

396. A. Kliegl: Über Fluorenäther.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Bei seinen lange zurückliegenden Untersuchungen über das Fluoren bemerkte Barbier, daß Fluorenalkohol bei längerem Erhitzen auf Schmelztemperatur für sich allein oder mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in eine kaum gefärbte amorphe Substanz übergeht, die er auf Grund seiner Analysenergebnisse für Fluorenäther ansprach¹⁾. Analoge Beobachtungen, sowohl beim Fluorenalkohol selbst²⁾, als auch bei seinen Homologen³⁾ sind dann im Laufe der Jahre noch verschiedentlich gemacht worden, ohne daß jemals Zweifel über die Richtigkeit von Barbiers Reaktionsdeutung laut geworden wären, bis gegen Ende des vergangenen Jahres J. Schmidt und Stützel in den *Annalen der Chemie*⁴⁾, über eine neue Bildungsweise des Fluorenäthers berichteten und ihm dabei Eigenschaften zuschrieben, die seine Verschiedenheit von Barbiers Fluorenäther sofort erkennen ließen. Nun muß zwar zugestanden werden, daß die aus Fluorenalkohol und seinen Homologen durch Wasserabspaltung erhaltenen Substanzen, wohl wegen ihrer amorphen Struktur, niemals einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind. Trotzdem wird man sie nicht ohne weiteres zugunsten des Körpers von Schmidt und Stützel beiseite schieben können, da sich gegen diesen noch schwerer wiegende Bedenken geltend machen lassen. Ist schon der Weg, auf dem er gewonnen wurde (Reduktion von Fluorenon-oxim mit Zinn und Salzsäure), ein für die Darstellung eines Äthers durchaus ungewöhnlicher, so muß noch auffälliger erscheinen, daß die auf solche Weise erhaltene Substanz angeblich eine rote Eigenfarbe besitzt, was in krassem Widerspruch steht zu allen bisherigen Erfahrungen über die Beziehungen zwischen Körperfärbung und Konstitution

¹⁾ Diese Berichte 8, 829 [1875]; *Ann. chim. phys.* [5] 7, 507 [1876].

²⁾ Friedländer, diese Berichte 10, 535 [1877]; Fluorenäther aus Diphenylglykolsäure beim Erhitzen. — Werner und Grob, diese Berichte 37, 2896 [1904]: Unerwünschte Bildung einer amorphen Substanz aus Fluorenalkohol und Phosphorpentachlorid, die wohl der Hauptsache nach mit Barbiers Fluorenäther identisch sein dürfte.

³⁾ Kliegl, diese Berichte 38, 291 [1905]: Diphenylfluorenäther aus 9-Phenylfluorenol durch Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure. — Daufresne, *Bull. soc. chim.* [4] 1, 1234 [1907]: Dimethylfluorenäther aus 9-Methylfluorenol beim Erhitzen.

⁴⁾ *Ann. d. Chem.* 370, 2 [1909].

und der daraus abgeleiteten, seit vielen Jahren wohlbewährten Theorie von O. N. Witt.

Schmidt und Stützel suchen den Grund für die Farbe ihres Fluorenäthers in der Anhäufung von Benzolkernen im Molekül und ziehen als Analoga Nitroverbindungen¹⁾, wie auch Pyryliumsalze²⁾ heran, von denen beiden konstatiert werden konnte, daß die Farbnuance sich mit steigendem Molekulargewicht vertieft. Die Zahl der Beispiele dafür, daß eine Anhäufung von dicht gruppierten Kohlenstoffatomen eine solche Wirkung ausübt, ja unter Umständen die farberzeugende Eigenschaft eines Chromophors erst zur Geltung bringt, ließe sich noch um ein erkleckliches vermehren, ohne daß dadurch der wichtige, von Schmidt und Stützel wohl nicht genügend beachtete Unterschied zwischen diesen Beispielen und dem Fluorenäther beseitigt würde. Bei den Pyryliumsalzen ist Halochromie, bei den Nitroverbindungen die chromophore Nitrogruppe die Ursache der Farbe, während die Konstitution des Fluorenäthers eine solche Ursache eben nicht erkennen läßt.

