

3'.4'-Dimethoxy-[benzal-9-dibrom-2.7-fluoren]-2'-carbon-
säure (XII).

Aus Opiansäure und Dibrom-fluoren. Mattgelbe, mikrosko-
pische Stäbchen aus Eisessig. Schmp. 249—250° nach vorherigem
Erweichen.

0.0836 g Sbst.: 0.1646 g CO₂, 0.0264 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₄Br₂ (516.09). Ber. C 53.50, H 3.13.

Gef. » 53.71, » 3.53.

Äthylester. Große, tiefgelbe Spieße aus Alkohol. Schmp. 135°.

0.1988 g Sbst.: 0.4035 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 0.0790 g
AgBr.

C₂₅H₂₀O₄Br₂ (544.13). Ber. C 55.16, H 3.70, Br 29.38.

Gef. » 55.37, » 3.68, » 29.75.

In ätherischer Lösung entstand durch Reduktion der Fulven-
Doppelbindung mit aktiviertem Aluminium der entsprechende Di-
hydro-ester. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 90°.

0.0978 g Sbst.: 0.1976 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

C₂₅H₂₂O₄Br₂ (546.15). Ber. C 54.95, H 4.06.

Gef. » 55.12, » 4.09.

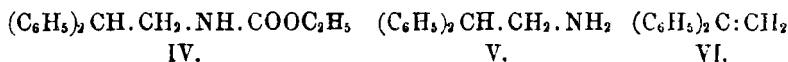
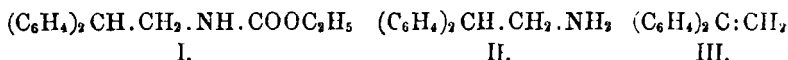
228. A. Sieglitz:

Über die Spaltung des [1.1-Diphenyl-äthyl-2]-urethans.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. März 1922.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung¹⁾ berichtet wurde, ließ
sich bei der Destillation von [Fluorenyl-9-methyl]-urethan (I.) mit
Calciumoxyd nicht das erwartete Amin (II.), sondern nur geringe
Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, des 1.1-Diphenyl-
äthens (III.), fassen.



Um festzustellen, ob auch bei anderen Urethanen Spaltung über
die Amin-Stufe hinaus möglich ist, wurde das nahverwandte
[1.1-Diphenyl-äthyl-2]-urethan (IV.) dargestellt und mit Calcium-
oxyd destilliert. Diesesmal entstand [1.1-Diphenyl-äthyl-2]-amin
(V.). Der zu erwartende Kohlenwasserstoff, das 1.1-Diphenyl-

¹⁾ B. 55, 2032 [1922].

äthen (VI.) hätte sich in dem Gemisch der nebenher gebildeten, nicht basischen Stoffe befinden müssen. Letzteres wurde fraktioniert, die Siedepunkte der übergelassenen Anteile waren aber vom Siedepunkt des 1.1-Diphenyl-äthens (VI.) deutlich verschieden. Demnach hatte sich letzteres nicht in nachweisbarer Menge gebildet.

Beschreibung der Versuche.

Mitbearbeitet von Hrn. Hans Spitzer.

3.3-Diphenyl-propionsäure-hydrazid.

17 g reiner β, β -Diphenyl-propionsäure-äthylester¹⁾ wurden mit 10 g 50-proz. Hydrazin-hydrat in 25 ccm absolutem Alkohol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge Alkohol erstarrt die Lösung beim Stehen in der Kälte. Nach dem Trocknen wird das abgesaugte Hydrazid (9 g) durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Ligroin (Sdp. 70—100°) in schimmernenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 127—128° erhalten (6 g).

0.1789 g Sbst.: 0.4911 g CO₂, 0.1068 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 720 mm).

C₁₅H₁₆ON₂ (240.23). Ber. C 74.96, H 6.71, N 11.66.

Gef. » 74.89, » 6.68, » 11.81.

