

ADOLF SIEGLITZ und HELMUT TRÖSTER *)

Über 3-Hydroxy-fluoranthene

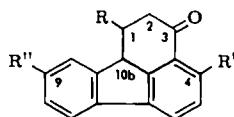
Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farbstoffe
der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. April 1963)

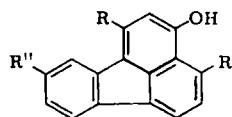
3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthene und seine Derivate werden mit Luft in alkalischem Medium zu 3-Hydroxy-fluoranthenen aromatisiert. Einige 3-Hydroxy-fluoranthene geben Molekülkomplexe mit Fluorenon-carbonsäure-(1). Die IR-Spektren dieser Komplexe und die IR-Spektren verschiedenfarbiger Fluorenoncarbonsäuren werden diskutiert. Die Überführung von 3-Hydroxy-fluoranthenen in indigoide Farbstoffe wird beschrieben.

Kürzlich wurde berichtet¹⁾, daß verschiedene 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen-carbonsäuren, ihre Ester, Amide und Anilide bei Behandlung mit Luft in alkalischem Medium zu entsprechenden 3-Hydroxy-fluoranthen-carbonsäuren und ihren Abkömmlingen aromatisiert werden.

Auch auf die Stammverbindung der Reihe, das 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthene (I)^{2,3)} läßt sich die Reaktion in gleicher Weise übertragen.



- I: R, R', R'' = H
- II: R = CH₃; R', R'' = H
- III: R = H; R', R'' = Br
- IV: R = H; R', R'' = Cl
- V: R, R' = H; R'' = Cl
- VI: R = CH₃; R' = H; R'' = Cl
- VII: R = C₆H₅; R', R'' = H



- VIII: R, R', R'' = H
- IX: R = CH₃; R', R'' = H
- X: R = H; R', R'' = Br
- XI: R = H; R', R'' = Cl
- XII: R, R' = H; R'' = Cl
- XIII: R = CH₃; R' = H; R'' = Cl
- XIV: R = C₆H₅; R', R'' = H

Das so in guter Ausbeute gewonnene 3-Hydroxy-fluoranthene (VIII) wurde bereits von J. v. BRAUN und G. MANZ⁴⁾ aus Fluoranthen-3-sulfoäthylamid durch Verschmelzen mit Alkali und aus 3-Amino-fluoranthen (XXXI)⁵⁾ durch Hydrolyse mit Salzsäure erhalten. Die früheren Angaben zeigen, daß beide (vom Fluoranthen aus-

*) Auszug aus der Dissertation, H. TRÖSTER, Techn. Hochschule München 1961; vgl. Angew. Chem. 74, 160 [1962] (Vortragsreferat).

1) A. SIEGLITZ, H. TRÖSTER und P. BÖHME, Chem. Ber. 95, 3013 [1962].

2) A. CAMPBELL und S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1949, 2623.

3) M. C. KLOETZEL und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 59, 2211 [1937]; M. C. KLOETZEL und F. L. CHUBB, ebenda 72, 150 [1950]; B. L. DOWELL, G. SMOLINSKY und H. RAPOPORT, ebenda 84, 3531 [1962].

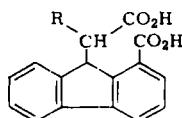
4) Liebigs Ann. Chem. 488, 111 [1931].

5) Zur Trennung des 3-Nitro- von 8-Nitro-fluoranthen vgl. auch M. C. KLOETZEL, W. KING und J. H. MENKES, J. Amer. chem. Soc. 78, 1165 [1956].

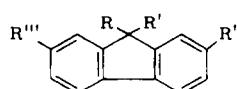
gehenden) Wege mühsam und verlustreich sind. Sie beinhalten keine Möglichkeit, weitere Abkömmlinge von VIII darzustellen. Dagegen ermöglicht die neugefundene Darstellungsweise die Übertragung auf eine größere Zahl von Homologen und Substitutionsprodukten⁶⁾.

Erst nach Abschluß der Arbeit wurde uns eine Veröffentlichung von N. CAMPBELL, J. T. CRAIG und K. NICHOLL⁷⁾ über die Dehydrierung von I zu VIII mittels Palladium-Kohle in Methylnaphthalin bekannt.

Die als Ausgangsstoffe dienenden 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen I—VII sind durch Ringschluß aus Fluoren-propionsäuren-(9) zugänglich. Zwei bereits bekannte Stoffe der Reihe, die 1-Methyl-Verbindung II⁸⁾ und die 4.9-Dibrom-Verbindung III⁹⁾, wurden auf ihre Aromatisierbarkeit geprüft. Auch in diesen Fällen verlief die Überführung in die Hydroxyverbindungen IX und X mit guten Ausbeuten. IX lieferte bei Belichtung in der früher¹⁾ für VIII beschriebenen Weise α -Methyl-1-carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XV).



XV: R = CH_3
XVI: R = C_6H_5



XVII: R = CO_2CH_3 ; R', R'', R''' = Cl
XVIII: R = CO_2CH_3 ; R' = H; R'', R''' = Cl
XIX: R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; R' = H; R'', R''' = Cl

XX: R, R' = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; R'', R''' = Cl

XXI: R, R' = CH_2CH_2 ; R'', R''' = Cl

XXII: R = OH; R' = H; R'', R''' = Cl

XXIII: R, R' = $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$; R'', R''' = Cl

XXIV: R, R' = $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$; R'', R''' = Cl

XXV: R, R' = $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$; R'', R''' = H

XXVI: R, R' = $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2$; R'', R''' = H

XXVII: R = CO_2CH_3 ; R', R''' = H; R'' = Cl

XXVIII: R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; R', R''' = H; R'' = Cl

XXIX: R = $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; R', R''' = H; R'' = Cl

Für die Darstellung des 4.9-Dichlor-3-hydroxy-fluoranthen (XI) chlorierte man zunächst Fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XVII) in Chloroform¹⁰⁾. Die in einer Versuchsreihe nicht über 27.5% gefundene Ausbeute an 2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XVIII) ließ sich in Propylenoxyd¹⁾ auf 48.5% steigern. Anlagerung von Acrylsäurenitril an XVIII lieferte die besten Ausbeuten an 2.7-Dichlor-

6) Das vorliegende Verfahren wurde durch das Deutsche Bundes-Pat. 1117569 v. 28. 4. 60/23. 11. 61 geschützt; vgl. C. A. 56, 14188 [1962].

7) Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 65, Pt. 3, 223 [1959—1960], referiert C. A. 55, 24703 [1961].

8) S. H. TUCKER, J. chem. Soc. [London] 1949, 2182.

9) TH. HOLBRO und E. TAGMANN, Helv. chim. Acta 33, 2178 [1950]. Zur Darstellung der 2.7-Dibrom-fluoren-propionsäure-(9) vgl. auch A. SIEGLITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 2246 [1920].

10) E. J. GREENHOW, A. S. HARRIS und E. N. WHITE, J. chem. Soc. [London] 1954, 3116, erhielten so die entsprechende 2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(9).

fluoren-propionsäure-(9) (XIX), wenn man nur kurz erwärmte und dann sofort verseifte. Man konnte so die Bildung von Dipropionsäure XX hintanhalten. Die Monopropionsäure XIX läßt sich als schwerlösliches Natriumsalz abscheiden. Diese auch in weiteren Fällen beobachtete Schwerlöslichkeit der Natriumsalze der Monopropionsäuren ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Abtrennung dieser Säuren.

Vollzog man dagegen die Anlagerung von Acrylsäurenitril durch einwöchiges Stehenlassen⁸⁾ der Reaktionslösung bei Raumtemperatur, dann entstand überwiegend Dipropionsäure XX neben einer alkaliunlöslichen Verbindung, deren analytische Daten und die im IR-Spektrum auftretende, für γ -Lactone charakteristische $C=O$ -Bande bei $1780/cm^{11)}$ auf 2.7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren-propionsäure-(9)-lacton (XXI) deuten. Dessen Bildung läßt auf intermediäres Vorhandensein von 2.7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren (XXII) im Reaktionsgemisch schließen. Es ist bekannt, daß Fluoren-carbonsäure-(9)-ester in alkalischen Milieu luftempfindlich sind und zu 9-Hydroxy-fluoren-carbonsäure-(9)-estern oxydiert werden^{2, 12)}. Im vorliegenden Fall könnte so aus XVIII durch Oxydation 2.7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester und daraus durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung¹³⁾ XXII entstanden sein.

Zum Beweis wurde XXII¹⁴⁾ nach einem für 9-Hydroxy-fluoren angegebenen Verfahren^{15, 16)} in das Lacton XXI übergeführt.

Versuche, das Lacton XXI aus der entsprechenden Paraconsäure, dem γ -Lacton der 2.7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren-bernsteinsäure-(9) (XXIII) durch Decarboxylierung darzustellen, hatten keinen Erfolg. Man erhielt dabei β -[2.7-Dichlor-fluorenylidene]-propionsäure (XXIV), die sich, wie nach Literaturangaben¹⁶⁾ für das chlorfreie Produkt XXV zu erwarten, nicht mehr in XXI umwandeln ließ.