Eine wirklich gleichwertige Ausnahme von der oben erwähnten Theorie aber führen Schmidt und Stützel in dem 9-Äthyl-fluorenalkohol an, der nach Angabe des Chemischen Zentralblattes³⁾ rote Krystalle darstellt. Allerdings dürfte es kaum angehen, hier eine Anhäufung von Kohlenstoffatomen als Grund der Farbe anzunehmen; denn wollte man wirklich als eine solche den Ersatz eines Wasserstoffatoms im farblosen Fluorenalkohol durch eine harmlose Äthylgruppe gelten lassen, wie könnte man dann mit dieser Deutung die Tatsache in Übereinstimmung bringen, daß die viel kohlenstoffreicheren Verbindungen 9-Phenyl-⁴⁾, 9-Benzyl-⁵⁾, 9-Naphthyl-fluorenalkohol⁶⁾ farblos sind? Ich glaube, für jene auffällige Angabe über die Farbe des Äthyl-fluorenalkohols eine viel befriedigendere Erklärung gefunden zu haben in einem Versehen des Zentralblatt-Referenten⁶⁾. Wie ich

1) Hedley, diese Berichte **41**, 1195 [1908].

2) Decker und v. Fellenberg, Ann. d. Chem. **356**, 281 [1907].

3) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 850.

4) Ullmann und v. Wurstemberger, diese Berichte **37**, 73 [1904].
Kliegl, diese Berichte **38**, 288 [1905].

5) Ullmann und v. Wurstemberger, diese Berichte **38**, 4108 [1905].

6) Ullmann und v. Wurstemberger, die zuerst Äthylfluorenol dargestellt haben, erwähnen über die Farbe der Verbindung nichts (diese Berichte **38**, 4107 [1905]). Daufresne, der einige Jahre später abermals seine Synthese ausführt (Bull. soc. chim. [4] **1**, 1236 [1907]) beschreibt das Rohprodukt der Reaktion mit den Worten: »une masse cristalline fortement colorée en rouge«, was offenbar die Veranlassung wurde für die irrtümliche Angabe des Zentralblattes: »Rote Krystalle«.

mich durch Augenschein überzeugt habe, ist auch Äthyl-fluorenalkohol farblos.

Somit wäre denn dieser rote Fluorenäther die erste Verbindung, die Witts Theorie zu erschüttern droht. Dies und der Widerspruch mit dem Befund Barbiers lassen wohl eine Nachprüfung der von beiden Teilen erhaltenen Versuchsergebnisse berechtigt erscheinen.

Ich habe mich zunächst davon überzeugt, daß das Verhalten von Fluorenalkohol und 9-Phenyl-fluorenalkohol gegenüber Eisessig-Schwefelsäure ¹⁾, abgesehen von der intermediär auftretenden Färbung (hier orange, dort blau) ein ganz analoges ist. Die nähere Untersuchung der auf solche Weise aus Fluorenalkohol erhaltenen amorphen Substanz, die durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Wiederausfällen durch Alkohol gereinigt wurde, mußte indes bald zu der Überzeugung führen, daß hier Fluorenäther nicht vorliegt. Die Analysen ergaben für Kohlenstoff Werte, welche die für Fluorenäther berechnete Theorie um ein erhebliches überstiegen, zudem wurde die Substanz durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure auch beim Erhitzen auf 150—180° nicht wesentlich verändert; vor allem aber wiesen die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung auf ein Molekulargewicht hin, das etwa das Einundeinhalbfache von dem des Fluorenäthers betrug. Die Identität aller auf verschiedene Weise aus Fluorenalkohol erhältlichen amorphen Massen ist sehr wahrscheinlich. Von einem exakten Beweis dafür, der mangels charakteristischer Reaktionen und eines scharfen Schmelzpunktes vielleicht in jedem Falle die Wiederholung der angegebenen Bestimmungen erfordert hätte, konnte Abstand genommen werden; denn die inzwischen angestellten Versuche, Fluorenäther durch eine für die Äther-Darstellung typische, aber nicht auf der Wasserentziehung aus dem Alkohol beruhenden Methode zu gewinnen, hatten das bisherige Ergebnis bestätigt: Durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf 9-Chlorfluoren war eine bei 228° scharf schmelzende, in farblosen, glänzenden Schüppchen krystallisierende Substanz erhalten worden, deren Eigenschaften keinen Zweifel darüber lassen, daß in ihr wirklich Fluorenäther vorliegt ²⁾.

