

116. W. Schlenk und Ernst Bergmann: Zur Stereochemie aromatischer Ringsysteme (II. Mitteil.¹⁾).

(Eingegangen am 22. Januar 1929.)

In unserer ersten Abhandlung haben wir Mitteilung gemacht von der Auffindung einer Anzahl isomerer Derivate vom Inden, Fluoren und Anthracen, deren Existenz mit den hergebrachten stereochemischen Anschaulungen über diese kondensierten Systeme nicht zu erklären ist. Wir berichteten dabei über folgende Isomerie-Fälle:

Es existieren: 1. 2 raum-isomere 1.1.3-Triphenyl-dihydro-indene, 2. 2 spiegelbild-isomere 2,3-Diphenyl-indone, 3. 2 raum-isomere Fluoren-9-carbonsäuren, 4. 2 raum-isomere 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäuren, 5. 2 raum-isomere 9-Benzhydryl-fluorene, 6. 2 raum-isomere Biphenylen-diphenyl-äthylene, 7. 2 raum-isomere 9,10-Diphenyl-anthracene, 8. 2 raum-isomere 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren, 9. 2 raum-isomere 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracene, 10. 3 raum-isomere 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren, 11. 3 raum-isomere 9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracen-9,10-dicarbonsäuren und 12. 2 raum-isomere 9,9'-Bianthryle.

Um uns wenigstens vorläufig möglichst wenig von den Anschaulungen der klassischen Stereochemie zu entfernen, haben wir aus unseren Beobachtungen den Schluß gezogen, daß im Gegensatz zu der bisherigen Annahme solche kondensierte Ringsysteme nicht uniplanar sind, d. h. die einzelnen Ringe nicht alle in gleicher Ebene enthalten, sondern daß die einzelnen Ringe im Raum miteinander Winkel bilden („Ringneigung“). Für die Fälle, in welchen, wie beim Fluoren und Anthracen, je drei Ringe im System enthalten sind, zwang uns die aufgefundene Isomeren-Zahl, zwei Möglichkeiten der Ringneigung anzunehmen. Während nämlich zum Beispiel zur Deutung der Existenz der beiden Fluoren-9-carbonsäuren die Annahme genügt, daß die beiden Benzolringe im Raum nach derselben Seite des Fünfringes geneigt sind, ließ sich die Existenz zweier stereoisomerer Biphenylen-diphenyl-äthylene aus der Annahme von Ringneigung nur dann deuten, wenn bei dem einen Objekt im Fluoren-Molekül die beiden äußeren Ringebenen nach derselben Seite im Raum sich erstrecken (*cis*-Lage), beim andern nach verschiedenen (*cis-trans*-Lage). Für den Fall des Anthracens zwang uns die Existenz zweier 9,10-Diphenyl-anthracene und zweier 9,9'-Bianthryle zur gleichen Folgerung.

1) I. Mitteilung: A. 463, 98—227 [1928].

In der Fortsetzung dieser stereochemischen Studien haben wir uns zunächst mit einer Reihe relativ leicht zugänglicher Fluoren-Derivate beschäftigt. Wir haben in Bestätigung unserer bereits mitgeteilten Befunde neuerdings eine Anzahl von Isomerien aufdecken können, die sich wiederum durch die von uns gemachte Annahme der Ringneigungen ohne weiteres deuten lassen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden. Die ersten beiden neuen Beispiele gehören zu denen, zu deren Erklärung die Annahme von *cis*-Ringneigung allein genügt. Es handelt sich dabei um zwei 9-Benzoyl-fluorene und zwei 9-Phenyl-9-benzyl-fluorene.

9-Benzoyl-fluorene (I): Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzoesäure-äthylester und Fluoren erhielt A. Werner²⁾ ein 9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 138°. Läßt man andererseits auf Fluoren-lithium Benzoylchlorid einwirken, so erhält man ein 9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 180°.