Die Paraconsäure XXIII und die ihr entsprechende, gleichfalls noch nicht beschriebene chlorfreie γ -Biphenylen-paraconsäure XXVI wurden durch gelinde Oxydation von 2.7-Dichlor-fluoren-bernsteinsäure-(9)¹⁾ bzw. von Fluoren-bernsteinsäure-(9)¹⁾ mit Kaliumpermanganat erhalten. Auch die Kohlendioxydabspaltung aus der Paraconsäure XXVI ergab kein Lacton, sondern β -Fluorenylidene-propionsäure (XXV)¹⁷⁾.

Der Ringschluß der Propionsäure XIX zu IV und der Übergang in das 4.9-Dichlor-3-hydroxy-fluoranthen (XI) verliefen normal.

Zur Darstellung von 9-Chlor-3-hydroxy-fluoranthen (XII) wurde Fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XVII) in Propylenoxyd mit der berechneten Menge Chlor chloriert. Man erhielt neben 29.7% 2-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XXVII) wenig Dichlorester XVIII. XXVII ergab bei Oxydation das bekannte 2-Chlor-fluorenon¹⁴⁾. Unter den oben beschriebenen Bedingungen erhielt man aus

¹¹⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 149, Verlag D. Stein-kopff, Darmstadt 1955.

¹²⁾ W. WISLICENUS und W. MCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2772 [1913].

¹³⁾ H. KLINGER, Liebigs Ann. Chem. **389**, 237 [1912].

¹⁴⁾ CH. COURTOT und C. VIGNATI, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 1179 [1927].

¹⁵⁾ N. CAMPBELL und A. E. S. FAIRFULL, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1239.

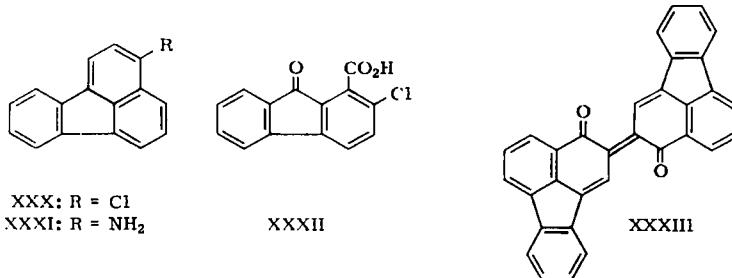
¹⁶⁾ D. M. W. ANDERSON, N. CAMPBELL, J. T. CRAIG und D. A. CROMBIE, J. chem. Soc. [London] **1960**, 781.

¹⁷⁾ W. BORSCHE und J. NIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1998 [1936].

XXVII mit Acrylsäurenitril 72.5% der 2-Chlor-fluoren-propionsäure-(9) (XXVIII). Der Ringschluß verlief normal mit einer Ausbeute von 69%. In den Laugen wurde kein Isomeres gefunden, so daß anzunehmen ist, daß der Ringschluß nur in einer Richtung verläuft. Nach früheren Erfahrungen bei dem Ringschluß der 2-Brom-fluoren-bernsteinsäure-(9)¹⁾ war 9-Chlor-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (V) zu erwarten. Zum Beweis wurde das Ringketon zu einer Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) oxydiert. Diese erwies sich identisch mit der aus der bekannten 7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(1)¹⁸⁾ über das Amin nach SANDMEYER dargestellten 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1). Als feste Substanz ist sie orangerot, ähnlich der ziegelroten Fluorenon-carbonsäure-(1).

Die Aromatisierung des somit als 9-Chlor-Derivat sichergestellten Ketons V mit Luft zu XII verlief mit 77% Ausbeute.

Zum Vergleich mit der 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) wurde noch die 2-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) (XXXII) dargestellt. Man chlorierte Fluoranthen mit der berechneten Menge Chlor und trennte das noch unbekannte 3-Chlor-fluoranthen (XXX) über sein Pikrat ab. Man erhielt XXX auch aus 3-Amino-fluoranthen (XXXI)^{4,5)} nach SANDMEYER. Oxydation von XXX mit Dichromat ergab die Carbonsäure XXXII.



In festem Zustand ist sie im Gegensatz zur 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) gelb. Gleiche Farbunterschiede zeigen auch die gelbe 2-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1)¹⁹⁾ und die orangerote 7-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1)^{1,19)}. Andererseits besitzen 2.7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(1)¹⁾ und 2.7-Dibrom-fluorenon-carbonsäure-(1)^{9,19)} gelbe Farbe. Auf diese Farbunterschiede wird weiter unten eingegangen.

Bei Anlagerung von Allylcyanid⁸⁾ an XXVII entstand β -Methyl-2-chlor-fluoren-propionsäure-(9) (XXIX) in zwei diastereomeren Formen. Beim Ringschluß des Gemisches der Diastereomeren konnte nur *ein* Ringketon (VI) gefaßt werden. Bei der Oxydation ergab es wieder 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1), bei der Aromatisierung die Hydroxyverbindung XIII.

¹⁸⁾ R. J. GARASCIA, E. F. FRIES und C. CHING, J. org. Chemistry 17, 226 [1952]; C. F. KOELSCH und A. F. STEINHAUER, ebenda 18, 1516 [1953]; E. K. WEISBURGER und J. H. WEISBURGER, ebenda 21, 1386 [1956].

¹⁹⁾ N. CAMPBELL, W. W. EASTON, J. L. RAYMENT und J. F. K. WILSHIRE, J. chem. Soc. [London] 1950, 2784. Diese Autoren haben auch beobachtet, daß sich 2-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1) und 2.7-Dibrom-fluorenon-carbonsäure-(1) im Gegensatz zu 7-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1) mit Methanol und Schwefelsäure nicht verestern lassen.

In den bisher beschriebenen Fällen verlief die Aromatisierung normal. Dagegen schien sie bei dem 1-Phenyl-3-oxo-1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthen (VII)¹⁵⁾ zunächst einen abweichenden Verlauf zu nehmen. Bei Behandlung von VII mit Luft in alkalischerem Milieu wurde ein Gemisch mehrerer Stoffe erhalten, das jedoch mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu Azofarbstoffen kuppelte. Bei der Aufarbeitung ließen sich mit geringen Ausbeuten drei Produkte fassen.

Das erste war Fluorenon-carbonsäure-(1). Eine zweite, farblose, benzolunlösliche Substanz, die bei verschiedenen Ansätzen in wechselnden, geringen Mengen anfiel, erwies sich als α -Phenyl-1-carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XVI). Ihre Entstehung wird wahrscheinlich durch die früher beschriebene¹⁾ Lichtreaktion verursacht.

Das dritte Produkt, rote Nadeln vom Schmp. 177–178,5°, erwies sich als 1:1-Molekülkomplex von 1-Phenyl-3-hydroxy-fluoranthen (XIV) mit Fluorenon-carbonsäure-(1). Es löste sich mit gelber Farbe in kalter 2*n* NaOH und wurde daraus mit Salzsäure unverändert gefällt. Benzoylierung der alkalischen Lösung ergab die Benzoylverbindung von XIV; aus den Laugen ließ sich Fluorenon-carbonsäure-(1) isolieren.

Bei Wiederholung der Versuche wurde XIV unmittelbar aus dem Aromatisierungsgemisch über seine Benzoylverbindung abgetrennt und so mit besserer Ausbeute gefaßt. Bei Belichtung ergab XIV die schon erwähnte Dicarbonsäure XVI.

Auch 3-Hydroxy-fluoranthen (VIII) und 1-Methyl-3-hydroxy-fluoranthen (IX) lassen sich mit Fluorenon-carbonsäure-(1) zu tiefroten Additionsverbindungen vereinigen, nicht jedoch die halogenhaltigen Hydroxyfluoranthene X, XI und XII. Andererseits bilden 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) und 7-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1) mit VIII tiefrote Komplexverbindungen.

Dagegen liefern α - und β -Naphthol sowie Phenol keine Komplexe mit Fluorenon-carbonsäure-(1). Ebensowenig bilden sich diese aus 3,4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)²⁰⁾, aus der gelben 2-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) (XXXII) und aus 2,7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(1).

Dieses unterschiedliche Reaktionsvermögen und die oben erwähnten Farbunterschiede der Fluorenon-carbonsäuren-(1) gaben Veranlassung zur IR-spektroskopischen Untersuchung²¹⁾ der genannten und einiger Vergleichssubstanzen²²⁾. Anschließend seien die IR-Spektren der Komplexverbindungen diskutiert.

Besonders charakteristisch ist die unterschiedliche Ausbildung der *OH*-Valenzschwingung bei den verschiedenen Carbonsäuren. Die Carbonsäure 3 bis 6 (lfd. Nr. der Tab. 1) mit einer nicht durch Nachbargruppen beeinflußten Carboxylgruppe zeigen übereinstimmend das für dimere Carbonsäuren charakteristische Bild einer breiten, hier zwischen 3100 und 2900/cm auftretenden Bande.

