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-Benzofluorenon).

[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-

säure bekanntlich rot ist.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung hatten wir den Äthylester nach verschiedenen Methoden dargestellt und feststellen können, daß er sich in der Farbe nicht in dem Maße von der Allochrysoketon-carbonsäure unterschied, wie es nach den Angaben in der Literatur den Anschein haben konnte. Es war jedoch ein wesentlicher Farbenunterschied zwischen dem orangefarbigem Ester und dem erwähnten *p*-Chlorbenzoyl-allochrysoketon der Formel II vorhanden. Die Farbe des Esters liegt in der Mitte zwischen dem Rot der Säure und dem Gelb des *p*-Chlorbenzoyl-allochrysoketons.

Stobbe, der die Farbenunterschiede zwischen der Säure und ihrem Ester zum Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen gemacht hat, kam zu dem Schluß, daß kein Grund zur Annahme einer konstitutiven Verschiedenheit vorliegt.

Wie der eine von uns vor kurzem bei Gelegenheit der Darstellung der Allochrysoketon-carbonsäure¹⁾ bereits angedeutet hat, versuchten wir eine Erklärung dieser Farbverschiedenheiten von anderen Gesichtspunkten aus.

Wir nahmen von vornherein an, daß in der Allochrysoketon-carbonsäure das Hydroxyl der Carboxylgruppe eine ähnliche farbvertiefende Wirkung ausübt, wie die Hydroxyle in den blauen pinakonartigen Reduktionsprodukten der 1-Benzoylanthrachinone, und formulierten die Allochrysoketon-1-carbonsäure wie folgt:

Es sei bereits hier darauf hingewiesen, daß A. Hantzsch inzwischen die Allochrysoketon-carbonsäure wie vorstehend formuliert hat, worauf weiter unten näher eingegangen werden wird.

Zur Prüfung dieser Ansicht stellten wir das Säureamid der Allochrysoketon-1-carbonsäure und seine *N*-Alkyl- und *N*-Phenylsubstitutions-

¹⁾ B. 48, 1830 [1915].

produkte dar und untersuchten, ob mit dem Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyl oder Phenyl eine ähnliche Farbaufhellung eintritt, wie dies beim Übergang der Allochrysoketon-carbonsäure in ihren Ester der Fall ist, da es nicht unwahrscheinlich erschien, daß die Amido-Wasserstoffatome entweder als solche oder in der tautomeren Form der Imidosäure die gleiche Wirkung hervorrufen würden wie das Wasserstoffatom der freien Säure. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Folgendem zusammengestellt:

Diese Verhältnisse schienen zunächst in Widerspruch mit den Erwartungen zu stehen, da das Säureamid orange gefärbt ist, während der Ester nach den Angaben der Literatur gelbe, ja hellgelbe Farbe besitzen soll. Wir stellten daher zum Vergleich den Ester selbst her und fanden, daß auch nach verschiedenen Methoden erhaltene Präparate die gleiche orange Farbe besitzen wie das Amid. Der scheinbare Widerspruch mit den Literaturangaben über die Farbe des Esters war damit aufgeklärt, und es mußte angenommen werden, daß die erwartete Wechselwirkung des Wasserstoffs der Amidogruppe mit dem Carbonyl nach Formel IX nicht zutrifft, daß im Gegenteil auf

Grund der Färbung für das Säureamid und dem Ester dieselbe Grundformel maßgebend sei.

Wie war aber die bedeutende Aufhellung von orange nach rein gelb beim Eintritt eines Alkyls in die Amidogruppe des Säureamids zu erklären?

Die Vermutung, daß diese Aufhellung von orange nach gelb in Parallele zu stellen sei mit den Farbunterschieden zwischen der roten Säure und dem orangefarbigem Ester dürften nicht zutreffen, da einerseits das Säureamid, wie eben erwähnt, bereits die gleiche Farbe wie der Ester besitzt, andererseits aber beim Eintritt eines Methyls in die Amidogruppe des Säureamids eine ebenso starke weitere Aufhellung von orange nach reingelb stattfindet. Man hat demnach drei Stufen in der Färbung zu unterscheiden:

	Säuremethylanid und	
Allochrysoketon-carbonsäure:	Ester: <i>p</i> -Chlorbenzoyl-allochrysoketon:	
rot,	orange,	gelb.