9-Phenyl-9-benzyl-fluorene (II): Bei der Umsetzung von 9-Phenyl-9-chlor-fluoren mit Benzyl-magnesiumchlorid entsteht nach Gomberg und Cone³⁾ ein Phenyl-benzyl-fluoren, das aus Propylalkohol in wohlausgebildeten Prismen vom Schmp. 139° krystallisiert. Setzt man umgekehrt 9-Phenyl-fluoren-natrium mit Benzylchlorid um, so erhält man als Hauptprodukt eine ganz andere Verbindung, nämlich ein isomeres Phenyl-benzyl-fluoren, das aus Propylalkohol in glimmer-artigen Blättchen vom Schmp. 125--126° erscheint. Nebenher entsteht auch hier der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 139°.

Während es im allgemeinen (mit Ausnahme des 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracens⁴⁾) bis jetzt nicht gelungen ist, unsere Stereoisomeren wechselseitig ineinander umzulagern, gab uns im Falle der 9-Phenyl-9-benzyl-fluorene ein Zufall eine Methode, die Verwandlung durchzuführen, und zwar die des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 125° in den vom Schmp. 139°. Bei dem Versuche nämlich, das 9-Phenyl-9-benzyl-fluoren vom Schmp. 125° durch Oxydation mit Chromsäure-Eisessig in Phenyl-benzoyl-fluoren zu verwandeln, beobachteten wir, daß die kalte Lösung der Verbindung in Eisessig nach Zusatz von etwas Chromsäure nach kurzem Stehen (etwa 5 Min.) den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 139° fast quantitativ ausschied. Es erübrigte sich wohl zu versichern, daß wir uns vorher wie bei allen Isomerie-Fällen durch wechselseitiges Impfen der Lösungen vergewissert hatten, daß nicht etwa ein Fall von Dimorphie vorlag, sondern daß die Isomeren wirklich Isomere waren.

Für den im einleitenden Abschnitt erörterten Fall des Biphenylen-diphenyl-äthylens fanden wir Analoga in Gestalt des Benzal-fluorens, des *p*-Anisal-fluorens und des [(*p,p'*-Tetramethyldiamino-diphenyl)-methylene]-

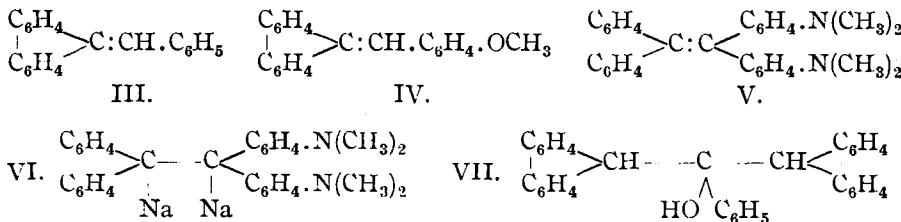
²⁾ B. 39, 1287 [1906].

³⁾ B. 39, 2968 [1906]; vergl. Kliegl, B. 38, 293 [1905].

⁴⁾ Baeyer, A. 202, 61 [1880]; vergl. Schlenk und Bergmann, A. 463, 160 [1928].

fluorens. Hier beobachteten wir die Bildung der Isomeren-Paare bei den bereits in der Literatur verzeichneten Darstellungsweisen.

Benzal-fluorene (III): Nach Thiele und Henle⁵⁾ erhält man Benzal-fluoren als eine farblose Verbindung vom Schmp. 76° durch Kondensation von Fluoren und Benzaldehyd. Nebenher aber entsteht, wie wir erkannten, eine tiefgelbe Verbindung vom Schmp. 153°, in der ein isomeres Benzal-fluoren vorliegt.



p-Anisal-fluorene (IV): Auch bei der Kondensation von Anisaldehyd und Fluoren nach Thiele und Henle⁵⁾ bildet das von diesen Forschern isolierte Anisal-fluoren nicht das einzige Kondensationsprodukt. Neben der von ihnen beschriebenen, fast farblosen Verbindung vom Schmp. 138° läßt sich nämlich aus der Reaktionsflüssigkeit noch ein isomeres, durch intensiv gelbe Farbe ausgezeichnetes Anisal-fluoren vom Schmp. 145° isolieren.