20) H. STOBBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3383 [1907]; A. SCHAARSCHMIDT, ebenda 48, 1826 [1915].

21) Eine gegenüber den vorliegend besprochenen Befunden wesentlich vertiefte UV- und IR-spektroskopische Untersuchung wurde unter Leitung von Herrn Dozent Dr. F. DÖRR durch Herrn Dipl.-Chem. G. DEMMERING in der vor kurzem genehmigten Dissertation „Über die Struktur der intramolekularen Wasserstoffbrücke in den Fluorenon-1-carbonsäuren und ihren Einfluß auf die Farbe dieser Verbindungen“ am Physikalisch-Chemischen Institut der Techn. Hochschule München vorgenommen. Eine Veröffentlichung wird an anderer Stelle erfolgen. Wir danken Herrn Dr. F. DÖRR für Diskussion und für die Erlaubnis, einige Ergebnisse dieser ausführlichen Arbeit bei obigen Ausführungen vorweg zu verwenden.

22) Die Darstellung dieser Vergleichssubstanzen wird in der nachfolgenden Mitteilung beschrieben.

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden in cm^{-1}

Lfd. Nr.	Verbindung	Farbe	OH	CO (Keto)	CO (Carboxyl)
1	Fluorenon	gelb	—	1715	—
2	2.7-Dichlor-fluorenon	gelb	—	1710	—
3	Fluoren- carbonsäure-(4)	farblos	2975	—	1690
4	2.7-Dichlor-fluoren- carbonsäure-(4)	farblos	3080—2900	—	1702
5	Fluorenon- carbonsäure-(4)	gelb	2960	1712	1682
6	2.7-Dichlor-fluorenon- carbonsäure-(4)	gelb	3080	1700	1730
7	2-Chlor-fluorenon- carbonsäure-(1)	gelb	3200	1707	1745
8	2.7-Dichlor-fluorenon- carbonsäure-(1)	gelb	3250	1712	1748
9	Fluorenon- carbonsäure-(1) ²³⁾	ziegelrot	2930 2730 2650	1668	1738
10	7-Chlor-fluorenon- carbonsäure-(1)	orangerot	2930 2710 2630	1689	1735
11	7-Brom-fluorenon- carbonsäure-(1)	rotorange	2890 2684 2610	1681	1732
12	3.4-Benzo-fluorenon- carbonsäure-(1)	bordeauxrot	2875 2620	1653	1722
13	Fluorenon- dicarbonsäure-(1.8)	orange	2940 2550	1643	1730 1700

Mit dem Vorliegen innerer Oxoniumsalze hat schon A. HANTZSCH²⁴⁾ die Eigenfarbe der ziegelroten Fluorenon-carbonsäure-(1) (9) und der bordeauxroten 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) (12) erklärt. Auch R. KUHN und U. BREYER²⁵⁾ vermuten die Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke zwischen der 1-Carboxyl- und der 9-Ketogruppe auf Grund der Cyanhydrinbildung von (9).

Tatsächlich besitzen die roten Carbonsäuren (9 bis 12) mehrere verhältnismäßig scharfe OH-Banden, die gegenüber den Banden von (3 bis 6) nach niederen Frequenzen stark in den Bereich von 2950 bis 2600/cm verschoben sind²⁶⁾ und die mit dem Auftreten starker intramolekularer Wasserstoffbrücken erklärt werden können. Auffallend ist, daß bei (7) und (8) im Bereich der OH-Frequenzen sowohl die ausgeprägten breiten Banden bei 3100 bis 2900/cm, wie auch die mehrfachen Banden der chelatisierten Säuren (9 bis 12) fehlen. Dafür tritt eine verhältnismäßig breite un-

²³⁾ M. L. JOSIEN und N. FUSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 748 [1957], finden die beiden C=O-Banden bei 1667 und 1745/cm.

²⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 226 [1916]; vgl. dazu H. STOBBE, ebenda **48**, 441 [1915].

²⁵⁾ Chem. Ber. **94**, 742 [1961].

²⁶⁾ Die Aussonderung der OH- von den CH-Valenzschwingungen wird in der zitierten Arbeit²¹⁾ behandelt.

strukturierte Bande mit einem Maximum bei 3200 bzw. 3250/cm auf. Demnach wird durch das 2-ständige Chloratom in Nachbarschaft zur 1-Carboxylgruppe sowohl die Ausbildung von intermolekularen, wie auch von intramolekularen H-Brücken verhindert.

Im gleichen Sinne läßt sich die Lage der *Keton-C=O-Valenzschwingung* deuten. Während die C=O-Banden im Fluoren (1) bei 1715/cm, im 2,7-Dichlor-fluoren (2) bei 1710/cm und damit in Übereinstimmung bei (5 bis 8) im Bereich von 1712 bis 1700/cm auftreten, zeigen die chelatisierten Stoffe (9 bis 12) starke, für eine Chelat-bindung zu erwartende langwellige Verschiebungen der Keton-C=O-Banden nach 1690 – 1650/cm.

Die zweiten der bei den Ketocarbonsäuren (5 bis 12) auftretenden C=O-Banden wären dann der *Carboxyl-C=O-Valenzschwingung* zuzuordnen. Sie liegen bei (3) mit 1690/cm und bei (5) mit 1682/cm erwartungsgemäß im Bereich der intermolekular dimer assoziierten Carboxylgruppe. In den gelben Chlorcarbonsäuren (6 bis 8) sind sie, vermutlich durch den induktiven Effekt des Chloratoms, nach 1748 – 1730/cm stark kurzwellig verschoben. Nochmals kommt zum Ausdruck, daß bei (7) und (8) das benachbarte elektronenanziehende Chloratom – entgegen dem Verhalten der *o*-Chlor-benzoësäure, die die für dimere Carbonsäuren typischen Banden besitzt – die Bildung dimerer Assoziate verhindert. Die in (9 bis 12) vorhandenen zweiten C=O-Banden im Bereich von 1738 – 1722/cm wären dann den infolge der Chelatisierung nicht mehr dimer assoziierbaren Carboxylgruppen zuzuschreiben.

Besondere Verhältnisse liegen bei der Fluoren-dicarbonsäure-(1,8) (13)¹¹ vor. Das Auftreten einer breiten OH-Bande bei 2940/cm und einer C=O-Bande bei 1700/cm deuten darauf hin, daß *eine* Carboxylgruppe dimer gebunden ist. Dagegen sprechen die OH-Frequenzen und die C=O-Bande bei 1730/cm für die Bildung einer intramolekularen H-Brücke der zweiten Carboxylgruppe mit der 9-Ketogruppe, deren C=O-Frequenz, wahrscheinlich infolge abwechselnder Beteiligung beider Carboxylgruppen, nach 1643/cm besonders weit langwellig verschoben ist.

Tab. 2. IR-Absorptionsbanden in cm^{-1}

Lfd. Nr.	Verbindung	Farbe	OH (Phenol)	OH (Carboxyl)	CO (Carboxyl)	CO (Keto)
14	3-Hydroxy-fluoranthen	blaßgelb	3280	—	—	—
9	Fluoren-carbonsäure-(1)	ziegelrot	—	2930 2730 2650	1738	1668
15	Komplex 14 + 9	karminrot	3120	2530	1704	1645
16	Komplex 1-Methyl- 3-hydroxy-fluoranthen + 9	zinnberrot	3370	2550	1710	1658
17	Komplex 1-Phenyl- 3-hydroxy-fluoranthen + 9	tiefrot	3200	2570	1708	1655
18	Komplex 14 + 7-Brom- fluoren-carbonsäure-(1)	tiefrot	3390	2565	1702	1645

Die phenolische OH-Bande des 3-Hydroxy-fluoranthens (14) liegt bei 3280/cm im Bereich zwischenmolekularer Wasserstoffbindung²⁷⁾. Die phenolischen OH-Banden der Komplexe 15–18 zeigen gegenüber dem 3-Hydroxy-fluoranthen (14) nur geringe Verschiebung und beteiligen sich demnach nur wenig an der Komplexbildung. Dagegen lassen die auffallenden Lageänderungen sowohl der OH-Banden als auch der C=O-Banden der Carboxylgruppen, wie auch der C=O-Banden der Ketogruppen, erkennen, daß die Chelatbindung der Fluorenon-carbonsäure-(1) mit der Komplexbildung verstärkt wird.

Mit der weiteren Bearbeitung dieser Komplexverbindungen sind wir beschäftigt.

Die durch die Komplexbildung und die Lichtreaktion angezeigte Reaktionsfreudigkeit der 3-Hydroxy-fluoranthene gab sich noch bei einer weiteren Beobachtung zu erkennen.