15 g Chlorfluoren, in 45 g trockenem Toluol gelöst, wurden mit einem beträchtlichen Überschuß von gut getrocknetem Silberoxyd (15 g) in einer Druckflasche drei Stunden lang bei 90—100° geschüttelt. Nach dem Erkalten wurde der gesamte Inhalt der Flasche — aus der intensiv gelb gefärbten Lösung hatten sich farblose Krystalle abgeschieden — zur Trennung der

¹⁾ Kliegl, diese Berichte 38, 291 [1905].

²⁾ Somit sind nunmehr auch die bisher als Dimethyl- und Diphenylfluorenäther beschriebenen Verbindungen aus der Literatur zu streichen.

organischen Substanz von den Silberverbindungen in eine Extraktionshülse gebracht und unter Anwendung von mehr Toluol extrahiert. Die so erhaltene Lösung erstarrte nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen zur Entfernung der färbenden Mutterlauge, sowie von etwa beigemengtem, gelegentlich als Nebenprodukt der Reaktion beobachtetem Fluorenalkohol gründlich mit Äther ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug nur ca. 4 g, entsprechend 30% der Theorie. Es finden demnach bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorfluoren in beträchtlichem Maße Nebenreaktionen statt, deren Produkte, in der Toluol-Mutterlauge sich vorfindend, nicht untersucht wurden. Zur weiteren Reinigung ward der Äther aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert.

0.2205 g Sbst.: 0.7276 g CO₂, 0.1003 g H₂O. — 0.2440 g Sbst. brachten in 15.0 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.325° hervor.

C₂₆H₁₈O. Ber. C 90.13, H 5.24.

Gef. » 89.99, » 5.09.

Mol.-Gew. Ber. 346. Gef. 345.

Fluorenäther ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol), die verhältnismäßig viel von ihm aufnehmen, auch in der Siedehitze schwer löslich, besonders in Alkohol. Durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure wird er leicht gespalten, wobei man als einziges Reaktionsprodukt 9-Brom-fluoren erhält:

Als 0.5 g Äther mit 10 ccm Eisessig und 2 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgeköcht wurden, ging sogleich alles in Lösung. Die beim Erkalten abgeschiedene Krystallisation (0.55 g), sowie die durch Zugabe von Wasser in der Mutterlauge davon erzielte Fällung (0.1 g) wiesen beide den Schmp. 101° auf, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzin auf 104° stieg. Die Mischprobe mit einem nach der Angabe Staudingers¹⁾ dargestellten Präparate von 9-Brom-fluoren ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Betrachtung der eben geschilderten Eigenschaften des Fluorenäthers läßt es aber auch ausgeschlossen erscheinen, daß Schmidt und Stützel diesen in Händen gehabt haben, selbst wenn man annehmen wollte, die unter dieser Marke von ihnen beschriebene Substanz verdanke ihre Farbe trotz der Fruchtlosigkeit aller Entfärbungsversuche²⁾ nur einer beigemengten, stark färbenden Verunreinigung, eine Vermutung, deren Richtigkeit ich alsbald bestätigt fand.

