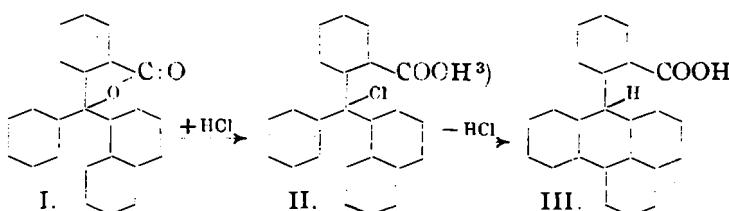


72. E. Clar: Synthesen von Benzofluoren-Abkömmlingen und über Ringschlüsse zu fünfgliedrigen carbocyclischen Ringen durch Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 24. Dezember 1929.)

Wie in der 6. Mitteilung¹⁾ gezeigt worden ist, lagert sich Phenyl-1-naphthyl-phthalid (I) unter dem Einfluß von wasser-freiem Aluminiumchlorid in *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoësäure (III) um²⁾. Diese Umlagerung erfolgt wahrscheinlich in der Weise, daß der Lactonring des Phthalides durch Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff aufgespalten wird und die so entstandene Diphenyl-1-naphthyl-chlor-methan-*o*-carbon-säure (II) sich weiterhin unter HCl-Abspaltung zu *o*-[Benzanthren-10-yl]-benzoësäure (III) kondensiert nach dem Schema:



Es erschien nun der Mühe wert zu untersuchen, ob bei der Reaktion II nach III das Carboxyl beteiligt ist. Es mußte sich also Diphenyl-1-naphthyl-chlor-methan (IV) durch Aluminiumchlorid in gleicher Weise zum 10-Phenyl-benzanthren kondensieren lassen.

Um IV darzustellen, wurde versucht, Benzophenonchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken zu lassen; dabei zeigte sich, daß die Reaktion nicht bei IV stehen bleibt, sondern sofort Kondensation unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eintritt, aber nicht 10-Phenyl-benzanthren entsteht, sondern zwei isomere Kohlenwasserstoffe, die, wie im folgenden gezeigt wird, 9-Phenyl-1,2-benzofluoren (V) und 9-Phenyl-3,4-benzofluoren (VIII) sind.

Obwohl die Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Naphthalin bei Eiskälte vorgenommen wurde, tritt doch die Substitution nicht nur in α -Stellung wie bei der Verwendung von Benzoylchlorid unter denselben Bedingungen, sondern zum beträchtlichen Teil in β -Stellung ein, denn nur so ist die Entstehung des 9-Phenyl-3,4-benzofluorens (VIII) durch Ringschluß aus dem primär entstandenen 2-Naphthyl-diphenyl-methylchlorid (VII) zu erklären. Die Konstitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe V und VIII wird, außer durch die folgenden Versuche, auch dadurch bestätigt, daß sie bereits durch Fritz Ullmann und Anna Mouraview-Winogradoff⁴⁾ auf anderem Wege erhalten wurden. Ihre dort angegebene Beschreibung stimmt mit den hier erhaltenen Kohlenwasserstoffen überein. Aus dem 9-Phenyl-1,2-benzofluoren konnte ein Oxydationsprodukt mit den

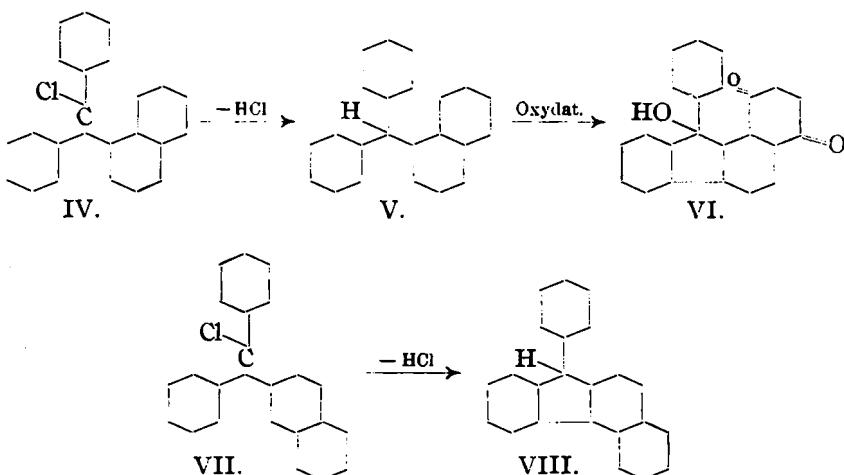
¹⁾ B. 62, 3021 [1929].

