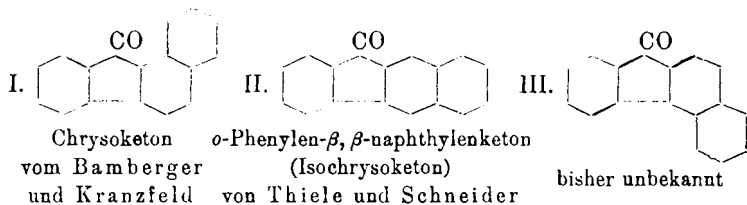


151. Alfred Schaarschmidt: Über die Darstellung von 3.4-Benzofluorenon (Allochrysoketon) und seine Fähigkeit zur Bildung einer metastabilen Form.

[Techn. chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1916.)

Von den drei möglichen Formen des Benzofluorenonis:

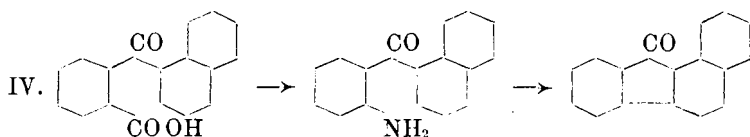


sind bisher nur die beiden ersteren (I. und II.) dargestellt worden, während das dritte noch unbekannt ist.

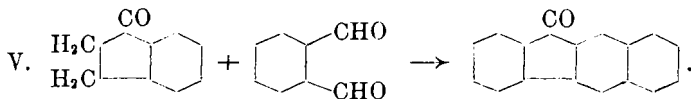
Das Chrysoketon (Formel I) ist zuerst von Bamberger und Kranzfeld¹⁾ aus dem Chrysenchinon durch Umlagerung in die Chrysoglykolsäure und Oxydation der letzteren mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten worden.

In reichlicherer Menge erhielten Bamberger und Burgdorf²⁾ das Chrysoketon bei der Destillation des Chrysochinons mit Bleiglätte. Der Schmelzpunkt lag bei 132.5°.

Synthetisch ist das Chrysoketon dann von Gräbe³⁾ aus der Naphthoyl-1-benzoesäure erhalten worden durch Überführung der letzteren in das Amin und Verkothen der Diazo-Verbindung, vergl. Formulierung IV:



Das 2.3-Benzofluorenon der Formel II ist von Thiele und Schneider⁴⁾ dargestellt worden, und zwar durch Kondensation von α -Hydrindon und o-Phthalaldehyd (vergl. Formel V):



Thiele und Schneider erhielten das Ketou in hellgelben Nadeln vom Schmp. 152°.

¹⁾ B. 18, 1933 [1885].

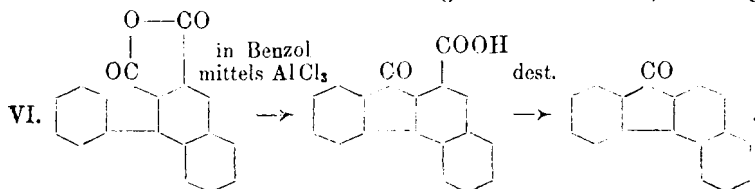
²⁾ B. 23, 2439 [1890].

³⁾ B. 29, 826 [1896].

⁴⁾ A. 369, 287 [1909].

Das 3,4-Benzofluorenon der Formel III nun ist noch unbekannt. Sein von Stobbe¹⁾ zuerst dargestelltes 1-Carboxylderivat ist, wie vor kurzem von Schaarschmidt gefunden wurde²⁾, leicht erhältlich aus dem Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure durch Umlagerung mittels Aluminiumchlorid. Da das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid leicht und in guter Ausbeute aus Phenylpropionsäure darstellbar ist, so bietet die Darstellung größerer Mengen dieses Benzofluorenonderivates keine Schwierigkeiten. Es wurde nun gefunden, daß diese 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur Kohlensäure abspaltet unter Bildung des 3,4-Benzofluorenon, welches dabei überdestilliert werden kann³⁾. Beim Versuche, die Abspaltung der Kohlensäure und die Destillation des entstandenen Ketons im Vakuum durchzuführen, zeigte es sich, daß unter diesen Umständen die 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure zum größten Teil unzersetzt überdestilliert.

