

auf Methylalkohol ist eine ganz verschiedene. Tetrabrom-*o*-benzoquinon liefert mit Methylalkohol nur drei Verbindungen, während es uns gelungen ist, von den Producten der Umsetzung zwischen Tetrachlor-*o*-benzoquinon und Methylalkohol nicht weniger als sieben zu isoliren und zur Analyse zu bringen. Der complicirte Reactionsverlauf ist im letzteren Fall auf den Umstand zurückzuführen, dass eines der Chloratome leicht durch Methoxyl ersetzt wird, während bei der Bromverbindung kein derartiger Austausch festzustellen war. Bezüglich der Constitution dieser Methylalkohol-Derivate sollen erst einige zur Zeit noch unaufgeklärte Punkte klargestellt werden, bevor wir eine Beschreibung der betreffenden Verbindungen, sowie einen ausführlichen Bericht über diese ganze Untersuchung an anderer Stelle veröffentlichen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

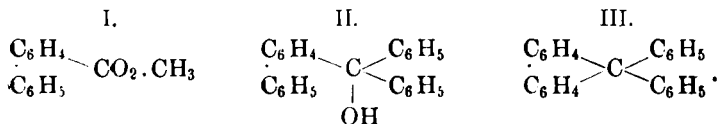
Harvard-University, Cambridge (U. S. A.), 26. October 1905.

714. Fritz Ullmann und R. von Wurstemberger: Untersuchungen in der Fluoreniereihe.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 2. December 1905.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir gezeigt, dass sich Fluorenon mit Bromphenylmagnesium in Biphenylenphenylcarbinol verwandeln lässt, das weiter durch Behandeln mit primären oder tertiären, aromatischen Aminen in Derivate des Biphenyldiphenylmethans übergeführt werden kann.

In Gemeinschaft mit Hrn. J. Tcherniack hat der Eine von uns beobachtet, dass die Muttersubstanz dieser Körperklasse, das Biphenylen-diphenyl-methan (Formel III), in guter Ausbeute entsteht, wenn man den Biphenyl *o*-carbonsäureester (Formel I) auf bekannte Weise in Biphenyl-*o*-diphenylcarbinol (Formel II) überführt und daraus durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser abspaltet.



Es sind ferner im experimentellen Theil eine Anzahl von Carbinolen beschrieben, welche durch Behandeln von Fluorenon mit

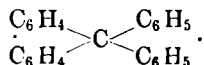
¹⁾ Diese Berichte 37, 73 [1904].

Grignard'schen Lösungen entstehen. Alle diese Carbinole zeichnen sich durch eine vorzügliche Krystallisationsfähigkeit aus. Das Biphenylenbenzylcarbinol spaltet sehr leicht Wasser ab und liefert das von J. Thiele¹⁾ zuerst dargestellte Benzalfluoren.



Experimenteller Theil.

Biphenylen-diphenyl-methan (Diphenyl-fluoren),



Zur Lösung von 2.7 g Magnesium in einem Gemisch von 22 g Brombenzol und 25 ccm Aether fügt man eine ätherische Lösung von 10 g Biphenyl-*o*-carbonsäuremethylester²⁾ hinzu, wobei unter heftiger Reaction Condensation stattfindet, die durch einstündiges Erhitzen zu Ende geführt wird. Die erhaltene Masse wird in bekannter Weise zersetzt, flüchtige Verbindungen mit Dampf abgeblasen und das zurückbleibende rohe Carbinol mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Biphenyldiphenylcarbinol (8 g) als gelbes Oel. Dasselbe wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die orange Flüssigkeit während zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Braunfärbung auftritt unter gleichzeitiger Ausscheidung von farblosem Diphenylfluoren (5 g). Man saugt die Krystalle mittels eines Platinconus ab und wäscht sie mit Alkohol aus. Das Rohproduct schmilzt bei 216°. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man schöne, farblose Prismen, die bei 222° (corr.) schmelzen und über 400° unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in englischer Schwefelsäure, wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Eisessig nimmt sie gut in der Siedehitze und Benzol bereits bei gewöhnlicher Temperatur reichlich auf.

