriger verlaufenden Esterkondensationen dürfte danach Anwendung von 2 Atomen Kalium günstig sein.

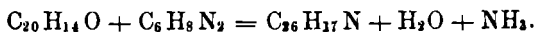
<sup>3)</sup> Stollé (B. 46, 2979 [1913]) hat bei derselben Synthese alkoholfreies Kaliumäthylat als Kondensationsmittel benutzt. Er gibt aber nichts über die Ausbeute an.

<sup>4)</sup> Über die bequemste Vorbereitung des käuflichen Kaliums vergl. B. 46, 3398 Anm. [1913].

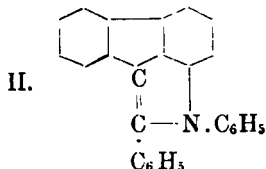
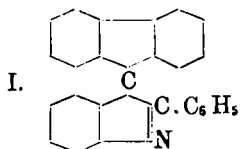
Zu der braungelb gefärbten, wäßrigen Schicht gibt man etwas Essigsäure, bis eben eine bleibende Trübung entsteht und fällt dann das Benzoylfluoren mit Kohlensäure aus. Die Behandlung der Ligröinschicht mit Wasser, wie sie Werner empfiehlt, ist bei diesem Verfahren nicht notwendig. Sie enthält keine nennenswerten Beträge von Benzoylfluoren mehr, sondern nur unverbrauchten Benzoessäureester und etwas Fluoren. Das letztere wird intensiv gelbroth gefärbt wiedergewonnen. Es enthält eine kleine Menge einer gelbroten, aus viel Benzol krystallisierenden Substanz, die auch Stollé (a. a. O.) beobachtet hat und die wir für 1.4-Di-biphenyl-en-butadien halten<sup>1)</sup>.

Das Benzoyl-fluoren (Schmp. 138°) ist als Pulver und in Form der feinen Nadelchen, wie sie beim raschen Krystallisieren der alkoholischen Lösung erscheinen, farblos. Derbere Prismen sehen immer ein wenig gelblich aus, noch deutlicher, aber immer noch schwach gelb, ist die alkoholische Lösung. Fügt man zu dieser Lösung eine Spur Natronlauge, so tritt sofort eine tief dunkelgelbe Färbung ein. Diese Färbungen hängen offenbar mit dem Übergang der farblosen Ketoform in die gelbe, salzbildende Enolform zusammen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Benzoylfluoren mit orangegelber Farbe auf; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit zuerst hellgelb, dann schmutzig-grün, rotviolett und endlich violettschwarz.

Beim Kochen mit Natronlauge tritt Spaltung in Fluoren und benzoesaures Natrium ein. Werner hat (a. a. O.) eine besonders große Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffatoms festgestellt. Demgegenüber ist eine gewisse Reaktionsträgheit der benachbarten Carbonylgruppe bemerkenswert. So gelang es uns nicht, ein Phenylhydrazon zu erhalten. Weder beim direkten Erwärmen eines Gemisches von Benzoylfluoren und Phenylhydrazin, noch auch in benzolischer und alkoholischer Lösung konnten wir eine Reaktion bemerken. Erst in Eisessiglösung wirkt Phenylhydrazin ein. Es kommt dabei aber nicht zur Bildung eines Phenylhydrazons, sondern es tritt außer Wasser auch Ammoniak aus:



Man kann dabei an die Bildung eines »Indolenin«-Ringes (I.) denken; doch sind auch andere Möglichkeiten (z. B. II.) zurzeit nicht auszuschließen.



<sup>1)</sup> B. 48, 617 [1915].

5.4 g Benzoylfluoren<sup>1)</sup> wurden in 15 g Eisessig heiß gelöst und zu dieser Lösung 2.2 g Phenylhydrazin in 15 g Eisessig hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelrotbraun und wurde nach halbstündigem Kochen etwas heller, während sich ein gelbliches Krystallpulver auszuschcheiden begann. Nachdem noch eine Stunde weiter gekocht worden war, wurde der Niederschlag abfiltriert. Unter Hinzunahme der aus der Mutterlauge beim Eindampfen weiter gewonnenen Menge betrug die Ausbeute 4.5 g. In den letzten Mutterlaugen konnte Ammoniumacetat nachgewiesen werden. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig wurden gelbliche, unter dem Mikroskop in Form rechteckiger Platten erscheinende Krystalle vom Schmp. 217–218° erhalten.

0.2048 g Sbst.: 0.6844 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.2392 g Sbst.: 0.7987 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O. — 0.1815 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 723 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 90.9, H 4.9, N 4.1.  
Gef. » 91.1, 91.1, » 5.3, 5.2, » 4.3.

Aus heißem Benzol krystallisieren farblose, in der äußeren Form den ersten ähnliche Blättchen, welche außerhalb der Lösung rasch verwittern, da sie Krystallbenzol enthalten.

1.8820 g Sbst. verloren innerhalb 2 Tagen 0.3597 g Benzol.

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Ber. Benzol 18.5. Gef. Benzol 19.1.

Die Substanz ist in Alkohol schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie ohne besondere Farberscheinung aufgenommen.

Um womöglich das als Zwischenprodukt vermutete Phenylhydrazon des Benzoylfluorens zu erhalten, wurde die heiße Eisessiglösung des Fluorens unter Umschütteln erkalten gelassen und zu dem Krystallbrei das Phenylhydrazin in Eisessig hinzugefügt. Als bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung eintrat, wurde kurze Zeit auf 70° erwärmt, bis alles gelöst war, und die Flüssigkeit einen Tag lang in den Eisschrank gestellt. Die Krystallisation erfolgte erst nach Zusatz von etwas Wasser. Das Produkt war aber zum größten Teil schon die Substanz C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>N, begleitet von einer dunkelfarbigem Beimengung, die aus Eisessig in fast schwarzen Krystallkörnchen (Schmp. 150–155°) krystallisierte und sich dadurch auszeichnete, daß sie sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoller, violetter Farbe löste. Die Menge war zur weiteren Untersuchung zu gering.

<sup>1)</sup> Nach einem Versuch von K. Eble.