[(*p, p'*-Tetramethylamino-diphenyl)-methylen]-fluorene (V): Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Fluoren und Michlerschem Keton erhielten Rodd und Linch⁶⁾ ein [(Tetramethylamino-diphenyl)-methylen]-fluoren, das gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 237–238° bildet. Bei der Wiederholung der Synthese der englischen Autoren stellten wir fest, daß neben den gelben Nadeln in beträchtlicher Menge auch ein leichter lösliches und daher in den Mutterlaugen verbleibendes isomeres Produkt entsteht, das in kaliumbichromat-farbenen Prismen vom Schmp. 238–240° krystallisiert und rund die Hälfte des Reaktionsproduktes ausmacht. Trotz desselben Schmelzpunktes ist das gelbe mit dem orangefarbenen Produkt nicht identisch. Denn abgesehen von einer starken Schmelzpunkts-Depression bei der Mischprobe lassen sich die beiden Verbindungen weder durch wechselseitiges Impfen in ihren Lösungen noch in ihren Schmelzen ineinander überführen. Auf chemischem Wege gelang uns die Umwandlung des orangeroten Körpers in den gelben dadurch, daß wir an die Doppelbindung Natrium addierten und durch Quecksilber aus dem gebildeten Additionsprodukt VI das Metall wieder herausholten.

Die von uns gemachte Hypothese von Ringneigungen in kondensierten Ringsystemen vermag, wie aus unseren Ausführungen hervorgeht, alle gemachten chemischen Beobachtungen befriedigend zu erklären. Unbefriedigend erscheint uns natürlich der Umstand, daß wir eine physikalische Deutung der von uns angenommenen Ringneigungen bisher nicht geben konnten. Unter diesen Umständen gewann ein Meinungs-Austausch mit Hrn. Kollegen H. Mark für uns hohes Interesse, bei dem sich zeigte, daß Hrn. Marks

⁵⁾ A. **347**, 296 [1906].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **131**, 2179, u. zw. 2187 [1927].

Idee, unserer Hypothese durch Schlüsse aus Röntgen-Diagrammen eine exakte physikalische Basis zu geben, recht aussichtsvoll ist. In einer Abhandlung, die sich der vorliegenden direkt anschließt, wird Hr. Mark gemeinsam mit dem einen von uns seine diesbezüglichen Anschauungen niederlegen.

Beschreibung der Versuche.

9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 180°.

Fluoren-lithium, aus 10 g Fluoren nach der von uns⁷⁾ früher gegebenen Vorschrift dargestellt, wurde mit 9 g Benzoylchlorid umgesetzt, wobei lebhafte Erwärmung der Reaktionsmasse eintrat. Nach 12-stdg. Stehen wurde mit Wasser versetzt, die Benzol-Schicht getrocknet und eingedampft. Der rötliche Rückstand erstarrte bald quantitativ und wurde auf folgende Weise in seine beiden Bestandteile zerlegt: Er wurde mit Methyl-äthyl-keton ausgekocht und der beim Erkalten der filtrierten Lösung erhaltenen, aus wolligen Nadelchen bestehende Niederschlag mit dem ungelöst Gebliebenen vereinigt. Die methyl-äthyl-ketonische Mutterlauge hinterließ beim Abdunsten eine harte, krystalline Kruste, die 2-mal aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. In den so erhaltenen schönen Sechsecken vom Schmp. 180° lag ein 9-Benzoyl-fluoren vor.

0.0686 g Sbst.: 0.2231 g CO₂, 0.0331 g H₂O.

C₂₀H₁₄O. Ber. C 88.9, H 5.2. Gef. C 88.7, H 5.4.

Der in Methyl-äthyl-keton unlösliche bzw. schwerlösliche Anteil des Reaktionsproduktes wurde 1-mal aus sehr viel Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert und so in Form verzweigter Stäbe vom Schmp. 290° erhalten. In ihnen lag Di-[9-fluorenyl]-phenyl-carbinol (VII) vor, das offenbar durch weitere Einwirkung von Fluoren-lithium auf primär gebildetes Benzoyl-fluoren entstanden war.

4.817 mg Sbst.: 16.040 mg CO₂, 2.35 mg H₂O.

C₃₃H₂₄O. Ber. C 90.8, H 5.5. Gef. C 90.8, H 5.5.

9-Phenyl-9-benzyl-fluoren vom Schmp. 139° (nach Gomberg und Cone³)).