Bei der Darstellung der Verbindung bin ich allerdings insofern von der Vorschrift Schmidt und Stützels abgewichen, als ich das aus 25 g Fluorenonoxim bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Rohprodukt nicht auf einmal in Alkohol auflöste, sondern mit kleinen Portionen Lösungsmittel auskochte, in der Hoffnung, so die färbende Verunreinigung von dem

¹⁾ Diese Berichte 39, 3061 [1906]. ²⁾ Ann. d. Chem. 370, 15 [1909].

Hauptprodukt der Reaktion trennen zu können. Als Alkohol (dreimal je 100 ccm) nicht zum Ziel zu führen schien — die Krystallisationen daraus waren eine wie die andere rot und gelb gefärbt und machten einen entschieden uneinheitlichen Eindruck —, ersetzte ich bei den weiteren Auskochungen den Alkohol durch Eisessig (je 200 ccm) und erzielte dadurch bereits beim zweiten Auszug zwar noch orange gefärbte, aber gut ausgebildete Krystalle, die bei weiterem zweimaligem Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle vollständig farblos wurden. Aus dem nächsten Auszug schied sich die Substanz bedeutend weniger gefärbt ab. Insgesamt wurden so aus Eisessig mit Einschluß dessen, was die Mutterlaugen beim Einengen ergaben, 9,5 g Material erhalten. Die 2,7 g betragenden Krystallisationen aus den alkoholischen Lösungen wurden zusammen mit dem Ergebnis des ersten Eisessig-Auszuges fein gepulvert und mit wenig kaltem Benzol gewaschen, welches das färbende Nebenprodukt leicht aufnahm, während das unlöslich Zurückbleibende sich nunmehr ebenfalls durch Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle entfärben ließ. Aus der roten, auf wenige Kubikzentimeter konzentrierten Benzollösung aber krystallisierte auf Zusatz von Pikrinsäure ein braunrotes Pikrat aus, das bei der Zersetzung mit Ammoniak eine rote, bei 187° schmelzende, aus Eisessig in langen Nadeln krystallisierende Verbindung lieferte, die durch eine Mischprobe als Di-biphenyl-äthen (Graebner¹⁾, Schmp. 187—188° (korr.) erkannt werden konnte. Auch der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Lösungen erwies sich im wesentlichen als dieser Kohlenwasserstoff.

Das Hauptprodukt der Reaktion dagegen, schöne, derbe, bei 257° schmelzende Prismen (Schmidt und Stützel geben als Schmelzpunkt ihres roten Fluorenäthers 254—255° an), besitzt nach meiner Analyse die Zusammensetzung $C_{26}H_{16}O$, ist also um zwei Wasserstoffatome ärmer wie Fluorenäther.

0.1485 g Sbst.: 0.4929 g CO_2 , 0.0623 g H_2O .

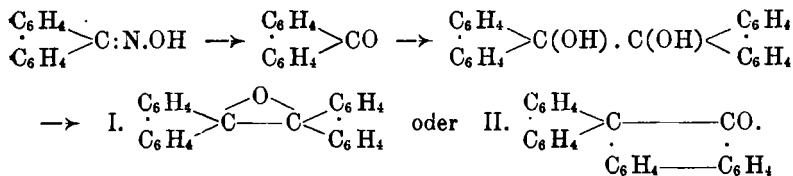
$C_{26}H_{16}O$. Ber. C 90.66, H 4.69.

Gef. » 90.52, » 4.69.

Über die Konstitution des Körpers gab die Betrachtung seiner Entstehung Aufschluß. Schmidt und Stützel nehmen an, das bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Fluorenon-oxim primär aus diesem sich bildende Fluorenon werde reduziert zu Fluorenalkohol, der dann unter der wasserabspaltenden Wirkung der konzentrierten Salzsäure in Fluorenäther übergehe. Zweifelsohne ergibt Fluorenon-oxim bei der Reaktion zunächst, wenn auch nicht unmittelbar Fluorenon, da dieses mit Zinn und Salzsäure behandelt, dasselbe Resultat liefert wie das Oxim. Ganz anders dagegen als Schmidt und Stützel annehmen, verläuft die Wechselwirkung zwischen Fluorenalkohol und konzentrierter Salzsäure. Erhitzt man beide zusammen auf dem

¹⁾ Diese Berichte 25, 3146 [1892].