0.1377 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₂₅H₁₈. Ber. C 94.34, H 5.66.

Gef. » 94.27, » 5.61.

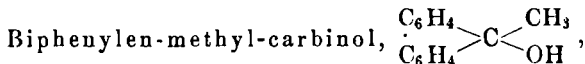
Genau dasselbe Product bildet sich durch Behandeln der Diazoniumverbindung des Aminodiphenylfluorens³⁾ mit Alkohol und etwas Kupferoxydul. Das Rohproduct wird am besten durch Destillation gereinigt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 852 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 260 [1894].

³⁾ Diese Berichte 37, 76 [1904].

0.1172 g Subst.: 0.4012 g CO₂, 0.0616 g H₂O.
 C₂₅H₁₈. Ber. C 94.34, H 5.66.
 Gef. » 94.05, » 5.84.

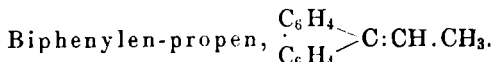


bildet sich durch Einwirkung von 5.2 g Fluorenon auf die Lösung von 0.7 g Magnesium in 8.5 g Jodmethyl und 20—25 ccm Aether. Unter lebhafter Reaction scheidet sich die organische Magnesiumverbindung aus, die beim Zersetzen mit verdünnter, kalter Schwefelsäure 5.5 g rohes Carbinol liefert. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man schöne, glänzende Prismen (4.1 g), die bei 174.5° schmelzen. Sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure dunkel und geben theilweise mit brauner Farbe in Lösung. Aether und Ligroin nimmt das Carbinol sehr wenig, Benzol und Alkohol gut in der Siedehitze auf.

0.1230 g Subst.: 0.3880 g CO₂, 0.0670 g H₂O.
 C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.72, H 6.12.
 Gef. » 86.02, » 6.05.

Das Biphenylen-äthyl-carbinol wurde aus 0.53 g Magnesium, 5.2 g Jodäthyl, 15 ccm Aether und 2 g Fluorenon in einer Ausbeute von 72.7 pCt. der Theorie gewonnen. Es schmilzt nach der Krystallisation aus Ligroin bei 101° und ist bedeutend leichter löslich als das entsprechende Methylderivat.

0.1165 g Subst.: 0.3671 g CO₂, 0.0705 g H₂O.
 C₁₅H₁₄O. Ber. C 85.69, H 6.68.
 Gef. » 85.93, » 6.72.



Löst man 1.6 g rohes Biphenylenäthylcarbinol in 20 ccm Eisessig auf und fügt zur siedenden Lösung 4 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, so fallen Oeltropfen aus, die durch wenig Eisessig wieder gelöst werden. Nach kurzem Kochen ist die Wasserabspaltung beendigt, und der Kohlenwasserstoff scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, farblosen Blättchen (1 g) aus, die bei 102° schmelzen. Durch Krystallisation aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 104°. Das Biphenylenpropen ist unlöslich in concentrirter Schwefelsäure, wird von Alkohol, Aether und Benzol gut in der Siedehitze, wenig von Ligroin gelöst. Die Substanz zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und färbt sich beim Aufbewahren gelb.

0.1372 g Subst.: 0.4736 g CO₂, 0.0788 g H₂O.
 C₁₅H₁₂. Ber. C 93.8, H 6.2.
 Gef. » 94.1, » 6.3.

Fügt man zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes (1 g) in Tetrachlorkohlenstoff Brom hinzu bis zur bleibenden Rothfärbung, verdunstet das Lösungsmittel durch einen Luftstrom, so hinterbleiben 1.7 g Biphenylen-di-

brom-propan (94 pCt. der Theorie), das bei 90° schmilzt. Durch Umlösen aus Ligroïn erhält man fast farblose Prismen, die bei 93.5° schmelzen, leicht in Alkohol, Benzol und Aether löslich sind.