Bei Aufarbeitung von VIII aus der Aromatisierungslösung beobachtete man stets die Bildung geringer Mengen eines blauen Farbstoffs. Er erwies sich als Bis-[fluoranthen-(2)-indigo] (XXXIII). Ähnliche Zweikernchinone sind in der Naphthalinreihe bekannt^{28, 29)}.

Man kann XXXIII leicht durch Oxydation alkalischer Lösungen von VIII mit Kaliumhexacyanoferrat(III) gewinnen. Analog lassen sich auch aus den Hydroxyverbindungen X, XI und XII Zweikernchinone erhalten, die nicht näher untersucht wurden. Die tiefblauen Lösungen von XXXIII sind lichtempfindlich und verändern sich rasch unter Abscheidung graphitsfarbener Flocken. XXXIII verhält sich somit ähnlich wie Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)-indigo], dessen photochemische Umwandlung vor kurzem von D. SCHULTE-FROHLINDE und F. EBERHARDT beschrieben wurde²⁹⁾.

Aus VIII wurde durch Umsetzung mit Isatin-[*p*-chlor-anil] noch der entsprechende Indol-(2)-fluoranthen-(2')-indigo, aus XI das entsprechende Dichlorderivat dargestellt³⁰⁾.

Dagegen bilden die in 1-Stellung substituierten Hydroxyverbindungen IX und XIV keine Zweikernchinone und reagieren nicht mit Isatin-anil.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung von Chemikalien, den Herren Prof. Dr. W. SIEDEL und Dr. P. HARTMANN, Höchst, für die Aufnahme der IR-Spektren.

27) L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 76, Verlag D. Stein-kopff, Darmstadt 1955.

28) K. DIMROTH, F. KALK, R. SELL und K. SCHLÖMER, Liebigs Ann. Chem. **624**, 63 [1959].

29) Chem. Ber. **93**, 2880 [1960].

30) P. FRIEGLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 772 [1908].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Abkömmlinge von Fluoren-carbonsäure-(9)

Chlorierung von Fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XVII)

2-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XXVII): Man leitet unter Röhren in eine Lösung von 45 g (0.2 Mol) XVII in 300 ccm Propylenoxyd bei -5° langsam 14 g (0.2 Mol) Chlor ein, röhrt 1 Stde. bei Raumtemperatur nach, verdunstet das Propylenoxyd in einer weiten Porzellanschale auf dem Dampfbad, saugt den Kristallbrei scharf ab und kristallisiert mehrfach aus Methanol um. Farblose Nadeln. Schmp. 89–90°.

$C_{15}H_{11}ClO_2$ (258.7) Ber. C 69.63 H 4.29 Cl 13.71 Gef. C 69.58 H 4.41 Cl 13.56

Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen lassen sich weitere Anteile von XXVII (Gesamtausb. etwa 30%) neben etwas Dichlorester XVIII gewinnen.

Oxydation von 0.1 g XXVII in 16 ccm 50-proz. Essigsäure und 1.2 ccm Schwefelsäure mit 0.6 g *Natriumdichromat* durch 4 stdg. Kochen unter Rückfluß, Verdünnen mit 100 ccm Wasser, 1 tägliches Stehenlassen in der Kälte, Absaugen, Trocknen und Kristallisation aus Petroläther ergibt 2-Chlor-fluoren-9-ol vom Schmp. 118° (Lit.¹⁴): 123°.

2.7-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XVIII): Man löst 67.2 g (0.3 Mol) XVII in 360 ccm Propylenoxyd und leitet bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Kristallabscheidung in langsamem Strom Chlor ein, röhrt 30 Min. nach, lässt einige Std. in Eis stehen, saugt ab und wäscht mit Methanol. 39.2 g (48.5%) farblose Blättchen. Schmp. 172–174°.

$C_{15}H_{10}Cl_2O_2$ (293.2) Ber. Cl 24.19 Gef. Cl 23.84

Bei Chlorierung von 120 g XVII in 170 ccm Chloroform unter Eiskühlung und Röhren beginnt nach 4 Std. die Abscheidung von Kristallen. Man röhrt noch 2 Std., saugt scharf ab, wäscht mit Petroläther und trocknet. 43.2 g (27.5%), Schmp. 169–172°.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus der 13fachen Menge Chloroform/Methanol (1:1) (Aktivkohle) schmilzt das mit dem voranstehenden identische Produkt bei 172–174°.

B. Fluoren-propionsäuren-(9)

2.7-Dibrom-fluoren-propionsäure-(9): Man versetzt in Anlehnung an das für den bromfreien Ester XVII beschriebene Verfahren²⁾ eine Lösung von 1.1 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther mit 38.4 g (0.1 Mol) 2.7-Dibrom-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester⁹⁾ und 5.3 g trockenem *Acrylsäurenitril*, röhrt 6 Std. bei 50–60°, gibt zu der klaren grünlichen Lösung 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther und 150 ccm 10n KOH, kocht 2 Std. unter Rückfluß, wobei ein vorübergehend ausgefallener grünbrauner Niederschlag in Lösung geht, gießt in 600 ccm Wasser, kocht mit Aktivkohle auf, filtriert und säuert mit konz. Salzsäure an. Nach Kristallisation der trockenen Rohsäure (35.5 g) aus 400 ccm 75-proz. Essigsäure (Aktivkohle) erhält man 19 g 2.7-Dibrom-fluoren-propionsäure-(9) (48%) vom Schmp. 190–192° (Lit.⁹): 190–193°. Die nebenher entstandene 2.7-Dibrom-fluoren-dipropionsäure-(9,9) wird aus den Laugen mit Wasser gefällt. Nach Umfällen aus Natronlauge/Salzsäure wird sie mit Methanol/Schwefelsäure verestert. Man erhält den Dimethylester in farblosen Schuppen. Schmp. 106–108°.

$C_{21}H_{20}Br_2O_4$ (496.2) Ber. C 50.82 H 4.06 Br 32.12 Gef. C 50.95 H 4.21 Br 32.33

Durch 5 stdg. Kochen von 1.5 g Ester in 100 ccm 50-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß entsteht die Dipropionsäure. Schmp. 300–302° nach 2 maliger Kristallisation aus 50-proz. Essigsäure.

$C_{19}H_{16}Br_2O_4$ (468.2) Ber. C 48.74 H 3.44 Br 34.14 Gef. C 48.63 H 3.55 Br 34.71

2.7-Dichlor-fluoren-propionsäure-(9) (XIX): Man versetzt eine Lösung von 0.6 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Äthylenglykol-monomethyläther mit 44 g (0.15 Mol) XVIII und dann auf einmal mit 8 g (0.15 Mol) Acrylsäurenitril und erhitzt unter Umschütteln auf dem Dampfbad. Nach etwa 5 Min. beginnt die Reaktion unter rascher Braunfärbung der gelbgrünen Lösung. Man läßt noch 5 Min. reagieren, versetzt mit 150 ccm Äthylenglykol-monomethyläther und 225 ccm 10n KOH, kocht 30 Min. unter Rückfluß, gießt die braungrüne Lösung in 1.5 l Wasser, kühlt ab, fällt mit konz. Salzsäure, läßt im Kühlschrank stehen und saugt scharf ab. Zur Trennung von XIX und XX löst man heiß in 500 ccm 2n NaOH. Beim Erkalten scheidet sich das schwerlösliche Natriumsalz von XIX ab. Man saugt die schwachgrünen Blättchen ab, löst in siedendem Wasser, fällt XIX mit Salzsäure, saugt kalt ab, wäscht saurefrei und trocknet. 32 g (69.5%). Schmp. 193—197°. Nach Umkristallisieren aus 640 ccm 80-proz. Essigsäure (Aktivkohle) bildet die Säure farblose Kristalle vom Schmp. 196—198°.

$C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ (307.2) Ber. C 62.56 H 3.94 Cl 23.08 Gef. C 62.88 H 4.20 Cl 23.15

Das IR-Spektrum zeigt eine C=O-Bande bei 1710/cm (Fluoren-propionsäure-(9): 1715/cm).

Aus der nach Abtrennung des Natriumsalzes mit 200 ccm Wasser verdünnten Lauge scheidet sich beim Stehenlassen noch weiteres Natriumsalz und geringe Mengen 2.7-Dichlorfluoren (Schmp. 189—191°) ab. Aus dem Filtrat erhält man beim Ansäuern 10 g Dipropionsäure XX.

Methylester von XIX: Der wie üblich (Methanol, Schwefelsäure) dargestellte Ester kristallisiert aus der 30fachen Menge Methanol in farblosen Blättchen vom Schmp. 84.5—85.5°.