Zu der aus 1.7 g Magnesium und 7.7 ccm Benzylchlorid bereiteten Grignard-Lösung wurden 13.8 g 9-Phenyl-9-chlor-fluoren in benzolischer Lösung gegeben. Nach 2-stdg. Kochen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Rückstand der ätherisch-benzolischen Reaktionslösung erstarrte beim Verreiben mit Benzin zu einem rosafarbenen Krabbeltreib, der abgesaugt und mit Petroläther bis zur Farblosigkeit gewaschen wurde. Glasklare Prismen vom Schmp. 138° (aus Propylalkohol). Die Lösungen der reinen Verbindung fluorescieren nicht.

9-Phenyl-9-benzyl-fluoren vom Schmp. 125—126°.

9-Phenyl-fluoren-natrium, aus 10 g Phenyl-fluorenol-methyläther dargestellt⁸⁾, wurde möglichst vollständig vom Natriumpulver abdekantiert und mit Benzylchlorid bis zur rasch erfolgenden Entfärbung umgesetzt.

⁷⁾ A. 463, 192 [1928].

⁸⁾ Schlenk und Bergmann, A. 463, 203 [1928].

Aus dem Äther hinterblieb ein nach Benzylchlorid riechendes Öl, das beim Erkalten herrliche Krystalle abschied. Diese wurden nach einigen Stunden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Viereckige, glimmer-artige Blättchen vom Schmp. 125—126°.

0.1326 g Sbst.: 0.4559 g CO₂, 0.0729 g H₂O.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.0, H 6.0. Gef. C 93.8, H 6.2.

Die Benzylchlorid enthaltende, beim Waschen mit Methylalkohol entstandene Rohmutterlauge schied beim Stehen einen geringen Niederschlag aus, der, abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert, sich als das Isomere vom Schmp. 139° erwies.

Umlagerung: 1.6 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 125—126° wurden bei 50° in 30 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit einer Auflösung von 0.6 g Chromsäure-anhydrid in 5 ccm 80-proz. Essigsäure versetzt. Schon nach wenigen Minuten schied sich in gut krystallisierter Form das höher schmelzende Isomere (Schmp. 139°) aus, das zur Analyse aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde.

0.0836 g Sbst.: 0.2878 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.0, H 6.0. Gef. C 93.9, H 6.4.

Benzal-fluoren vom Schmp. 153°.

Bei der Kondensation von Fluoren und Benzaldehyd schieden sich in den letzten der vorgeschriebenen⁵⁾ 14 Tage auf den fast farblosen Krystallen des Benzal-fluorens vom Schmp. 76° tiefgelbe, halbkugelförmige Drusen aus. Der gesamte Niederschlag wurde abgesaugt und aus Benzin (Sdp. 90—100°) umkrystallisiert. Dabei fiel farbloses Benzal-fluoren aus. Die Mutterlauge wurde stark eingeengt und bei 0° 12 Stdn. sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine farblose Krystallkruste und auf ihr ein Niederschlag von tiefgelben, zu Drusen vereinigten Nadeln abgeschieden, welch letztere sich leicht mechanisch abtrennen ließen und durch wiederholte Krystallisation aus Benzin gereinigt werden konnten. Schmp. 153—154°.

5.052 mg Sbst.: 17.450 mg CO₂, 2.60 mg H₂O. — 12.8 mg Sbst. in 159.8 mg Campher: Δ = 12.6°.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.5, H 5.5, Mol.-Gew. 254. Gef. C 94.2, H 5.8, Mol.-Gew. 254.

p-Anisal-fluoren vom Schmp. 145°⁶⁾.