Wasserbad, so verflüssigt sich der Alkohol alsbald. Das Reaktionsprodukt, das sich auch bei stundenlangem Erwärmen nicht weiter verändert, erstarrt bei geringer Abkühlung und krystallisiert aus Benzin in langen, charakteristischen, sperrigen Nadeln, die sich bei der Mischprobe [Schmp. 92°¹⁾] als 9-Chlor-fluoren zu erkennen gaben. Wenn auch die Leichtigkeit überrascht, mit welcher im Fluorenalkohol der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor erfolgt, so bietet doch die Reaktion an sich nichts merkwürdiges. Sie zeigt aber jedenfalls, daß die Ansicht Schmidt und Stützels über die Reaktionsfolge eine irrite ist und macht die intermediäre Entstehung von Fluorenalkohol unwahrscheinlich. Unwillkürlich wird man somit zu der Annahme gedrängt, Fluorenon werde zunächst zu Di-biphenylen-pinakon reduziert, das aber unter dem Einfluß der konzentrierten Säure Wasser abspalten und dabei in ein Pinakolin übergehen müßte. Der Reaktionsverlauf wäre demnach durch folgendes Schema zu veranschaulichen:



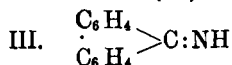
Dieses Pinakolin, das dieselbe Zusammensetzung wie der hier in Frage kommende Körper besitzt, ist schon 1896 von Graebe und Stindt²⁾ durch Erhitzen von Di-biphenylen-äthendibromid mit Wasser dargestellt und als Di-biphenylen-äthenoxyd (I) aufgefaßt worden (Schmp. 258°). Klinger und Lonnes³⁾, die in demselben Jahre seine Entstehung neben Fluorenon bei der Oxydation von Di-biphenylen-äthen beobachteten und es weiterhin durch Reduktion von Fluorenon mit Acetylchlorid und Zinkstaub neben Di-biphenylen-pinakondiacetat und Di-biphenylen-äthen erhielten — man beachte die Analogie mit dem vorliegenden Fall —, konnten durch die Aufspaltung mit alkoholischem Kali den Nachweis erbringen, daß es die Konstitution eines β -Pinakolins (II) besitzt. Ich habe mir die Verbindung nach der Angabe von Graebe und Stindt dargestellt und durch genauen Vergleich und Mischprobe ihre Identität mit meinem aus Fluorenon-oxim

¹⁾ Nach Werner und Grob (diese Berichte **37**, 2896 [1904]), sowie Staudinger (diese Berichte **39**, 3061 [1906]) schmilzt 9-Chlorfluoren bei 90°, während ich als Schmelzpunkt von Präparaten verschiedener Herkunft stets 92° beobachtet habe.

²⁾ Ann. d. Chem. **291**, 5 [1896]. ³⁾ Diese Berichte **29**, 2154 [1896].

gewonnenen Präparat dargetan. Demnach ist Schmidt und Stützels vermeintlicher Fluorenäther ein durch beigemengtes Di-biphenylen-äthen rotgefärbtes Biphenylenphenanthron gewesen.

Als erstes Einwirkungsprodukt von Zinn und Salzsäure beobachtet man in der Regel eine leuchtend rote krystallinische Verbindung, die sicherer bei Anwendung von Zinnchlorür statt Zinn zu erhalten ist. Sie wird auch von Schmidt und Stützel erwähnt, die sie, wohl verführt durch den Befund, daß die Substanz bei lang andauerndem Erwärmen mit Salzsäure in Fluorenon übergeht, für das Chlorhydrat des Fluorenon-oxims ansprachen. Dieses ist indes bereits in der Literatur als eine in kleinen, orangefarbenen Nadelchen krystallisierende Substanz beschrieben¹⁾, wie denn auch schon der Umstand, daß jener rote Körper aus Fluorenon-oxim und Salzsäure nur bei Gegenwart von Zinn oder Zinnchlorür entsteht, die Irrigkeit ihrer Ansicht beweist. Die fragliche Verbindung ist vielmehr ein Chlorostannat des noch unbekanntes 9-Imino-fluorens (III). Meines Wissens liegthierder