Die Synthese des neuen und letzten noch möglichen Isomeren der beiden bekannten Benzofluorenone gestaltete sich also, wie folgt:

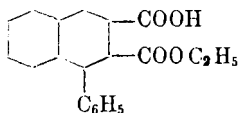


Das neue 3,4-Benzofluorenon wurde nun in zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten, einer labilen gelben, in Nadeln krystallisierenden und einer in derben Krystallen auftretenden orangefarbenen stabilen Form. Die letztere wird immer erhalten, wenn eine nicht gesättigte, heiße Lösung des Ketons in Eisessig, die nach dem Erkalten noch keinen Niederschlag ausscheidet,

¹⁾ B. 40, 3387 [1907].

²⁾ B. 48, 1826 [1915].

³⁾ Pfeiffer hat durch Destillation einer Säure der Formel:



mit Kalk einen Körper vom Schmp. 157° erhalten, in dem er das Allochryso-
keton = 3,4-Benzofluorenon vermutet. Leider hat seinerzeit das Produkt wegen Substanzmangel nicht analysiert werden können. Mit Rücksicht auf die abweichenden Eigenschaften des hier erhaltenen Ketons erscheint es zweifelhaft, ob der von Pfeiffer beschriebene Körper dem 3,4-Benzofluorenon entspricht.

mehrere Stunden sich selbst überlassen wird. Dagegen scheidet sich aus den gesättigten Lösungen des Ketons in Eisessig beim Abkühlen immer zuerst die gelbe Form in feinen gelben Nadeln aus, die die ganze Lösung durchsetzen. Beim Schütteln des völlig abgekühlten Krystallbreies oder beim kurzen Stehenlassen wandeln sich dann die gelben Nadeln in eine schwere orangefarbige Krystallmasse um, die denselben Krystallhabitus zeigt, wie die aus verdünnt essigsauen Lösungen erhaltenen derben Krystalle. Die Umwandlung der gelben Krystalle in die stabilen orangefarbigten geht in Eisessig rasch vor sich. Es gelingt kaum, die Nadeln als solche abzufiltrieren und zu trocknen. Beim Krystallisieren aus Alkohol dagegen gelang schließlich die Isolierung kleiner Mengen der gelben Form. In diesem Lösungsmittel ist nämlich die Umwandlungsgeschwindigkeit, wohl infolge der geringeren Löslichkeit des Ketons in Alkohol, bedeutend kleiner. Rasch von der alkoholischen Mutterlauge abgesaugt und im Vakuum getrocknet, sind die Krystalle beständig.

Besonders schön läßt sich die Umwandlung der gelben Nadeln in die orangefarbigten Rhomboeder unter folgenden Bedingungen beobachten: Man stellt eine heiße gesättigte Lösung des Allochrysoketons in Eisessig her und kühlt rasch auf etwa 30—40° ab. Dann läßt man die Lösung ruhig stehen. Es scheidet sich dabei die labile Form in schönen, goldgelb glänzenden Nadeln aus, die die ganze Lösung durchsetzen. Von diesem Krystallbrei bringt man rasch mit Hilfe eines Glasstabes einen Teil auf einen Objektträger und kann nunmehr unter dem Mikroskop die Umwandlung der gelben Nadeln in die schön ausgebildeten, orangefarbigten, rhomboedrischen Kryställchen der stabilen Form beobachten. Nur muß man dafür Sorge tragen, daß die Krystalle stets von etwas Mutterlauge umgeben sind. Die gelben Krystalle lösen sich dabei auf, sie zerfasern parallel ihrer Längsrichtung in haarfeine Lamellen, die allmählich verschwinden, währenddem die orangefarbigten Rhomboeder wachsen.

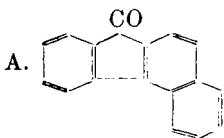
Die gelben Nadeln krystallisieren nur aus Lösungen, die vorher erhitzt worden waren. Kalte, gesättigte Lösungen der stabilen Form scheiden beim Verdunsten des Lösungsmittels nie Nadeln, sondern stets die kleinen, scharf ausgebildeten, orangefarbigten Rhomboeder aus.

Die gelben Nadeln stellen demnach die energiereichere, erst durch Zufuhr von Wärme gebildete Form des 3.4-Benzofluorenon vor.