²⁾ Es bestehen zur Zeit Anzeichen dafür, daß die Umlagerung auch zu isomeren Benzofluoren-Derivaten führen kann, wie sie im folgenden ohne Carboxyl beschrieben werden. Ich werde auf diese Umlagerung in einer weiteren Mitteilung zurückkommen.

³⁾ Das Carboxyl ist wahrscheinlich an Aluminium gebunden.

⁴⁾ B. 38, 2213 [1905].

gleichen Eigenschaften erhalten werden, wie sie von Ullmann und Mouroview-Winogradoff 1. c. angegeben sind. Für dieses Oxydationsprodukt scheint die Formel VI eines 9-Phenyl-9-oxy-[1',4'-benzochinonono-2',3':1,2-fluorens] (VI) sehr wahrscheinlich, da es nicht mit dem im folgenden beschriebenen 2-[Benzophenon-o-yl]-1,4-naphthochinon (XIII) identisch ist. Das 9-Phenyl-3,4-benzofluoren liefert kein krystallisierendes Oxydationsprodukt, wie schon die beiden erwähnten Autoren beobachten konnten. Bemerkenswert ist, daß bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe nur das 9-Phenyl-1,2-benzofluoren erhalten wird, wenn zur Beendigung der Reaktion statt 5 Min. 20 Min. bis zum Sieden des als Lösungsmittel dienenden Benzols erhitzt wird. Eine Erklärung für diesen Reaktionsverlauf kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

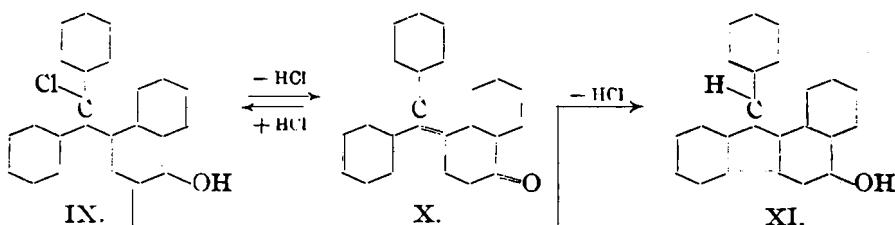


Die glatte Entstehung dieser Fluoren-Derivate verlockte nun, auf diesem Wege auch deren Oxyverbindungen darzustellen. In der Tat waren diese Versuche von Erfolg begleitet. Bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid auf α -Naphthol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde in nahezu quantitativer Ausbeute 3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluoren (XI) erhalten. Dieses Ergebnis war nicht ohne weiteres zu erwarten, da bei ähnlichen Reaktionen die Substitution oft in *o*-Stellung zum Hydroxyl des Naphthols eintritt, so z. B. bei der Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid⁵⁾.

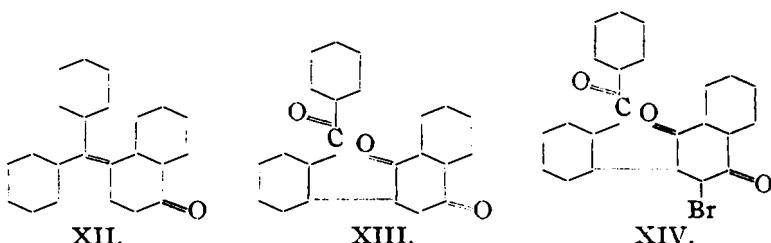
Die Konstitution des 3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluorens (XI) erscheint durch folgende Versuche sichergestellt: Läßt man Benzophenonchlorid auf α -Naphthol in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Xylol, einwirken, so kann man beim Zusammenbringen der Komponenten eine schöne, violette Färbung des Reaktionsgemisches beobachten. Sie kommt wahrscheinlich dem [4-Oxy-1-naphthyl]-diphenyl-methylchlorid (IX) zu, dessen tief violette Färbung als heteropolare Verbindung nicht erstaunlich ist. Wird nun das Reaktionsgemisch zum Sieden des Xylols erhitzt, so verschwindet unter Chlorwasserstoff Entwicklung die violette Färbung und weicht einer orangegelben, die dem 4-[Diphenyl-methylen]-1,4-dihydro-

⁵⁾ Deichler und Weizmann, B. 36, 447 [1903].