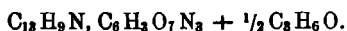


erste Fall vor, daß ein Ketonimin durch Reduktion eines Oxims zu erhalten war. Seine leichte Isolierbarkeit verdankt man offenbar dem Umstand, daß es sich mit Zinnchlorwasserstoffsäure zu einem unlöslichen, gegen konzentrierte Salzsäure ziemlich beständigen Salz vereinigt.

Zur Darstellung erwärmt man 10 g feingepulvertes Oxim mit 20 g Zinnchlorür und 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad in einem langhalsigen Rundkolben etwa eine Stunde lang. Geringe Mengen unveränderten Oxims und durch Zersetzung bereits entstandenes Fluorenon werden durch Ausziehen mit warmem Eisessig entfernt. Ausbeute 15 g. Die freie Base erhält man durch Verreiben des Chlorostannats mit kalter Natronlauge. Will man völlig reine Substanz erhalten, so genügt es indes nicht, dies Produkt mehrmals umzukrystallisieren; es erwies sich vielmehr dazu die Überführung in das sehr schwer lösliche Pikrat nötig, das man am besten durch Vereinigung einer kalt bereiteten Lösung der Base in Aceton (1:10) mit einer solchen von Pikrinsäure (1:10) gewinnt. Man erhält dann sofort eine Ausscheidung stark glänzender, orange gefärbter, schuppiger, gut filtrierbarer Nadelchen, die nach dem Ergebnis meiner Analyse $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallaceton enthalten.

0.2084 g Sbst.: 0.4317 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1699 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 731 mm). — 0.2166 g Sbst.: 26.1 ccm N (21.5°, 713.5 mm).

¹⁾ Wegerhoff, Ann. d. Chem. 252, 36 [1889].



Ber. C 56.27, H 3.46, N 12.82.

Gef. » 56.50, 56.20, » 3.47, 3.36, » 13.13, 13.11.

Trocknet man die Substanz bei 100°, so nimmt sie allmählich an Gewicht ab; doch ließ sich auf diese Weise der Gehalt an Aceton nicht bestimmen, da bei dem mehrtägigen Erhitzen, das zur völligen Entfernung des Krystalllösungsmittels nötig ist, bereits eine geringe anderweitige Zersetzung stattfindet.

Die Base, die man beim Zerlegen des Pikrates mit kaltem Ammoniak erhält, wird nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser aus Ligroin (Sdp. 100—140°) oder einem Gemenge von zwei Teilen Alkohol und drei Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) umkrystallisiert.

0.2058 g Sbst.: 0.6568 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 14.5 ccm N (19°, 727.5 mm).

0.3128 g Sbst. brachten in 16.9 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.552° hervor.

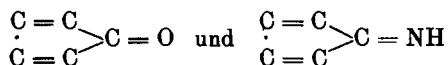
C₁₂H₉N. Ber. C 87.11, H 5.07, N 7.82.

Gef. » 87.04, » 5.17, » 8.15.

Mol.-Gew. Ber. 179. Gef. 171.

Als Keton-imin ist die Base charakterisiert durch den leichten Zerfall in Ammoniak bzw. Ammoniumsalz und Keton, der beim Erwärmen mit Wasser, besonders leicht in schwach saurer Lösung, eintritt. Gegen konzentrierte Säure ist sie verhältnismäßig beständig.