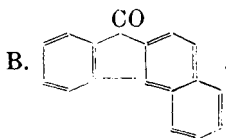
Anfangs wurde bei den Krystallisationsversuchen des Ketons immer eine Lösung erhalten, aus der sich erst bei längerem Stehen in der Kälte das Keton ausschied, und zwar stets in den orangefarbigten Rhomboedern. Der Grund, warum die rohen Destillationsprodukte der Allochrysoketoncarbonsäure

nicht auch erst die gelben Nadeln der labilen Form liefern, ist darin zu suchen, daß das rohe Keton infolge der Flüchtigkeit der Allochrysoketon-carbonsäure immer etwas von dieser Säure enthält. Man braucht dann deshalb zur Lösung des Rohketons infolge der bedeutend geringeren Löslichkeit der Säure viel mehr Lösungsmittel und erhält dann aus diesen in Bezug auf Keton verdünnten Lösungen immer erst die stabile Form des Ketons. Hat dann aber das Keton nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen gewissen Reinheitsgrad erlangt, so erhält man beim Abkühlen der gesättigten Lösungen stets die gelben Nadeln zuerst. Dabei ist jedoch immer durch Filtration oder Abgießen dafür zu sorgen, daß die heiße Lösung keine Keime der stabilen Form mehr enthält¹⁾.

Es scheint also dem Grundkörper die Fähigkeit zur Bildung zweier isomerer Formen eigen zu sein. Versucht man diese letzteren durch Formeln zum Ausdruck zu bringen, so ergeben sich zwei Möglichkeiten, je nachdem man das 3.4-Benzofluorenon als Halbchinon (A.) oder als Keton (B.) formuliert.



Chinoide Form



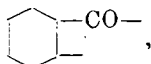
Ketoide bzw. benzoide Form

¹⁾ Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß das Chrysoketon von Bamberger und Burgdorf bisweilen in Nadeln, bisweilen in Prismen erhalten worden ist. Die beiden Autoren beschreiben das Keton wie folgt:

• Wir erhielten das Keton bisweilen in dünnen, seideglänzenden Nadeln von goldgelber Farbe, bisweilen jedoch in dickeren, orangeroten Prismen; beide Modifikationen zeigten sich chemisch identisch und schmolzen genau gleich. Prof. Groth, welcher die krystallographische Untersuchung dieser Krystalle mit gewohnter Liebenswürdigkeit übernahm, stellte fest, daß beide Formen auch krystallographisch identisch sind, und daß der Unterschied in der Farbe auf den Pleochroismus der Substanz zurückzuführen ist. Er teilte uns mit: »Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man feinere goldgelbe oder dickere, orangerote Krystalle. Beide sind Nadeln des rhombischen Systems mit lebhaftem Pleochroismus, der bei beiden Formen derselbe ist; nur bei den dickeren sind die Farben (für Schwingungen parallel der Längsachse grünlichgelb, quer orangerot) intensiver. Auch mikroskopisch läßt sich das absolut gleiche Schmelzen beider konstatieren, so daß an ihrer Identität kein Zweifel ist.«

Über die näheren Bedingungen, unter denen die beiden Krystallformen erhalten worden sind, ist leider nichts gesagt. Wir beabsichtigen, diese beiden Formen des Chrysoketons daraufhin zu untersuchen, ob wie beim 3.4-Benzofluorenon der vorliegenden Arbeit die eine von beiden Formen die beständige ist.

Wie die Formeln zeigen, brauchte bei dem Übergang der chinoiden in die ketoide Form eine Verschiebung der Bindungen nur in demjenigen Benzolring einzutreten, der dem Naphthalinbenzolring als auch dem Fluorenonmolekül gemeinsam ist. Faßt man das 3.4-Naphthofluorenon als substituiertes Naphthalinderivat auf, so würde das mit anderen Worten heißen, daß durch den Eintritt des Benzoylenrestes



in einen Benzolkern des Naphthalins seine Doppelbindungen im Sinne der Formel I oder II festgelegt würden. Dadurch aber würde die Möglichkeit zur Bildung zweier Formen gegeben, die sich durch verschiedene Farben auszeichnen könnten.

Diese Annahme stünde durchaus im Einklang mit der beim Naphthalin beobachteten Erscheinung, daß mit der Substitution einer der beiden Benzolringe des Naphthalins eine tiefgreifende Veränderung des substituierten Ringes eintritt, dergestalt, daß das Naphthalin den Charakter eines substituierten Benzolderivates annehmen kann. Es sei hier nur an die alicyclischen Verbindungen erinnert. Eine solche Annahme würde auch in zwangloser Weise die Farbenunterschiede der Säure und ihrer Ester, sowie der in der folgenden Arbeit dargestellten Derivate des 3.4-Benzofluorenonns erklären. In diesen Derivaten befindet sich ja der neu eingetretene Substituent gerade in dem Benzolring, dessen Bindungswechsel für die Begründung der Isomerie in obigem herangezogen würde. Der Einfluß des Substituenten wird sich also je nach seiner Natur in einer Bevorzugung der einen oder anderen der beiden möglichen verschiedenfarbigen Formen geltend machen.