$C_{17}H_{14}Cl_2O_2$ (321.2) Ber. C 63.57 H 4.39 Cl 22.08 Gef. C 63.67 H 4.35 Cl 22.06

2.7-Dichlor-fluoren-dipropionsäure-(9.9) (XX): Man vereinigt eine Lösung von 130 ccm Äthylenglykol-monomethyläther, 2.5 g Kaliumhydroxyd und 2.7 g Acrylsäurenitril (50 mMol) mit 9.8 g (33 mMol) XVIII, läßt 7 Tage bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln stehen, versetzt mit 100 ccm 10n KOH, kocht 8 Stdn. unter Rückfluß, gießt in 300 ccm Wasser, kocht mit Aktivkohle auf, filtriert und säuert tropfenweise mit verd. Salzsäure an. 8.6 g. Man löst in 2n NaOH, kocht kurz auf, filtriert von Lacton XXI ab, säuert das Filtrat an und kristallisiert die Abscheidung aus Eisessig um. Die Dipropionsäure XX kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 295—296°.

$C_{19}H_{16}Cl_2O_4$ (379.3) Ber. C 60.25 H 4.25 Cl 18.70 Gef. C 60.24 H 4.34 Cl 18.59

Das abfiltrierte Lacton wird aus Eisessig umkristallisiert. Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum beweisen seine Identität mit der unten beschriebenen Substanz XXI.

β -Fluorenylidene-propionsäure (γ -Biphenylen-isocrotonsäure) (XXV): Die durch starke hellblaue Fluoreszenz^{15,16)} erkennbare Säure entsteht aus XXVI durch Schmelzen bei 190 bis 195° sowie durch Kochen (3 Stdn.) mit Acetanhydrid. Als beste Methode erweist sich Lösen in der 5fachen Menge Eisessig, Zugabe des halben Volumens konz. Salzsäure, 30 Min. Kochen, Verdünnen mit Wasser und Absaugen. Die Säure zeigt Schmp. und Misch-Schmp. 201—202° mit anderweitig dargestelltem Material¹⁷⁾.

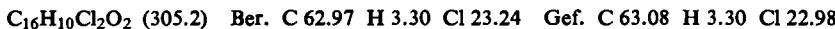
Der wie üblich (Methanol, Schwefelsäure) erhaltene Methylester schmilzt nach Kristallisation aus Methanol bei 61—62°.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64 Gef. C 81.31 H 5.67

Der wie üblich erhaltene Äthylester zeigt den Schmp. 75.5—76° (Lit. 16): 73—74°.

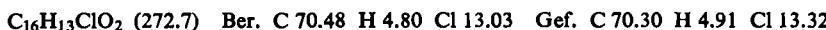
β -(2.7-Dichlor-fluorenylidene)-propionsäure (XXIV): Man löst 0.5 g XXIII in 50 ccm Eisessig, tropft in die siedende Lösung eine Mischung von 6 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Wasser ein, kocht 12 Stdn. unter Rückfluß, gießt in 200 ccm Wasser, saugt kalt ab,

wäscht säurefrei, trocknet und kristallisiert das Rohprodukt, 0.42 g (96 %) vom Schmp. 195°, aus 75-proz. Essigsäure, dann aus Benzol um. Blaßgelbe Kristallchen, Schmp. 202—203°.



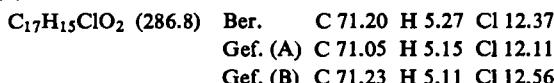
Die im UV-Spektrum der Säure auftretenden Frequenzen stimmen mit den für die chlorfreie Säure XXV angegebenen¹⁶⁾ gut überein und sprechen für die β -Stellung der Doppelbindung. Dagegen zeigt im IR-Spektrum die C=O-Bande mit 1702/cm eine auffallende Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen gegenüber der bei 1718/cm auftretenden C=O-Bande¹⁶⁾ von XXV.

2-Chlor-fluoren-propionsäure-(9) (XXVIII): Man gibt zur Lösung von 0.3 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther 25.9 g (0.1 Mol) 2-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (XXVII) und dann auf einmal 5.3 g (0.1 Mol) Acrylsäurenitril, erwärmt unter Umschütteln auf dem Dampfbad, bis nach etwa 5 Min. Reaktion und Braunfärbung eintritt, fügt nach weiteren 2 Min. 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther und 150 ccm 10n KOH zu, kocht 40 Min., verdünnt mit 1 l Wasser und säuert kalt an. Das abgeschiedene zähe grünliche Produkt wird in der Kälte fest. Es wird zerkleinert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 27.3 g. Schmp. 145—155°. Man trennt wie bei XIX von vorhandener Dipropionsäure. Die Rohsäure wird aus der 12fachen Menge 80-proz. Essigsäure umkristallisiert. 19.7 g (72.5 %) fast farblose Prismen. Schmp. 163—165°. Nach zweimaliger Kristallisation aus der 10fachen Menge 75-proz. Essigsäure Schmp. 164—165.5°.



β -Methyl-2-chlor-fluoren-propionsäure-(9) (XXIX): Man löst 1.1 g (0.2 Mol) Kaliumhydroxyd in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther, gibt 10 g (0.15 Mol) *Allylcyanid* und 25.8 g (0.1 Mol) Ester XXVII zu und läßt unter öfterem Umschütteln 7 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die bräunliche Lösung wird mit 55 ccm Äthylenglykol-monomethyläther und 140 ccm 10n KOH 3 Stdn. gekocht, mit 1 l Wasser verdünnt, mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Das bei Raumtemperatur teigige Produkt wird feucht aus 300 ccm 60-proz. Essigsäure (Aktivkohle) umkristallisiert. 14.4 g (50 %). Schmp. 148—164°. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 1.9 g (zusammen 57 %) gewinnen.

Trennung der diastereomeren Säuren: Durch 3 malige Kristallisation aus reichlich Eisessig läßt sich eine Säure (A) vom Schmp. 187—190° abtrennen und aus den Laugen durch Fällen mit Wasser und mehrfache Kristallisation aus der 10fachen Menge Eisessig eine zweite Säure (B) vom Schmp. 175—177° gewinnen. Zur Reinigung wurde A wie üblich (Methanol, Schwefelsäure) verestert, der Ester 2 mal aus Methanol umkristallisiert (farblose Nadelbüschel, Schmp. 63—78°) und durch Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure wieder verseift. A schmolz nach noch 2 maliger Kristallisation aus Eisessig konstant bei 190—192°. Misch-Schmp. mit Säure B 154—165°.



Das IR-Spektrum der Säure A zeigt eine C=O-Bande bei 1711/cm, das der Säure B bei 1708/cm.

C. 9-Hydroxy-fluoren-propionsäure-(9)-lactone

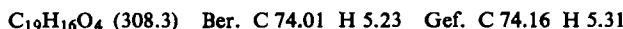
γ -Lacton der 9-Hydroxy-fluoren-bernsteinsäure-(9) (γ -Biphenylen-paraconsäure) (XXVI): Man löst 14.1 g *Fluoren-bernsteinsäure-(9)* (50 mMol) in 60 ccm 2n NaOH (120 mMol) und tropft bei Raumtemperatur langsam 0.2n KMnO₄ ein, bis die Permanganatfarbe bestehen bleibt, wozu etwa 55—70 mMol Permanganat benötigt werden. Man entfärbt mit einigen Tropfen Hydrogensulfitlösung, saugt vom Mangandioxyd ab, säuert das Filtrat vorsichtig

mit $5n$ HCl an, lässt einen Tag im Kühlschrank stehen, saugt ab und trocknet im Exsikkator. Aus dem Mangandioxyd lassen sich durch Extraktion mit Methylenchlorid 1–1.2 g Fluoren (10–12% d. Th.) gewinnen. Das trockene Rohprodukt, 11.2 g (80%), wird mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Harte, stark lichtbrechende farblose Kristalle vom Schmp. 187–190° (Zers., CO_2 -Entwicklung).



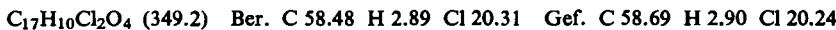
Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der bei etwa 1780 und 1710/cm zu erwartenden C=O-Banden eine breite, nicht strukturierte Bande mit einem Maximum bei 1740/cm.

Äthylester: Man verestert wie üblich (Äthanol, Schwefelsäure), gießt in überschüss. $2n$ Na_2CO_3 , nimmt den Ester in Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand in wenig absol. Äthanol und erhält farblose Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Äthanol glänzende Plättchen vom Schmp. 120–121° bilden.



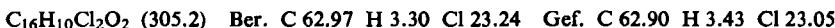
Im IR-Spektrum erkennt man eine C=O-Bande bei 1787/cm, die der Lacton-Carbonylgruppe, und eine C=O-Bande bei 1725/cm, die der Ester-Carbonylgruppe zuzuschreiben ist. Bei saurer Verseifung des Esters entsteht β -Fluorenylidene-propionsäure (XXV).

γ -Lacton der 2,7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren-bernsteinsäure-(9) (XXIII): Man verfährt, wie bei XXVI beschrieben, und erhält aus 17.5 g 2,7-Dichlor-fluoren-bernsteinsäure-(9) (50 mMol), gelöst in 1 l 0.1 n NaOH, 16.5 g (94%) rohe *Paraconsäure XXIII* vom Schmp. 220–235° (Zers.). Nach zweimaliger Kristallisation aus der 15fachen Menge 80-proz. Äthanol bildet sie winzige, farblose Nadelchen vom Schmp. 235–237° (Zers.).