Mit Rücksicht auf die überraschenden Erfahrungen, die Willstätter und Mitarbeiter bezüglich der Färbung einfacher Chinon-imine machen mußten¹⁾, dürfte als Material zu dieser Frage die Farbe der Base und ihrer Salze von Interesse sein. Sie mit einem Chinon-imin, oder Fluorenon mit einem Chinon zu vergleichen, erscheint mir wegen des Vorhandenseins der chinonartigen Gruppierungen



wohl gerechtfertigt. Daher auch die lebhaftere Farbe des Fluorenons. Imino-fluoren dagegen krystallisiert in blaßstrohgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 124°. Wenn demnach auch der Farbintensitätsunterschied zwischen Fluorenon und Imino-fluoren kein sehr bedeutender ist, so bestätigt sich doch hier wiederum der von Willstätter und Pfannenstiel²⁾ aufgestellte Satz, daß die Gruppe C=NH ein schwächeres Chromophor ist als C=O. In Säuren indes löst sich Imino-fluoren unter intensiver Farbvertiefung auf. An isolierbaren Salzen sind außer dem bereits erwähnten Pikrat und Chlorostannat

¹⁾ Diese Berichte 37, 4605 [1904]; 38, 2244 [1905]; 41, 1458 [1908].

²⁾ Diese Berichte 37, 4606 [1904].

ein gelbes und ein orangefarbenes Oxalat, sowie ein ähnlich gefärbtes, in Wasser schwer lösliches Sulfat beobachtet worden.

Acetylverbindung: 3.3 g Base wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid aufgekocht. Aus der Lösung schied sich nach dem Erkalten eine Krystallisation ab (2.4 g), die aus einem Gemenge von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) umgelöst wurde. Citronengelbe, nadelige Krystalle, die bei 104° schmelzen.

0.1762 g Sbst.: 0.5266 g CO₂, 0.0786 g H₂O, — 0.2172 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 717.5 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 81.41, H 5.01, N 6.34.

Gef. » 81.51, » 4.99, » 6.63.

Ich beabsichtige, das Imino-fluoren weiter zu untersuchen.

397. A. Bistrzycki und Franz v. Weber: Über die Kondensation von Diphenylen-glykolsäure mit Phenolen und Phenoläthern.

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Die Diphenyl-glykolsäure (Benzilsäure) läßt sich leicht mit Phenolen kondensieren¹⁾. Die hierbei entstehenden tertiären Säuren spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure ungemein leicht Kohlenmonoxyd ab unter Bildung des entsprechenden Carbinols. Aus der einfachsten dieser Säuren, der *p*-Oxy-triphenylelessigsäure, (C₆H₅)₂C(COOH).C₆H₄.OH, läßt sich so das *p*-Oxy-triphenylcarbinol, (C₆H₅)₂C(OH).C₆H₄.OH, erhalten²⁾, das von Interesse ist, weil es auf verschiedenen Wegen in das zugehörige Chinoid, das *p*-Fuchson, (Diphenyl-chinomethan), (C₆H₅)₂C:C₆H₄:O, verwandelt werden kann.

Die vorliegende Arbeit bezweckt zunächst, festzustellen, ob die der Benzilsäure analog gebaute, leicht zugängliche Diphenylen-glykolsäure³⁾ sich ebenfalls mit Phenolen kondensieren läßt, und ferner, ob die dabei eventuell entstehenden Säuren der gleichen Umwandlungen wie die *p*-Oxy-triphenylelessigsäure fähig sind.

Es hat sich ergeben, daß in der Tat auch bei der Diphenylen-glykolsäure eine Kondensation mit Phenolen unschwer eintritt, allerdings mit einigen Abweichungen gegenüber dem Reaktionsverlauf bei der Benzilsäure. Auch verhalten sich die Produkte der Reaktion nicht ganz so wie die *p*-Oxy-triphenylelessigsäure und ihre Verwandten; doch

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3065 [1901].

²⁾ Bistrzycki und Herbst, ebenda 3073.

³⁾ P. Friedländer, diese Berichte **10**, 534 [1877].