Das Monoalkylderivat scheint in zwei Formen zu existieren, der gelben, beständigen und einer roten, unbeständigen. Aus Toluol erhält man hellgelbe Nadeln. Krystallisiert man jedoch aus Eisessig, so erhält man intensiv rote Krystalle, die beim Waschen mit Alkohol oder Aceton oder beim Verdunsten des Lösungsmittels gelbe Farbe annehmen.

Die Phenylsubstitutionsprodukte zeigen ebenfalls eine Aufhellung mit der Einführung eines Phenylrestes, das Diphenylderivat ist dagegen wieder etwas dunkler gefärbt als das Monophenylderivat. Diese scheinbare Unregelmäßigkeit dürfte dadurch erklärt werden, daß mit dem Eintritt der Phenylreste allein schon eine geringe Vertiefung der Farbe infolge Vergrößerung des Moleküls verbunden ist. Beim Einführen des Anthrachinonrestes in das Säureamid durch Einwirkung des Säurechlorids auf das an sich bereits intensiv rot gefärbte 1-Aminoanthrachinon entsteht das Derivat der Formel:

es besitzt ebenfalls gelbe Farbe.

Es sei hier noch bemerkt, daß die Säure selbst wie auch ihr Amid beim Erhitzen gelbe Farbe annimmt. Die ist besonders deutlich bei dem Säureamid zu beobachten. Dies Derivat färbt sich, im Schmelzröhrchen über 220° erhitzt, citronengelb. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Gelbfärbung die Folge der Bildung der isomeren heller gefärbten Form ist.

Versucht man nun diese Farbenunterschiede zu erklären, so drängt sich, bei Berücksichtigung der in der vorhergehenden Arbeit beim

3.4-Benzofluorenon beobachteten zwei Formen, die Vermutung auf, daß man es hier mit zwei großen Gruppen von Isomeren zu tun hat, und zwar einer rot bzw. orange gefärbten Gruppe: Säure, Ester und Säureamid umfassend, und einer gelb gefärbten, zu der das Säure-methylamid und das *p*-Chlorbenzoyl-allochryso-keton gehören. Für die Formulierung dieser beiden Gruppen erscheint mir die Annahme berechtigt, daß der Grundkörper die Fähigkeit zur Bildung zweier Formen auch hier betätigt, also eine sogenannte Allodesmie vorliegt. Auf diese Weise ließen sich die Farbenunterschiede der verschiedenen, hier beschriebenen Derivate des Allochryso-ketons in zwangloser Weise erklären. Und zwar dürfte für die roten bzw. orange farbigen Formen eine chinoide, für die gelben Derivate eine ketoide bzw. benzoide Formulierung in Betracht kommen im Sinne folgender Formeln:

Es bliebe demnach nur noch der Farbenunterschied zu erklären, der zwischen der Allochrysoketon-1-carbonsäure und ihrem Ester selbst vorhanden ist und ebenso groß ist, wie der zwischen dem Ester und den gelben, ketoiden Formen bestehende. Wie bereits eingangs erwähnt, führten uns Analogieschlüsse von vornherein zu der Annahme, daß die abnorme starke Färbung der Säure auf eine Wechselwirkung (Koordination) zwischen dem Carboxyl-Wasserstoffatom und dem Carbonyl zurückzuführen sei (vergl. Formeln IX und XIII).

Inzwischen ist eine Arbeit von A. Hantzsch erschienen, in der die Ursache der Farbenunterschiede zwischen der Fluoren-1-carbonsäure und Allochrysoketon-1-carbonsäure einerseits und ihren Estern andererseits darauf zurückgeführt wird, daß bei den freien Carbonsäuren eine innere Salzbildung zwischen dem Carboxyl und dem Carbonyl zustande kommt und damit Farbvertiefung eintritt, während bei den Estern eine solche innere Salzbildung nicht mehr möglich ist. Trotzdem also unsere Anschauungen in dieser Beziehung sich im wesentlichen mit der von A. Hantzsch decken, erscheint auch uns der von A. Hantzsch gewählte Begriff der inneren Salzbildung als eine einfachere Erklärung der farbvertiefenden Wirkung der Carboxylgruppe. Die Allochrysoketon-1-carbonsäure erhielt demnach nunmehr folgende Formulierung:

Die oben erwähnte Einteilung der Allochrysoketon-Verbindungen in eine chinoide und eine ketoide Reihe hat nun dadurch bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß es dem einen von uns gelungen ist, den Grundkörper der beiden Reihen, das Allochrysoketon, (3.4-Benzofluorenon) (Formel XIV) selbst darzustellen,

und zwar in zwei Formen, einer in gelben Nadeln krystallisierenden labilen Form und einer in orangefarbigen dicken Kryställchen auftretenden stabilen Form. Das Nähere darüber ist in der vorhergehenden Arbeit bei der Darstellung des Ketons mitgeteilt worden.

In den in vorliegender Arbeit beschriebenen Derivaten des 3.4-Benzofluorenon's dürfte dann je nach der Art des Substituenten die eine oder andere Form des Grundkörpers die bevorzugte sein und damit das Auftreten verschiedenfarbiger, sonst sehr ähnlicher Körper zu erklären sein.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäureamids aus dem Säurechlorid,

14 g 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäurechlorid wurden warm in der eben ausreichenden Menge Toluol (oder Benzol) gelöst und in die heiße Lösung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Das Amid fiel schnell als hellorangegelber Niederschlag aus.

Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und dann in einer Schale mit kaltem Wasser zur Entfernung des Ammoniumchlorides angerührt. Alsdann wurde wieder abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 283°, die Ausbeute betrug 13 g. Beim Umkrystallisieren aus Toluol und aus

Eisessig erhielt man aus diesem orangegelben Amid rotorangefarbige Nadeln, die den Schmelzpunkt von 285° zeigten. Das rote Amid wurde beim Erhitzen im Schmelzröhrchen über 220° allmählich gelb, um dann erst bei 285° zu schmelzen. Im Trockenschrank auf 240° erhitzt, sublimierte es langsam. Die Analyse des zuerst ausgefallenen orangegelben Amids ergab dieselben Resultate wie diejenige der aus diesem durch Umkrystallisieren aus Xylol entstandenen roten Form. Die hellere Farbe des aus Toluol erhaltenen rohen Säureamids ist offenbar auf die feinere Verteilung des Niederschlages zurückzuführen.

Analyse des orangegefärbten Säureamids:

0.1117 g Sbst.: 0.3224 g CO_2 , 0.0436 g H_2O . — 0.1511 g Sbst.: 6.8 ccm N (21.5° , 755 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 79.12, H 4.03, N 5.13.

Gef. » 78.72, » 4.37, » 5.18.

2. Darstellung von 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäuremonomethylamid, vergl. Formel V.

In einem kleinen Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 3 g Säurechlorid in der gerade reichenden Menge Benzol heiß gelöst. In die heiße Lösung wurde dann gasförmiges Methylamin eingeleitet, welches aus einem zweiten Kölbchen durch Übergießen von salzsaurem Methylamin mit konzentrierter Kalilauge entwickelt wurde. Durch gelindes Erhitzen wurde die Entwicklung beschleunigt. Das gasförmige Methylamin wurde über festes Kalihydrat geleitet. Es fiel nach kurzer Zeit ein gelber, massiger Niederschlag aus, wobei die Lösung fast erstarrte; es wurde bei vorsichtigem Erhitzen weiter eingeleitet, bis oben am Rückflußkühler durch Salzsäure das Methylamin nachgewiesen werden konnte. Der gelbe Niederschlag wurde abgenutzt, mit Wasser aufgeköcht, um das nebenher entstandene salzsaure Methylamin in Lösung zu bringen und nochmals filtriert. Aus Toluol umkrystallisiert, fiel das 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäuremonomethylamid in langen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 222° aus. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhielt man jedoch derbe, scharlachrote Nadeln, es war aber nicht möglich, es in dieser Form trocken zu isolieren. Das rote Produkt wird nämlich beim Entfernen der Essigsäure durch Waschen oder Verdunsten gelb. Auch wurde es auf der Nutsche momentan in die gelbe Form umgewandelt beim Übergießen mit Äther, Alkohol, Aceton, Wasser. Beim langsamen Trocknen an der Luft wurde es allmählich gelb, ebenso beim Verdünnen der Eisessig-Mutterlauge, aus der es ausgefallen war. Die rote Form konnte, wie gesagt, nicht trocken isoliert werden; doch wurde die auf der Nutsche durch Übergießen mit Alkohol gelb gewordene Verbindung analysiert (Schmp. 222°). Sie ergab gleiche Werte mit dem aus Toluol umkrystallisierten