Bei der Kondensation von Anisaldehyd und Fluoren erhält man ein Gemenge von glasklaren, blaßgelben Krystallen mit dunkelgelben, kugeligen Aggregaten. Die ganze Masse wird aus Essigester umkrystallisiert, wodurch man das schon bekannte Anisal-fluoren (Schmp. 138°) in blaßgelben, diamantglänzenden Krystallen erhält. Die Mutterlauge wird abgedunstet. Der Rückstand wird aus Benzin umkrystallisiert. Aus dem erhaltenen Krystallisat werden die dunkelgelben Anteile möglichst vollständig ausgelesen. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Propylalkohol

⁵⁾ Bei der Kondensation von 2,7-Dibrom-fluoren mit Aldehyden entsteht, worauf schon Sieglitz, B. 53, 1237 [1920], hinweist, stets ein rotes Nebenprodukt. Bei diesem handelt es sich aber nicht um ein Isomeres, sondern, wie wir feststellen konnten, um 2,7,2',7'-Tetrabrom-di-biphenyl-äthen. Sieglitz hielt den roten Körper für 2,7,2',7'-Tetrabrom-di-biphenyl-butadien.

liefert ein reines, tiefgelbes Produkt vom Schmp. 145°. Die Mischprobe mit Anisal-fluoren vom Schmp. 138° schmilzt bei 110—125°.

4.970 mg Sbst.: 16.180 mg CO₂, 2.34 mg H₂O. — 3.8 mg Sbst. in 138.7 mg Campher: Δ = 4.0°.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.7, H 5.6, Mol.-Gew. 284. Gef. C 88.8, H 5.3, Mol.-Gew. 274.

Die beiden [(*p*, *p'*-Tetramethyldiamino-diphenyl)-methylene]-fluorene.

Nach der Vorschrift von Rodd und Linch⁶⁾ wurden 13.4 g Michlersches Keton und 20 g Fluoren in 50 ccm Benzol mit 2.3 g feingeschnitzeltem Natrium unter häufigem Umschütteln 16 Stdn. erhitzt, wobei sich die zunächst breiige Masse zusehends verflüssigte. Das im vorgeschriebenen Aufarbeitungsgang erhaltenen Rohprodukt wurde zunächst aus Amylalkohol umkristallisiert. Das Krystallisat bestand aus einem Gemisch seiden-glänzender, gelber Nadeln und roter, derber Prismen, welch letztere aber wegen ihrer großen Zerbrechlichkeit nicht mechanisch abgetrennt werden konnten. Zur Trennung wurden 5 g des Gemisches in 40 ccm siedendem Dioxan gelöst. Bei 2½-stdg. Stehen der Lösung (Zimmer-Temperatur) schieden sich nur gelbe Nadeln aus, die abgesaugt, mit 40 ccm Methylalkohol gewaschen und noch mehrmals aus Amylalkohol umkristallisiert wurden. Man erhielt so biegsame Stäbe von gelber Farbe mit grüner Fluorescenz, die sich unter dem Mikroskop als fast farblos darstellten und bei 237—238° zu einer rubinroten Flüssigkeit zusammenschmolzen.

Beim Zufügen des Methylalkohols zum dioxanischen Filtrat fiel ein Niederschlag aus, der abgesaugt und in Chloroform gelöst wurde. Beim Eindunsten der Lösung in einer Krystallisierschale sammelten sich am Boden die roten Prismen. Aus Amylalkohol, in dem dieser Körper beträchtlich leichter löslich ist als die gelben Nadeln, erhält man diamantglänzende, kaliumbichromat-farbene, sarg-förmige Krystalle mit violettem Reflexionsvermögen. Schmp. 238—240° (rubinrote Schmelze). Die Mischprobe mit den gelben Nadeln (gleiche Teile) verflüssigte sich bei 214°.

0.0552 g Sbst.: 0.1749 g CO₂, 0.0335 g H₂O.

C₃₀H₂₈N₂. Ber. C 86.6, H 6.7. Gef. C 86.4, H 6.8.

Berlin, Chem. Institut d. Universität, Januar 1929.

117. Ernst Bergmann und Hermann Mark: Zur Erklärung der Schlenkschen Isomerien.

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Die große Zahl neuer interessanter Isomerie-Fälle, die in den letzten Jahren W. Schlenk mit seinen Mitarbeitern entdeckt und experimentell außer allen Zweifel gestellt hat¹⁾, zeigt, daß die klassischen Vorstellungen über den räumlichen Bau der einfachsten aromatischen Moleküle nicht ausreichen, um alle heute bekannten Tatsachen zu erklären. Schlenk

¹⁾ A. 463, 1 [1925]; vergl. auch die voranstehende Abhandlung.