1-oxo-naphthalin (X) zukommt, das beim Abkühlen aus der Lösung leicht krystallin in guter Ausbeute erhalten wird. Seine Darstellung auf diesem Wege ist einfacher und liefert auch bessere Ausbeuten wie die von Clough⁶⁾. Es gibt, wie schon Clough bemerkte, mit Salzsäure eine tiefviolette Lösung. Wird X weiterhin in Benzol-Lösung mit Aluminiumchlorid kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so erhält man, wie bei dem direkten Verfahren, 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren (XI). Durch diese Beobachtung scheint die Annahme des Reaktionsverlaufs von IX → XI sehr wahrscheinlich:



Eine weitere Stütze für die Konstitution des 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluorens (XI) ist durch den oxydativen Abbau gegeben. Es hat nur schwach saure Eigenschaften und löst sich erst in ziemlich konzentrierter Natronlauge. Wird es in dieser Lösung mit gelinden Oxydationsmitteln, wie Persulfat oder Hypobromit, behandelt, so erhält man einen tief braunroten Körper, dem wahrscheinlich die Konstitution eines 3-Oxo-9-phenyl-1.2-benzofluorens (XII) zukommt. 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren (XI) kann bei stärkerer Oxydation mit Chromsäure in Eisessig leicht in 2-[Benzophenon-o-yl]-1.4-naphthochinon (XIII) übergeführt werden.



Wird 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren heiß in Eisessig gelöst und mit einem Überschuß an Brom versetzt, so erhält man nach einem wahrscheinlich ähnlichen Reaktionsverlauf 2-[Benzophenon-o-yl]-3-brom-1.4-naphthochinon (XIV). Bei der Zinkstaub-Destillation liefert das 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren 9-Phenyl-1.2-benzofluoren, das identisch ist mit dem oben beschriebenen. Dadurch ist bewiesen, daß dem 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren (XI) und dem 9-Phenyl-1.2-benzofluoren (V) dasselbe Ringskelett zugrunde liegt.

Überraschend ist bei den hier beschriebenen Kondensationen durch Aluminiumchlorid, daß Ringschlüsse zu fünfgliedrigen carbocyclischen Ringen eintreten. Diese Wirkungsweise des Aluminiumchlorids, über die nahezu

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 89, 774 [1906].

nichts bekannt ist, ist insofern bemerkenswert, als der Ringschluß nicht nach der freien *peri*-Stellung des Naphthalins erfolgt, wobei sechsgliedrige Ringe entstehen müßten, deren Bildung im allgemeinen durch Aluminiumchlorid sehr leicht vor sich geht.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Ernst Hempel.)

9-Phenyl-1,2-benzofluoren (V).

Molekulare Mengen Naphthalin und Benzophenon-chlorid werden in der 5—10-fachen Menge reinen Benzols gelöst und unter Eiskühlung mit 1 Mol. Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, wird am siedenden Wasserbad 20 Min. erhitzt. Die anfangs braune Doppelverbindung wird mehr grünlich und besteht aus einer dicken und einer dünnen Schicht. Nach dem Abkühlen wird in der bekannten Weise zerlegt, das Reaktionsprodukt mit Benzol aufgenommen, die Lösung getrennt, das Benzol abgedampft und das Zurückbleibende, das in dieser Form nicht leicht krystallisiert, am besten in einem Säbelkolben im Vakuum bei 14 mm und etwa 280° destilliert. Das glasige, spröde, leicht bräunliche Destillat zerfällt beim Zerreißen mit Äther sofort krystallin. Aus Eisessig erhält man schöne, farblose Nadeln, die bei 196° schmelzen (Ullmann und Mouraview-Winogradoff, 1. c.: 195.5°⁷⁾) und sich in konz. Schwefelsäure olivgrün lösen. Diese Lösung wird nach einigem Stehen hellbraun.

20.78 mg Sbst.: 71.89 mg CO₂, 10.62 mg H₂O.

C₂₃H₁₆ (292.13). Ber. C 94.48, H 5.52. Gef. C 94.35, H 5.72.

Dieser Kohlenwasserstoff kann auch erhalten werden, wenn man 3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluoren in der bekannten Weise mit Zinkstaub destilliert.