Produkt. Hier ist also die gelbe Form die beständigere. Es hat sich nicht feststellen lassen, ob in der roten Form das Säuremethyramid vorliegt, oder, ob ein Einwirkungsprodukt des Lösungsmittels, etwa ein Acetat, gebildet worden ist, mit dessen Bildung die intensivere Färbung im Zusammenhang stehen könnte. Doch hat diese letztere Annahme wenig Wahrscheinlichkeit für sich, zumal mit Rücksicht darauf, daß das nicht methylierte Säureamid aus Eisessig unverändert in orangefarbenen Nadeln krystallisiert, und daß ferner das Dimethylderivat des Säureamids ebenfalls aus Eisessig unverändert auskrystallisiert, und zwar hellorangefarbig. Es ist anzunehmen, daß die rote Form nur in Gegenwart dieses Lösungsmittels beständig ist.

a) Aus Toluol:

0.1295 g Sbst.: 0.3769 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1382 g Sbst.: 6.1 ccm N (22.5°, 759.5 mm).

C₁₉H₁₃O₂N (287). Ber. C 79.44, H 4.53, N 4.88.

Gef. » 79.38, » 4.88, » 5.10.

b) Aus Eisessig, gewaschen mit Alkohol:

0.1671 g Sbst.: 0.4895 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₁₉H₁₃O₂N (287). Ber. C 79.44, H 4.53.

Gef. » 79.89, » 4.91.

3. Darstellung des 3.4-Benzofluorenon-1-carbon-säure-dimethylamids, vergl. Formel VI.

Das Dimethylamid der Allochrysoketon-carbonsäure wurde in der gleichen Weise wie die entsprechende Monomethylverbindung aus dem Säurechlorid und Dimethylamin dargestellt. Die Benzollösung des Säurechlorids färbte sich nach kurzer Zeit gelbgrün, und es fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der bald die Lösung zum Erstarren brachte. Es wurde in der gleichen Weise mit Wasser behandelt wie beim Monomethylderivat. Das Präparat wurde dann aus Eisessig und aus Toluol umkrystallisiert; es wurde aber beide Male in gelben Krystallen erhalten, auch der Schmelzpunkt war bei beiden Krystallisationsprodukten der gleiche, nämlich 219—220°. Die Analysen ergaben übereinstimmende Werte.

a) Aus Eisessig:

0.1220 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.3351 g Sbst.: 14.0 ccm N (22°, 760 mm).

C₂₀H₁₅O₂N (301). Ber. C 79.73, H 4.98, N 4.65.

Gef. » 79.51, » 5.39, » 4.83.

b) Aus Toluol:

0.1440 g Sbst.: 0.4203 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.3002 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301). Ber. C 79.73, H 4.98, N 4.65.
Gef. » 79.60, » 5.35, » 4.91.

4. Darstellung des Anilids der 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäure, vergl. Formel VII.

3 g Carbonsäurechlorid wurden in der Wärme in Benzol gelöst und dazu 2 Mol. Anilin (1.90 g) hinzugefügt. Es fiel ein massiger orangegelber Niederschlag aus. Es wurde filtriert, mit Wasser aufgeköcht, nochmals abgesaugt und aus Eisessig und Toluol umkrystallisiert. Auch hier sehen beide Krystallisationsprodukte gleich orangegelb aus. Sie besitzen etwas dunklere Farbe als die Dimethylverbindung; die Schmelzpunkte lagen bei 226—227° und die Analysen ergaben übereinstimmende Resultate.

a) Aus Toluol:

0.1360 g Sbst.: 0.4128 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1247 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{24}H_{15}O_2N$ (349). Ber. C 82.52, H 4.30, N 4.01.
Gef. » 82.78, » 4.82, » 3.91.

b) Aus Eisessig:

0.1008 g Sbst.: 0.3045 g CO_2 , 0.0421 g H_2O .