0.3142 g Sbst.: 0.3392 g AgBr.

C₁₅H₁₂Br₂. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.94.

Biphenylen-benzyl-carbinol, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Zu einer aus 0.54 g Magnesium, 4.24 g Benzylchlorid und 20 ccm Aether bereiteten Lösung fügt man 8 g Fluorenon, gelöst in 15 ccm Aether hinzu. Die anfangs gelbe Flüssigkeit wird erst grün, dann braun, und nach einigem Kochen scheidet sich die organische Magnesiumverbindung aus. Sie wird nach dem Absaugen mit stark verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei 4.6 g (76 pCt. der Theorie) Carbinol erhalten werden.

Durch zweimalige Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn erhält man schöne, grosse Krystalle, die bei 139° schmelzen, sehr gut von Alkohol, Aether und Benzol, schwierig von Ligroïn selbst in der Wärme aufgenommen werden.

0.1434 g Sbst.: 0.4637 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₂₀H₁₆O. Ber. C 88.2, H 5.9.

Gef. » 88.2, » 6.1.

Biphenylen-phenyl-äthen, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Als wir versuchten, Biphenylenbenzylcarbinol mit salzsaurem Anilin zu condensiren, erhielten wir ein Reactionsproduct, das sich als frei von Stickstoff erwies und völlig übereinstimmte mit dem von Joh. Thiele¹⁾ aus Fluoren und Benzaldehyd dargestellten Benzal-fluoren. Es bildet sich auch, wenn man das Carbinol in siedendem Eisessig löst und etwas rauchende Salzsäure hinzufügt. Hierbei scheidet sich sofort ein gelbes Oel aus, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es schmilzt bei 76°. Es ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit schwach gelber Farbe.

0.1186 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.49, H 5.51.

Gef. » 94.55, » 5.62.

Biphenylen- α -naphthyl-carbinol, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$.

Fügt man zu einer Auflösung von 1.1 g Magnesium in 14 g α -Bromnaphthalin und 25 ccm Aether eine ätherische Lösung von 4 g Fluorenon hinzu,

¹⁾ Diese Berichte 33, 852 [1900].

so scheidet sich unter lebhafter Reaction eine gelb gefärbte Substanz aus, die beim Erhitzen krystallinische Structur annimmt. Nach dem Filtriren, Zersetzen mit eiskalter, verdünnter Salzsäure hinterbleibt das Carbinol als gelbbraune, krümelige Masse (4.4 g), die gegen 140° schmilzt. Durch wiederholte Krystallisation aus Benzol-Ligroin steigt der Schmelzpunkt auf 151.5°.

0.1482 g Sbst.: 0.4882 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₂₃H₁₆O. Ber. C 89.61, H 5.19.

Gef. » 89.83, » 5.32.

Das Biphenylen- α -naphtylcarbinol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe; Alkohol, Benzol und Aether nehmen es leicht, Ligroin nur in der Siedehitze auf.

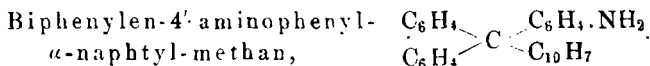
Kocht man die Lösung des Carbinols in Eisessig mit Zinkstreifen, unter Zusatz geringer Menge von Salzsäure, so lässt sich nach einigen Stunden das Biphenylen- α -naphtyl-methan durch Zusatz von Wasser in Gestalt von farblosen, voluminösen Nadeln quantitativ abscheiden.

Das Rohproduct schmilzt bei 100°. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man schöne, bei 103.5° schmelzende, farblose Nadeln, die leicht in Benzol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Alkohol und Ligroin nehmen sie nur in der Siedehitze gut auf. Concentrirte Schwefelsäure löst nicht und wird auch nicht davon gefärbt.

0.1197 g Sbst.: 0.4139 g CO₂, 0.0598 g H₂O.