Die beiden Formen des Allochrysoketons würden also auf eine Allodesmie zurückgeführt, d. h. eine Isomerie, die auf einem Bindungswechsel innerhalb der Benzolringe beruht. Die Möglichkeit einer solchen Isomerie bei dem Grundkörper ist seinerzeit von Stobbe bei der Erklärung der Farbenunterschiede zwischen der 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure und ihrem Ester für unwahrscheinlich gehalten worden, und zwar, wie in der folgenden Arbeit dargetan wird, völlig berechtigt, da Säure und Ester der gleichen Grundform der beiden Isomeren zugehörig wären.

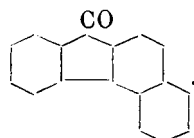
Die Annahme einer Allodesmie bei den beiden Formen des 3.4-Benzofluorenonns ist erst wieder diskutabel geworden durch die Auffindung rein gelb gefärbter Derivate des Allochrysoketons, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird. Vor allem aber hat sie an Wahrscheinlichkeit wieder gewonnen durch den Nachweis, daß das Allochrysoketon selbst in zwei Formen aufzutreten vermag. Trotzdem eine solche Allodesmie

noch nie bei Kohlenstoffringen beobachtet worden ist, erscheint mir bei den hier und in der folgenden Arbeit beschriebenen Körpern die Bedingung hierfür gegeben und obige Formulierung als der zurzeit beste Ausdruck für die Farbenunterschiede der beiden Allochrysoketon-Formen und ihrer in der folgenden Arbeit besprochenen Derivate.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des 3.4-Benzofluorenon, (Allochrysoketon),



Die 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure wurde aus einer Retorte mit weitem Hals über freier Flamme rasch erhitzt. Nach dem Schmelzen trat bei weiterem Erhitzen Schäumen ein unter Bildung einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die schließlich überdestilliert wurde. Der größte Teil des orangefarbenen Destillats erstarrte schon im Halse der Retorte zu einer orangefarbenen Krystallmasse, und es ging nur wenig in die Vorlage über. Die Masse wurde aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle mehrere Male umkrystallisiert. Dabei wurden die oben im allgemeinen Teil erwähnten Erscheinungen beobachtet, daß aus der gesättigten essigsäuren Lösung das Keton erst in Nadeln ausfällt, während aus der verdünnten Lösung bei langem Stehen orangefarbige, dicke Krystalle erhalten werden. Die aus der gesättigten Eisessig- oder Alkohollösung zuerst ausgeschiedenen gelben Nadeln wandeln sich beim Stehen mit dem Lösungsmittel in ein orangefarbiges, schweres Krystallpulver um. Der Schmelzpunkt liegt bei 161° (unkorr.). Aus 5 g Säure wurden in der Regel 2—2.5 g reines Keton erhalten.

Aus siedendem Toluol, in dem das 3.4-Benzofluorenon sehr leicht löslich ist, krystallisiert beim Erkalten auch aus gesättigten Lösungen in der Regel nichts aus. Diese übersättigten Lösungen geben schließlich die derben orangefarbenen Rhomboeder der stabilen Form. Aus alkoholischen Lösungen erhält man leicht die labile gelbe Form, und da die Löslichkeit der letzteren in Alkohol und damit auch die Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabile Form viel kleiner ist, so kann man die gelben Krystalle als solche isolieren, wenn man sie rasch absaugt, mit Äther wäscht und trocknet. Sie besitzen die gleiche Zusammensetzung wie die derben Krystalle der stabilen Form. In Berührung mit einem Lösungsmittel, wie Eisessig, wandeln sie sich in die letztere um.

Im übrigen sei auf die bereits im allgemeinen Teil erwähnten Eigenschaften hingewiesen.

Es wurde sowohl ein aus Eisessig als auch aus Toluol krystallisiertes Produkt analysiert:

a) Keton aus Eisessig:

0.1223 g Sbst.: 0.3977 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1792 g Sbst.: 0.5778 g CO₂, 0.0729 g H₂O.