Das IR-Spektrum zeigt ähnlich wie bei XXVI eine breite Bande mit einem Maximum bei 1739/cm, jedoch mit einer Schulter bei 1785/cm, die die Lacton-Carbonylgruppe anzeigt.

2,7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren-propionsäure-(9)-lacton (XXI): Man versetzt die Lösung von 0.22 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Äthylenglykol-monomethyläther mit 4.6 g 2,7-Dichlor-9-hydroxy-fluoren (XXII) und dann sofort mit 1.25 ccm *Acrylsäurenitril*. Es tritt Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Man hält 15 Min. bei 50–60°, gibt eine Lösung von 17 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser und 20 ccm Äthylenglykol-monomethyläther zu, kocht 30 Min., gießt in 300 ccm Wasser, kocht auf, filtriert siedend von gelbem Rückstand, kühlt das Filtrat und säuert an. Die schmierige Fällung wird 2 mal aus der 35fachen Menge Eisessig (Aktivkohle) umkristallisiert. Fast farblose breitflächige Nadeln. Schmp. 235–237°.



Im IR-Spektrum gibt sich das Lacton durch eine C=O-Bande bei 1780/cm zu erkennen.

D. Ketotetrahydrofluoranthen

4,9-Dichlor-3-oxo-1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthen (IV): Man kocht 30.7 g *Propionsäure XIX* (0.1 Mol) 30 Min. mit 60 ccm *Thionylchlorid*, destilliert das Thionylchlorid i. Vak. ab, löst das zurückbleibende Säurechlorid in 125 ccm Nitrobenzol, tropft die Lösung innerhalb von 30 Min. unter Röhren zu einer eiskalten Lösung von 30 g *Aluminiumchlorid* in 250 ccm Nitrobenzol, hält die tiefbraune Lösung 48 Stdn. bei 0–5°, gießt in 1.3 l salzsäurehaltiges Eiswasser, dekantiert nach mehreren Stdn. die Nitrobenzolphase ab und entfernt das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation. Man saugt den Rückstand ab und trocknet bei 110°. 32.4 g. Man behandelt das Produkt mit 300 ccm siedender n NaOH, saugt heiß ab, wäscht

mit heißer *n* NaOH und mit Wasser und kristallisiert das zurückbleibende Keton aus der 15fachen Menge Eisessig (Aktivkohle) um. 15.9 g (55%). Schmp. 211–213°. Nach nochmaliger Kristallisation aus 290 ccm Eisessig erhält man 12.5 g farblose Blättchen vom Schmp. 213°.

$C_{16}H_{10}Cl_2O$ (289.2) Ber. C 66.46 H 3.49 Cl 24.52 Gef. C 66.36 H 3.58 Cl 24.33

Im IR-Spektrum liegt die C=O-Bande bei 1683/cm.

Aus dem alkalischen Filtrat kristallisiert das Natriumsalz der nicht umgesetzten Propionsäure **XIX**, aus dem man 9.5 g Propionsäure zurückhält.

9-Chlor-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (V): Man verfährt wie oben unter Verwendung von 27.3 g Propionsäure **XXVIII**, lässt aber 48 Stdn. bei 5–10° stehen. Nach Entfernen des Nitrobenzols wird das Rohketon aus 645 ccm Methanol umkristallisiert. 11 g (69%). Schmp. 109–111°. Nach zweimaliger Kristallisation aus der 16fachen Menge Methanol kristallisiert **V** in sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 110–112°.

$C_{16}H_{11}ClO$ (254.7) Ber. C 75.44 H 4.35 Cl 13.92 Gef. C 75.41 H 4.31 Cl 13.68

9-Chlor-1-methyl-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (VI): Man kocht 14.3 g (50mMol) des *Gemisches der diastereomeren Säuren XXIX* 5 Min. mit 30 ccm *Thionylchlorid*, zieht das Thionylchlorid i. Vak. ab, löst das als braunes Öl zurückbleibende Säurechlorid in 25 ccm absol. Benzol, fügt bei Raumtemperatur auf einmal eine Lösung von 11.5 ccm Zinn(IV)-chlorid in 12.5 ccm absol. Benzol zu und erwärmt auf dem Dampfbad auf 50–60°. Nach etwa 10 Min. setzt kräftige Chlorwasserstoffentwicklung unter Farbvertiefung ein. Man erwärmt noch 10 Min. auf dem Dampfbad, entfernt dann die Heizquelle, versetzt nach 15 Min. anteilweise unter Kühlung mit 60 ccm konz. Salzsäure, schüttelt kräftig durch, saugt die graubraune Masse ab, wäscht mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser und trocknet im Vakuumexsikkator über Natriumhydroxyd.

Man extrahiert das braune Produkt im Soxhlet mit Benzol, verjagt das Benzol, löst das zurückbleibende Öl in 90 ccm siedendem Äthanol (Aktivkohle) und gewinnt aus dem Filtrat 7.4 g vom Schmp. 112–140°. Mehrfache Kristallisation aus der 20fachen Menge Äthanol ergibt farblose Nadelchen vom Schmp. 151–152°.

$C_{17}H_{13}ClO$ (268.8) Ber. C 75.96 H 4.87 Cl 13.19 Gef. C 76.22 H 5.00 Cl 12.96

Im IR-Spektrum liegt die C=O-Bande bei 1695/cm.

1-Phenyl-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (VII): Man verfährt unter Verwendung von β -Phenyl-fluoren-propionsäure-(9), wie bei **VI** angegeben, und erhält **VII** in fast farblosen Prismen vom Schmp. 167–169° (Lit.¹⁵): 162–163°. Ausb. 70%.

E. Chlor-fluorenon-carbonsäuren

7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(I)

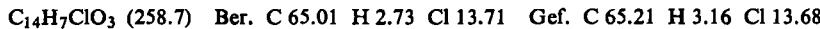
a) aus **9-Chlor-3-oxo-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (V):** Man kocht 1 g **V**, 110 ccm Eisessig, 80 ccm Wasser, 12 ccm konz. Schwefelsäure und 6 g *Natriumchromat* 3 Stdn. unter Rückfluß, gießt in 500 ccm Wasser, saugt nach Stehenlassen in der Kälte ab, wäscht säurefrei und trocknet. 0.5 g. Nach Kristallisation aus der 12fachen Menge 80-proz. Essigsäure (Aktivkohle) erhält man orangefarbene Nadeln vom Schmp. 255–257°.

$C_{14}H_7ClO_3$ (258.7) Ber. C 65.01 H 2.73 Cl 13.71 Gef. C 64.94 H 2.82 Cl 13.46

b) aus **9-Chlor-1-methyl-3-hydroxy-fluoranthen (XIII):** Man löst 0.2 g **XIII** in *n* NaOH, erwärmt mit überschüss. *Wasserstoffperoxyd* 15 Min. auf dem Dampfbad, lässt erkalten, filtriert, säuert an, saugt ab und kristallisiert aus 50-proz. Essigsäure um. Die orangefarbenen Nadelchen sind nach Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit der nach a) erhaltenen Säure.

c) aus 7-Amino-fluorenon-carbonsäure-(1): Man löst 3.8 g *Aminocarbonsäure*³¹⁾ siedend in 6 ccm konz. Salzsäure und 120 ccm Wasser, filtriert kalt, kühlt auf 0°, diazotiert unter Röhren innerhalb von 15 Min. mit der Lösung von 1.15 g *Natriumnitrit* in 30 ccm Wasser, röhrt noch 30 Min. nach und läßt die Suspension der in brauner, kristalliner Form ausgefallenen Diazoverbindung unter Eiskühlung in die Lösung von 3.3 g Kupfer(I)-chlorid in 75 ccm konz. Salzsäure laufen. Man röhrt 3 Stdn. nach, wobei der Ansatz Raumtemperatur annimmt, erwärmt 15 Min. auf 50°, saugt kalt ab, löst den Rückstand in 200 ccm siedender *n*NaOH, filtriert heiß und fällt mit 30 ccm 10*n* NaOH das Na-Salz der 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) aus. Man saugt es kalt ab, wäscht mit 2*n*NaOH nach, löst in heißem Wasser und fällt die Säure mit konz. Salzsäure. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus 80-proz. Essigsäure erhält man orangefarbene Nadeln vom Schmp. 255—257°, die mit der oben beschriebenen Säure keine Schmp.-Depression zeigen.

2-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) (XXXII): Man tropft zu der heißen Lösung von 0.7 g 3-Chlor-fluoranthen (XXX) in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 2.5 g *Natrium dichromat* in 10 ccm 50-proz. Essigsäure und 1 ccm konz. Schwefelsäure und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert die heiße Lösung, verdünnt mit 200 ccm Wasser, saugt nach Stehenlassen im Eis ab, wäscht säurefrei, trocknet und kristallisiert 2 mal aus wenig Eisessig um (Aktivkohle). Gelbe Nadeln, die bei 110° unter Abgabe von Kristallessig zu gelbem Pulver zerfallen. Schmp. 245.5—246°.