C₂₇H₁₆. Ber. C 94.5, H 5.5.

Gef. » 94.3, » 5.5.



Vorstehende Verbindung hat ein gewisses Interesse, weil es der erste Fall ist, dass am gleichen Kohlenstoffatom 1 Naphtalin- und drei Benzol-Kerne gebunden sind. Sie entsteht in vorzüglicher Ausbeute, wenn man die Lösung von 1 g Biphenylen- α -naphtylcarbinol in 10 ccm Eisessig mit 1.4 g salzsaurem Anilin während 4 Stunden unter Rückfluss kocht, wobei die anfangs grüne Lösung braunroth wird. Durch Zusatz von Wasser wird das Reactionsproduct ausgefällt, mit Alkohol angerührt, etwas Alkali hinzugefügt, aufgeköcht und das Amin wieder mit Wasser abgeschieden. Das Rohproduct schmilzt bei 140°, durch Krystallisation aus Alkohol erhält man kleine, weisse, sehr elektrische Krystalle, welche bei 145° schmelzen, leicht in Benzol und Aether, schwer in siedendem Ligroin löslich sind.

0.1130 g Sbst.: 3.6 ccm N (21°, 730 mm).

C₂₉H₂₁N. Ber. N 3.65. Gef. N 3.55.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Lösung der Base in Benzol als weisses Krystallpulver aus. Es schmilzt unscharf zwischen 225° und 230° unter Zersetzung. Es ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Wasser.

0.1603 g Sbst.: 0.0578 g AgCl.

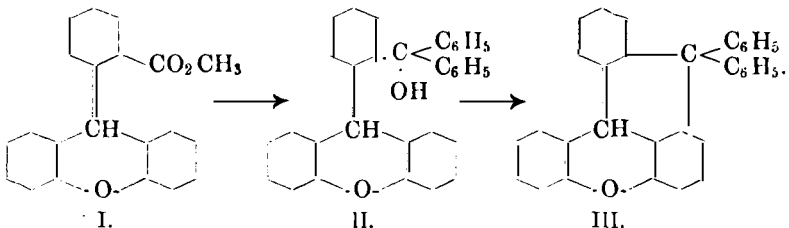
$C_{29}H_{21}N.HCl$. Ber. Cl 8.47. Gef. Cl 8.91.

715. Fritz Ullmann und Jacob Tcherniack: Ueber Diphenyl-*o*-Phenoxylen-Dihydroanthracen.

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

(Eingegangen am 2. December 1905.)

Behandelt man Hydrofluoransäureester (I) (Phenolphthalinanhydrid¹⁾) mit Bromphenylmagnesium, so bildet sich Hydrofluorandiphenylcarbinol (II), das durch Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure ausserordentlich glatt in 10.10-Diphenyl-1.9-*o*-Phenoxylen-Dihydroanthracen übergeht (III).



Die Substanz ist also ein Derivat des von A. v. Baeyer zuerst dargestellten Phthalidins, kann aber auch als Diphenyl-*o*-benzylen-Xanthen aufgefasst werden²⁾.

Experimenteller Theil.

Die als Ausgangsmaterial dienende Hydrofluoransäure wurde aus Fluoran durch Reduction in saurer Lösung gewonnen. Der Vorgang verläuft rascher als das von A. v. Baeyer³⁾, sowie R. Meyer und Hoffmeyer⁴⁾ angegebene alkalische Reduktionsverfahren.

10 g Fluoran wurden in 100 ccm Eisessig und 5 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, 10 g Zinkstaub, einige Tropfen Platinchloridlösung hinzugefügt

¹⁾ A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. **212**, 350 [1882].

²⁾ Die Benennung verdanke ich dem freundlichen Vorschlag des Hrn. Prof. P. Jacobson.

³⁾ Ann. d. Chem. **212**, 350 [1882]. ⁴⁾ Diese Berichte **25**, 1388 [1892].