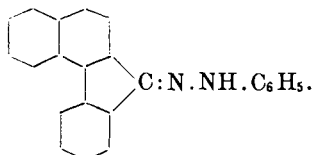
C₁₇H₁₀O (230). Ber. C 88.70, H 4.35.
Gef. » 88.69, 87.94, » 4.62, 4.55.

b) Keton aus Toluol:

0.1005 g Sbst.: 0.3261 g CO₂, 0.0424 g H₂O.

C₁₇H₁₀O (230). Ber. C 88.70, H 4.35.
Gef. » 88.49, » 4.72.

2. Darstellung des Phenylhydrazons des Benzo-3.4-fluorenons,



Das Keton wurde mit der gleichen Menge Phenylhydrazin und der 15-fachen Menge Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst trat Lösung ein, und nach kurzer Zeit fiel das Hydrazone als rein gelber Niederschlag aus. Sein Schmelzpunkt betrug nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig 180°.

0.1038 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 12.1 ccm N (21°, 753 mm).

C₂₂H₁₆N₂ (320). Ber. C 86.25, H 5.00, N 8.75.
Gef. » 86.10, » 5.33, » 8.88.

3. Oxim des 3.4-Benzofluorenons.

0.4 g Keton werden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 15 ccm Alkohol 2½ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Oxim abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 215°.

0.1533 g Sbst.: 7.1 ccm N (14°, 760 mm).

C₁₇H₁₁ON (245). Ber. N 5.73. Gef. N 5.51.

4. Darstellung des 3.4-Benzofluorenons durch Destillation der Carbonsäure mit CaO.

Es wurde endlich noch ein fein gepulvertes Gemenge von 1 Tl. 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure mit 3 Tln. Calciumoxyd aus einer Retorte destilliert. Aus dem Destillate konnte durch Umkrystallisieren aus Eisessig ein Körper in braungelben, glänzenden, goldgelb durchscheinenden Blättchen isoliert werden vom Schmp. 159°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erreichte er, wie unser erstes Keton, den Schmp.

161°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem oben erhaltenen Keton stellte sich auf 159°. Die Methode lieferte eine sehr geringe Ausbeute an Keton.

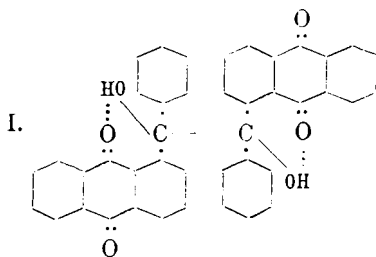
Hrn. Nikolaus Irineu, der mich bei der Darstellung und Analyse obiger Verbindungen eifrigst unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

152. Alfred Schaarschmidt und N. Irineu: Über die Ursachen der abweichenden Färbung von Derivaten des Allochrysoketons (3.4-Benzofluoren).

[Aus dem Techn.-chemischen Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1916.)

Vor kurzem hat der eine von uns mitgeteilt, daß die in 1-Stellung benzylierten Anthrachinone grüne bzw. blaue Reduktionsprodukte geben. Bei den blauen Produkten wurde dort unter Zugrundelegung einer Pinakonformel die intensive Färbung auf eine Wechselwirkung zwischen den beidentertiären Pinakon-Hydroxylgruppen zurückgeführt. Ferner wurde angenommen, daß die Aufhellung der blauen Verbindungen nach Grün beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure die Folge einer Anhydrierung der beiden Hydroxyle und damit der Ausschaltung der Wechselwirkung von Hydroxylgruppe und Anthrachinon-Carbonyl sei:



Bei Gelegenheit der Übertragung dieser neuen Reaktion der 1-benzylierten Anthrachinone auf 1-benzylierte Fluorenone, d. h. Halbchinone, mußten aus präparativen Rücksichten als geeignete Halbchinone die noch unbekannten in *ortho*-Stellung zum Carbonyl benzylierten 3.4-Benzofluorenone dargestellt werden, wobei eine neue und bequeme Darstellungsweise für die Allochrysoketon-carbonsäure (3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure) gefunden wurde. Bei der Darstellung verschiedener Derivate dieser Säure fiel bereits damals auf, daß die benzylierten Allochrysoketone, beispielsweise das Chlorderivat folgender Formel II, intensiv gelb gefärbt sind, während die freie Carbon-