9-Phenyl-3,4-benzofluoren (VIII)

wird wie oben angegeben dargestellt und aufgearbeitet, nur wird zur Beendigung der Reaktion statt 20 Min. nur 5 Min. zum Sieden des Benzols erhitzt. Wird etwa 10 Min. zum Sieden erhitzt, so erhält man ein Gemisch der beiden Fluoren-Derivate, das leicht durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig zu trennen ist, da das 9-Phenyl-3,4-benzofluoren bedeutend leichter löslich ist als sein Isomeres. Aus Alkohol umgelöst, bildet es farblose, flache Nadeln, die unscharf bei 135—138° schmelzen (Ullmann und Mouraview-Winogradoff, 1. c.: 137°) und sich in konz. Schwefelsäure mit einem violetten Rot lösen.

0.1151 g Sbst.: 0.3976 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.0922 g Sbst. in 17.00 g Phenanthren: Δ im Mittel = 227°.

C₂₃H₁₆ (292.13). Ber. C 94.48, H 5.52, M-G. 292.13. Gef. C 94.21, H 5.55, M-G. 287.

9-Phenyl-9-oxy-[1',4'-benzochinono-2',3':1,2'-fluoren] (VI?).

9-Phenyl-1,2-benzofluoren wird in der etwa 30-fachen Menge reinem Eisessig gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung von der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Chromsäure-anhydrid versetzt. Nachdem man zur Beendigung der Reaktion einige Minuten gekocht hat, wird vorsichtig mit Wasser versetzt

⁷⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

und das ausfallende dicke, rotbraune Öl mehrfach aus Alkohol umgelöst. Man erhält gelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen und bei 154^0 (Ullmann und Mouraview-Winogradoff, 1. c.: 151^0) schmelzen. Beim Lösen in Eisessig und Versetzen mit konz. Salzsäure entsteht eine rote Färbung. Aus der Mutterlauge kann etwas *o*-Benzoyl-benzoësäure (Schmp. 127^0) isoliert werden. Diese Erscheinungen stimmen mit den von Ullmann und Mouraview-Winogradoff 1. c. angegebenen überein.

3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren (XI).

Molekulare Mengen von α -Naphthol und Benzophenon-chlorid werden in der etwa 5-fachen Menge reinem Benzol gelöst. Beim Mischen der Komponenten kann man eine violette Färbung beobachten. Wird diese Lösung unter Eiskühlung mit 1 Mol. Aluminiumchlorid versetzt, so wird stürmisch Chlorwasserstoff entbunden. Nach etwa 5—10 Min. langem Erhitzen im siedenden Wasserbade wird das Reaktionsgemisch orangebraun. Es wird nach dem Abkühlen wie üblich zerlegt und das Benzol mit Dampf abgetrieben. Die zurückbleibende weiße Masse wird zerstoßen und mit etwas Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus Eisessig erhält man schöne, farblose, flache Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure hellbraun lösen und im zugeschmolzenen Schmelzpunktsrohr bei 240^0 schmelzen. Die Krystalle, die beim Trocknen unter Verlust von Krystall-Eisessig matt und undurchsichtig werden, haben häufig einen roten Schimmer, der durch Oxydation hervorgerufen wird, und den man vermeiden kann, wenn man dem Eisessig beim Krystallisieren eine kleine Menge Zinkstaub zusetzt. Sie lösen sich nur in ziemlich konzentrierten Alkalien. Diese Lösung hydrolysiert bei starkem Verdünnen.

Das 3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren kann in genau derselben Weise mit Aluminiumchlorid aus 4-[Diphenyl-methylen]-1.4-dihydro-1-oxo-naphthalin (Darstellung siehe im theoretischen Teil) erhalten werden.

22.32 mg Sbst.: 73.20 mg CO_2 , 10.76 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$ (308.13). Ber. C 89.57, H 5.24. Gef. C 89.44, H 5.40.

3-Oxo-9-phenyl-1.2-benzofluoren (XII?).

3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren wird heiß in konz. Natronlauge gelöst, bis zur beginnenden hydrolytischen Ausscheidung mit siedendem Wasser verdünnt und mit der berechneten Menge Kaliumpersulfat oder Natriumhypobromit versetzt. Es fällt sofort ein brauner Körper aus, der sich bald zu einer zähen, schnell erstarrenden Masse zusammenballt. Diese wird am besten getrocknet und im Vakuum im CO_2 -Strom sublimiert. Man erhält aus Eisessig oder Alkohol schöne, glänzende, rotbraune, längliche Blättchen, die bei 207^0 schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure braun lösen. Mit Zinkstaub in Eisessig oder alkalischem Hydrosulfit entsteht eine fast farblose, küpen-artige Lösung.