3-Chlor-fluoranthen (XXX)

a) aus 3-Amino-fluoranthen (XXXI): Man röhrt 4.34 g (20 mMol) feingepulvertes XXXI auf dem Dampfbad 2 Stdn. mit 20 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, diazotiert innerhalb 15 Min. mit einer Lösung von 1.38 g *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser, röhrt 30 Min. nach, filtriert, tropft die tiefrote Diazoniumsalzlösung in eine eisgekühlte Lösung von 4 g Kupfer(I)-chlorid in 90 ccm konz. Salzsäure, röhrt 3 Stdn. nach, erwärmt kurz auf 50°, saugt den braunen Niederschlag ab und kocht ihn 2 mal mit je 20 ccm Methanol aus. Aus dem Methanol kristallisieren kleine, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 96—98°. Man reinigt über das in absolutem Äthanol darstellbare *Pikrat*. Gelbe Nadeln. Schmp. 133—135°.



Man spaltet das Pikrat durch Kochen mit 2*n* NH₃. 3-Chlor-fluoranthen bildet kleine, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 102—103°.



b) durch Chlorieren von Fluoranthen: Man leitet in die Lösung von 20.2 g (0.1 Mol) Fluoranthen in 100 ccm Propylenoxyd in langsamem Strom 7.1 g *Chlor* bei Raumtemperatur ein, verdunstet das Lösungsmittel auf dem Dampfbad, kocht das zurückbleibende Öl mit 300 ccm Äthanol aus und erhält daraus 6.7 g Kristalle vom Schmp. 66—90°.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol gewinnt man neben bei etwa 160—180° schmelzenden Anteilen eine Fraktion vom Schmp. 92—97°, die, wie oben über das Pikrat gereinigt, 3-Chlor-fluoranthen vom Schmp. und Misch-Schmp. 102—103° ergibt.

2.7-Dichlor-fluorenon-carbonsäure-(1): Die früher¹⁾ beschriebene Säure wird auch bei Oxydation von Keton IV nach dem für 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1) unter a) beschriebenen Verfahren erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 256—258°.

³¹⁾ R. J. GARASCIA und R. J. OVERBERG, J. org. Chemistry 19, 27 [1954].

F. 3-Hydroxy-fluoranthene

3-Hydroxy-fluoranthen (VIII): Man leitet unter kräftigem Rühren in eine Suspension von 22.0 g (0.1 Mol) 3-Oxo-1,2,3,10b-tetrahydro-fluoranthen (I) in 75 ccm Äthanol und 300 ccm 2n NaOH während 4 Stdn. Luft ein, wobei unter Orangefärbung Lösung eintritt, kühlt ab, filtriert von geringem Rückstand, säuert tropfenweise mit konz. Salzsäure an, saugt die blaßgelbe Fällung ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet bei 110°. 21 g (96%). Schmp. 183–187°. Umkristallisieren aus der 40fachen Menge Benzol (Aktivkohle) ergibt verfilzte, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 188° (Lit.: 186–187^{o4}, 187–190^{o7}).

Im IR-Spektrum liegt die OH-Bande mit 3280/cm im Erwartungsbereich.

Bei Oxydation von 1 g 3-Hydroxy-fluoranthen, gelöst in 50 ccm 2n NaOH, mit 15 ccm 35-proz. Wasserstoffperoxyd, erwärmen auf dem Dampfbad bis zur Beendigung der Sauerstoffentwicklung, Filtern, Fällen der Lauge mit Mineralsäure, Absaugen und Umkristallisieren aus 50-proz. Essigsäure, erhält man 0.5 g (48.6%) Fluorenon-carbonsäure-(I); Schmp. und Misch-Schmp. 195°.

Ähnlich werden aus den Ketonen II bis VI die Hydroxyfluoranthene IX bis XIII dargestellt. In Tab. 3 sind Lösungsmittelmengen und Zeitangaben für die mit je 0.1 Mol durchgeführten Ansätze, die Ausbeuten an trockenem Rohprodukt und die je g Rohprodukt zum Umkristallisieren benötigten Benzolmengen angegeben. Im allgemeinen genügt 2malige Kristallisation aus Benzol zur Herstellung analysesreiner Substanzen, deren Schmelzpunkte und Analysendaten in der Tabelle enthalten sind.

Tab. 3. Darstellungsbedingungen für die Hydroxyfluoranthene IX–XIII

0.1 Mol Keton	II	III	IV	V	VI
ccm Äthanol	170	200	1150	450	660
ccm 2n NaOH	330	450	1150	1250	2000
Stdn.	5	10	3	5	5
Phenol	IX	X	XI	XII	XIII
% Rohausb.	98	78	86	77	95
Benzol	30	150	60	100	70
Schmp.	194–196°	226–228°	214–216°	231–232°	200–202°
Formel	C ₁₇ H ₁₂ O	C ₁₆ H ₈ Br ₂ O	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ O	C ₁₆ H ₉ ClO	C ₁₇ H ₁₁ ClO
Mol.-Gew.	232.3	376.1	287.1	252.7	266.7
Ber. C	87.90	51.10	66.92	76.04	76.55
Ber. H	5.21	2.14	2.81	3.59	4.16
Ber. Hal	—	42.50	24.70	14.03	13.29
Gef. C	88.20	51.15	67.18	75.83	76.71
Gef. H	5.35	2.41	2.88	3.51	4.22
Gef. Hal	—	42.22	24.45	13.79	13.43
OH-Bande cm ⁻¹	3260	3200	3510	3250	3250

In den IR-Spektren liegen die phenolischen Hydroxylschwingungen der 3-Hydroxy-fluoranthene im Absorptionsbereich zwischenmolekularer Wasserstoffbindungen. Beim 4,9-Dichlor-3-hydroxy-fluoranthen (XI) ist offenbar durch den Einfluß des benachbarten elektronegativen Chloratoms in 4-Stellung die zwischenmolekulare Bindung aufgehoben. Ein sterischer Effekt erscheint ausgeschlossen, da ein benachbartes Bromatom die OH-Frequenz in IX nicht beeinflußt.

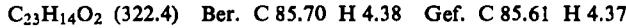
Alle genannten 3-Hydroxy-fluoranthene kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu tief-karminroten Azofarbstoffen.

Nach bekannten Verfahren wurden noch folgende Derivate dargestellt:

O-Acetylverbindung von VIII: Farblose Blättchen aus der 15fachen Menge 80-proz. Essigsäure. Schmp. 118—119.5° (Lit. ⁷: 116—117°).



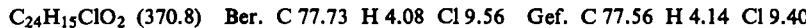
O-Benzoylverbindung von VIII: Flache, fast farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp. 156 bis 158°.



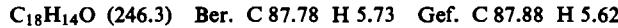
O-Benzoylverbindung von IX: Lange, farblose Nadeln aus der 400fachen Menge Äthanol. Schmp. 170—172°.



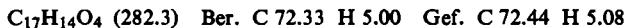
O-Benzoylverbindung von XIII: Verfilzte, fast farblose Nadelchen aus der 1500fachen Menge Äthanol, Schmp. 200°.



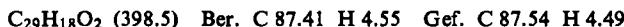
Methyläther von IX: Durch Methylieren mit *Dimethylsulfat* in alkalischer Lösung. Zitronengelbe Blättchen aus Äthanol, Schmp. 176—177°.



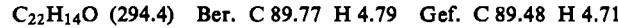
α-Methyl-1-carboxy-fluoren-essigsäure-(9) (XV) durch Belichtung von 1-Methyl-3-hydroxy-fluoranthen (IX): 0.5 g IX werden, in 50 ccm 2*n* NaOH und 500 ccm Wasser gelöst, 14 Tage mit einer 200-Watt-Wolframlampe bestrahlt, die Lösung filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Das orangefarbene Produkt wird abgesaugt, getrocknet, mit 20 ccm Benzol ausgekocht, der unlösliche Rückstand abgesaugt, mit wenig heißem Benzol gewaschen und aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert. Kleine blaßgelbe Prismen. Schmp. 258—260°.



I-Phenyl-3-hydroxy-fluoranthen (XIV): Man röhrt eine Lösung von 5.9 g (20 mMol) feingepulvertem VII in 200 ccm Äthanol, 200 ccm Wasser und 100 ccm 2*n* NaOH 8 Stdn. unter Lufteinleiten auf dem Dampfbad, saugt die orangefarbene Lösung kalt vom Rückstand ab, säuert mit konz. Salzsäure an, läßt 2 Tage im Kühlschrank stehen, gießt die überstehende Lösung vom abgeschiedenen braunen Harz ab, digeriert dieses mit wenig Eiswasser, löst es in 300 ccm 0.5*n* NaOH, benzoiliert unter Rühren anteilweise mit 2.4 g *Benzoylchlorid*, erwärmt die gelbe Suspension gelinde und saugt die ausgefallene *Benzoylverbindung* ab. Sie kristallisiert aus der 100fachen Menge Äthanol in flachen blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 149 bis 150°. Ausb. 3.5 g (44%).