$C_{24}H_{15}O_2N$ (349). Ber. C 82.52, H 4.30.
Gef. » 82.38, » 4.67.

5. Darstellung des 3.4-Benzofluorenon-1-carbon-säure-diphenylamids, vergl. Formel VIII.

Das Präparat wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie das entsprechende Anilid, indem man 3 g in Benzol heiß gelöstes Säurechlorid mit 2 Mol. = 3.47 g, ebenfalls in Benzol gelöstem Diphenylamin zusammenbrachte. Der nach kurzer Zeit ausfallende, orangefarbene Niederschlag wurde in der gleichen Weise wie das Anilid behandelt und aus Toluol und aus Eisessig umkrystallisiert. Auch hier sahen beide Krystallisationsprodukte gleich aus; es waren orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 295—296°. Beide Analysen ergaben übereinstimmende Werte.

a) Aus Toluol:

0.1135 g Sbst.: 0.3519 g CO_2 , 0.0506 g H_2O .

$C_{30}H_{19}O_2N$ (425). Ber. C 84.71, H 4.47.
Gef. » 84.56, » 4.99.

b) Aus Eisessig:

0.1101 g Sbst.: 0.3415 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.1519 Sbst.: 4.6 ccm N (20.5°, 763 mm).

$C_{30}H_{19}O_2N$ (425). Ber. C 84.71, H 4.47, N 3.29.
Gef. » 84.59, » 4.84, » 3.54.

6. Darstellung eines Säureamids aus 3.4-Benzofluorenon-1-carbonsäurechlorid und 1-Amino-anthrachinon,

Es erschien interessant, zu untersuchen, welchen Einfluß das an sich intensiv rot gefärbte 1-Amino-anthrachinon in dem Säureamid der Allochrysoketon-carbonsäure ausüben würde. Wir haben daher 1 Mol. Säurechlorid mit 1 Mol. 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol gekocht und erhielten dabei das Amid als gut krystallisierendes, gelb gefärbtes Pulver. Die Lösung in alkalischem Natriumhydrosulfit ist violettrot und erzeugt auf Baumwolle gelbe Töne. Hier hat also offenbar infolge der Schwere des Substituenten am Stickstoff die Fähigkeit zur Bildung einer zweiten, stärker gefärbten Form ebenfalls wie beim Diphenylderivat des Säureamids aufgehört.

153. Franz Fischer und Wilhelm Glund: Die Ergiebigkeit der Kohlenextraktion mit Benzol.

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 15. Mai 1916.)

Zur Beschaffung von Ausgangsmaterial für die wissenschaftliche Erforschung der Kohle hat man bisher die Kohle entweder destilliert oder mit Lösungsmitteln extrahiert. Die Destillationsmethode lieferte bisher die größere Ausbeute, und daher sind die auf diesem Wege erhaltenen Produkte auch bei weitem besser untersucht, als die Extrakte, die man mit Lösungsmitteln aus der Kohle gewinnt. Wohl gibt das Pyridin auch eine reiche Ausbeute an Extrakt, aber gegen seine Verwendung als Extraktionsmittel zur Beschaffung von Ausgangsmaterial für die wissenschaftliche Erforschung der Kohle erheben sich so mannigfache Bedenken, daß man dem Benzol, obgleich es nur kleinere Mengen aus der Kohle herauslöst, dennoch den Vorzug gegeben hat¹⁾. Wir haben uns nun bemüht, die Ausbeute bei der Benzol-Extraktion zu verbessern, und es ist uns gelungen, insbesondere bei der Steinkohle Ausbeuten zu erzielen, die ebenso groß sind, wie man sie durch irgend eine der Destillationsmethoden erhält. Damit erhält die Kohlenextraktion eine ganz andere Bedeutung, als sie bisher gehabt hat, und wenn auch die erhaltenen Produkte andere

¹⁾ Vergl. Pictet und Ramseier, B. 44, 2486 [1911].