Der Kohlenstoff-Wert der Analyse lässt jedoch aus unbekannten Gründen auch nach mehreren Krystallisationen nach der Schmelzpunkts-Konstanz zu wünschen übrig.

22.99 mg Sbst.: 75.40 mg CO_2 , 9.57 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}$ (306.11). Ber. C 90.16, H 4.61. Gef. C 89.45, H 4.66.

2-[Benzophenon-*o*-yl]-1.4-naphthochinon (XIII).

3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren wird in der etwa 20—30-fachen Menge reinen Eisessigs suspendiert und allmählich mit dem gleichen Gewicht

Chromsäure-anhydrid siedend heiß oxydiert. Schon in der Hitze fallen gelbe Krystalle aus. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und aus Nitrobenzol, Eisessig oder verd. Pyridin umgelöst. Man erhält gelbe, derbe Krystalle, bei der Verwendung von Pyridin gelbe Nadeln, die sich in Schwefelsäure gelbgrün lösen, bei $318-319^\circ$ schmelzen und mit alkalischem Hydrosulfit eine farblose, küpen-artige Lösung geben.

21.35 mg Sbst.: 63.87 mg CO_2 , 8.08 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (338.11). Ber. C 81.63, H 4.17. Gef. C 81.59, H 4.24.

2-[Benzophenon-o-yl]-3-brom-1,4-naphthochinon (XIV).

Eine zum Sieden erhitzte Suspension von 3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluoren (XI) wird tropfenweise mit einem Überschuß an Brom versetzt. Schon in der Siedehitze fallen tiefbraune Krystalle aus, die nach dem Abdestillieren des Überschusses an Brom nach dem Erkalten abfiltriert werden. Aus Eisessig erhält man tief braunrote, flache Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure stark rot lösen und bei 224° schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 0.2628 g CO_2 , 0.0313 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 0.0521 g AgBr.

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ (417.02). Ber. C 66.18, H 3.14, Br 19.16. Gef. C 66.24, H 3.24, Br 19.31.

73. H. Raudnitz: Berichtigung.

(Eingegangen am 13. Januar 1930.)

Eine Literatur-Zusammenstellung¹⁾ der Arbeiten R. Wolffenstein veranlaßt mich zu nachstehender Berichtigung: Moritz und Wolffenstein²⁾ gelangten bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkyl-Seitenketten zu den entsprechenden Dibenzyl-Kohlenwasserstoffen, z. B. von Toluol zum Dibenzyl. In analoger Weise erhielten Kattwinkel und Wolffenstein³⁾ aus dem *p*-Tolunitril das *p,p'*-Dicyan-dibenzyl. Diese Reaktion des Kaliumpersulfats wurde auf das *p*-Kresol übertragen, um auf diese Weise zu einem Dioxy-dibenzyl zu gelangen. Es soll auch hierbei, wenn die Einwirkung des Kaliumpersulfats in neutraler Lösung vor sich geht, nach Kūmagai und Wolffenstein⁴⁾ eine derartige Kondensation eintreten, während in saurer Lösung keine Kondensation der Kresol-Kerne zu einer Dibenzyl-Verbindung erfolgt, sondern unter Verschiebung der Methylgruppe und Zuführung eines Sauerstoffatoms Homo-hydrochinon (1-Methyl-2,5-dioxy-benzol) entsteht. Erwähnt sei noch das Dtsch. Reichs-Pat. 81298⁵⁾, dem zufolge bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol in alkalischer Lösung Homo-brenzcatechin (1-Methyl-3,4-dioxy-benzol) gebildet wird.

Was nun die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf *p*-Kresol in neutraler Lösung anlangt, habe ich festgestellt, daß nicht, wie zu erwarten, Seitenketten-, sondern Kern-Wasserstoffe in Reaktion treten und das entstandene Reaktionsprodukt nicht *p,p'*-Dioxy-dibenzyl, sondern 3,3'-Di-*p*-kresol ist.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **42**, 1150 [1929].

²⁾ B. **32**, 432 [1899].

³⁾ B. **84**, 2423 [1905].

⁴⁾ B. **41**, 297 [1908].

⁵⁾ Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **4**, 121.