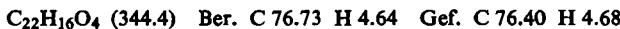


Zur Spaltung kocht man 3 g *Benzoylverbindung* mit 135 ccm Aceton und 135 ccm 2*n* NaOH 30 Min. unter Rückfluß, vertreibt das Aceton, fällt mit konz. Salzsäure, läßt im Kühlschrank stehen, befreit das zähe braune Reaktionsprodukt von überstehender Lauge, trocknet im Exsikkator (2.7 g) und kristallisiert aus der 12fachen Menge Benzol. Man erhält einen lang-faserigen blaßgelben Nadelfilz, der nach nochmaliger Kristallisation aus Benzol bei 92—94° schmilzt.



Die Substanz löst sich in Benzol, Alkohol und Aceton mit starker blaugrüner Fluoreszenz. Sie färbt sich bei längerem Belassen an der Luft braun. Mit diazotiertem *p*-Nitranilin kuppelt sie zu intensiv karminrotem Azofarbstoff.

Isolierung der drei Reaktionsprodukte: Man verfährt wie oben, jedoch unter Verwendung von 600 ccm 2*n* NaOH und 600 ccm Äthylenglykol-monomethyläther bei 10stdg. Reaktionsdauer. Man verdünnt mit 5 l Wasser, saugt kalt vom Rückstand ab, fällt mit konz. Salzsäure, saugt die Fällung ab, wäscht säurefrei und trocknet im Exsikkator. 2.1 g. Man löst in 50 ccm siedendem Benzol und filtriert von wenig darin schwerlöslicher *α*-*Phenyl-1-carboxy-fluoren-essigsäure-(9)* (XVI) ab. Sie bildet aus 50-proz. Essigsäure flache farblose Nadelchen vom Schmp. 262–265°.



Ihr IR-Spektrum zeigt, wie das der 1-Carboxy-fluoren-essigsäure-(9)¹⁾, im Bereich der C=O-Schwingungen eine kräftige Bande mit einem Maximum bei 1690/cm und einer Schulter bei 1708/cm. Die 1690-Bande ist der aromatisch gebundenen, die 1708-Bande der aliphatisch gebundenen Carboxylgruppe zuzuordnen.

Man erhält XVI auch mit gleichem Schmp. und Misch-Schmp. bei Bestrahlung von XIV nach dem für Säure XV angegebenen Verfahren.

Beim Erkalten der Benzollauge scheiden sich winzige orangefarbene Kristalle von Fluorenon-carbonsäure-(1), durchsetzt mit roten Kristallen der Komplexverbindung, ab. Man saugt ab, kristallisiert aus 50 ccm Benzol und aus 20 ccm 50-proz. Essigsäure um und erhält 0.2 g Fluorenon-carbonsäure-(1), Schmp. 196–197°.

Beim Eindunsten der vereinigten Benzollaugen kristallisiert die Komplexverbindung aus XIV und Fluorenon-carbonsäure-(1) in kleinen, roten Nadelchen. Nach 2maligem Umlösen aus der 7fachen Menge Benzol und nochmaliger Kristallisation aus 50-proz. Äthanol erhält man schöne verfilzte rote Nadeln vom Schmp. 177–178.5°.



G. Komplexverbindungen

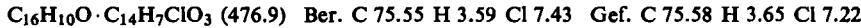
Komplex aus 3-Hydroxy-fluoranthen (VIII) mit Fluorenon-carbonsäure-(1): Man löst 0.218 g (1 mMol) VIII und 0.224 g (1 mMol) Fluorenon-carbonsäure-(1) in 20 ccm Benzol. Der Komplex kristallisiert in tiefkarminroten Kristallen aus. Aus 50-proz. Äthanol dunkelrote Blättchen vom Schmp. 185–187°.



Komplex aus 1-Methyl-3-hydroxy-fluoranthen (IX) mit Fluorenon-carbonsäure-(1): Man verfährt wie oben. Zinnoberrote Nadelbüschel aus Benzol. Schmp. 135°.



Komplex aus 3-Hydroxy-fluoranthen (VIII) mit 7-Chlor-fluorenon-carbonsäure-(1): Darstellung wie oben. Dunkelrote Nadelchen aus Benzol. Schmp. 197–199°.



Komplex aus 3-Hydroxy-fluoranthen (VIII) mit 7-Brom-fluorenon-carbonsäure-(1): Darstellung wie oben. Dunkelrote Nadelchen aus Benzol. Schmp. 200–201°.

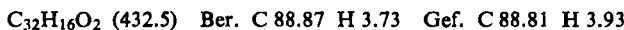


H. Indigoide Farbstoffe

Bis-[fluoranthen-(2)]-indigo (XXXIII): Bei der Ausfällung von 3-Hydroxy-fluoranthen (VIII) mit Säuren aus den Aromatisierungsansätzen beobachtet man eine blaugrüne Verfärbung, besonders an feuchten Oberflächen beim Filtrieren. Zur Isolierung des Farbstoffs lässt man eine saure, wäsr.-alkoholische Suspension von frisch gefälltem VIII (5 g) mehrere

Wochen an der Luft stehen, saugt dann die ausgeschiedenen blauvioletten Flocken ab und wäscht zur Entfernung von *VIII* mit reichlich kaltem Aceton. Der zurückbleibende Farbstoff (65 mg) kristallisiert aus Xylol in tiefblauen Nadeln und ist auf Grund seines IR-Spektrums und seines photochemischen Verhaltens identisch mit dem nachstehend beschriebenen Farbstoff *XXXIII*.

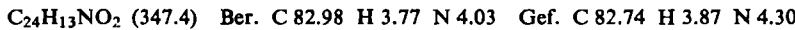
Zur Darstellung löst man 1.1 g (5 mMol) *VIII* kalt in 100 ccm 0.2*n* NaOH, gibt eine Lösung von 5 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* in 50 ccm Wasser zu, saugt den blauen Farbstoff ab, wäscht mit heißem Äthanol und nochmals mit Benzol und trocknet bei 110°. 0.8 g (73%). Das IR-Spektrum zeigt eine C=O-Bande bei 1635/cm. Der Farbstoff muß im Dunkeln umkristallisiert werden. Aus viel Toluol oder Xylol kristallisieren kleine tiefblaue Nadeln, die bei 350° nicht geschmolzen sind.



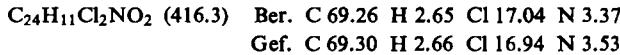
Am Licht scheiden die tiefblauen Farbstofflösungen unter Verfärbung nach Gelbgrün graphitfarbene Nadelchen aus. Diese sind in siedender 2*n* NaOH unlöslich. In Toluol oder Xylol lösen sie sich mit gelbgrüner Farbe. Schmp. über 350°. Die Analyse (gef. C 88.92, H 3.78) zeigt, daß der neue Stoff durch Isomerisierung entstanden ist.

In dem stark strukturierten IR-Spektrum ist noch eine Carbonylbande bei 1650/cm vorhanden, die auf ein semichinonartiges Umwandlungsprodukt schließen läßt³²⁾.

Indol-(2)-fluoranthen-(2')-indigo: Man vereinigt eine Lösung von 1.1 g (5 mMol) *VIII* in 100 ccm Eisessig mit einer Lösung von 1.2 g (5 mMol) *Isatin-[p-chlor-anil]* in 100 ccm Eisessig, versetzt mit 50 ccm Acetanhydrid und kocht 1 Stde. Die Lösung färbt sich bald tiefblau. Nach 15 Min. beginnt die Kristallisation des Farbstoffs. Man saugt die tiefblauvioletten Nadeln ab, wäscht mit Eisessig, dann mit Äther und trocknet. 1 g (58%). Schmp. 345—346°.



Indol-(2)-[4',9'-dichlor-fluoranthen-(2')]-indigo: 0.7 g (2.5 mMol) *XI*, gelöst in 100 ccm Eisessig, und 0.6 g (2.5 mMol) *Isatin-[p-chlor-anil]*, gelöst in 50 ccm Eisessig, werden mit 50 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Man saugt die tiefblauen Nadeln ab, wäscht gründlich mit Eisessig, dann mit Benzol und trocknet. 0.7 g (69%). Schmp. über 360°.



Im sichtbaren Bereich zeigen die beiden Farbstoffe ein bei 650 m μ liegendes Absorptionsmaximum, das gegenüber dem bei 630 m μ liegenden Maximum des *Indol-(2)-naphthalin-(2')-indigos*²⁷⁾ deutlich bathochrom verschoben ist.

³²⁾ Chem. Ber. 93, 2880 [1962], und zwar Seite 2882, Formel I.