Anisalverbindung. 1.5 g Hydrazid und 0.75 g Anisaldehyd wurden in 60 ccm absolutem Alkohol 3 Stdn. gekocht, wobei sich das Hydrazon in feinen, farblosen Nadeln abschied. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz es bei 196° (2 g).

0.1257 g Sbst.: 0.3553 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 712 mm).

C₂₂H₂₂O₂N₂ (358.32). Ber. C 77.06, H 6.19, N 7.82.

Gef. » 77.11, » 6.33, » 7.95.

[1.1-Diphenyl-äthyl-2]-urethan (IV.).

Die heiß bereitete Lösung von 4 g Hydrazid in 15 ccm 15-proz. Salzsäure und 60 ccm Wasser wurde auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 1.3 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Das abgeschiedene farblose Azid wurde mit Äther aufgenommen. Die 24 Stdn. getrocknete ätherische Lösung wurde mit 25 ccm reinem Alkohol versetzt und nach vorsichtigem Entfernen des Äthers 3 Stdn. gekocht. Beim Versetzen mit Wasser fiel das Urethan (2.2 g) aus. Aus Ligroin (Sdp. 40—70°) umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 69°.

0.1957 g Sbst.: 0.5458 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 724 mm).

¹⁾ Darstellung nach W. Wislicenus und K. Eble, B. 50, 253 [1917].

$C_{17}H_{19}O_2N$ (269.25). Ber. C 75.80, H 7.11, N 5.20.
Gef. » 76.08, » 7.31, » 5.40.

Harnstoff des [1.1-Diphenyl-äthyl-2]-amins.

Verwendet man beim Verkochen des Azids wasserhaltigen Alkohol, dann entsteht neben dem Urethan (IV.) ein aus Alkohol in feinen weißen Nadelchen krystallisierender, schwerlöslicher Stoff, der nach seinen Analysen die genannte Konstitution besitzt. Schmp. 198°.

0.0995 g Subst.: 0.3026 g CO_2 , 0.0599 g H_2O . — 0.1070 g Subst.: 7 ccm N (22°, 696.5 mm).

$C_{29}H_{28}ON_2$ (420.39). Ber. C 82.82, H 6.71, N 6.67.
Gef. » 82.97, » 6.74, » 6.94.

Spaltung des [1.1-Diphenyl-äthyl-2]-urethans (IV.).

10 g Urethan, mit 30 g Calciumoxyd gemischt, wurden in 2 Teilen im Wasserstoff-Strom bei 12 mm destilliert. Das halbfeste Destillat wurde in Äther aufgenommen und durch Durchschütteln mit Salzsäure vom gebildeten Amin (V.) befreit. Aus der salzsauren Lösung ließen sich durch Alkalisieren, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers 2 g des öligen Amins gewinnen. Das aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln erhaltene Chlorhydrat schmolz bei 253° (Literatur¹⁾ 255°). Das durch Vereinigung der Komponenten in alkoholischer Lösung neu dargestellte Pikrat bildete gelbe Krystallwarzen vom Schmp. 212—213°.

0.1943 g Subst.: 0.4035 g CO_2 , 0.0774 g H_2O .

$C_{20}H_{18}O_7N_4$ (426.28). Ber. C 56.32, H 4.26.
Gef. » 56.65, » 4.46.

Die amin-freie ätherische Lösung hinterließ 2 g eines mit Krystallen durchsetzten Öls. Davon ging unter 12 mm Druck bei 120—130° 1 g eines farblosen Öls und bei 180° ein rasch erstarrendes gelbes Öl über. Den Siedepunkt des nach A. Klages²⁾ aus 1.1-Diphenyl-äthanol-1 bereiteten 1.1-Diphenyl-äthens fanden wir zu 143—144° bei 15 mm. Die niedriger siedende Fraktion, dem Geruch nach Diphenyl-methan, Sdp.₁₆ 133—135°³⁾, entfärbte Brom in Chloroform schwach. Versuche, etwa vorhandene Anteile an 1.1-Diphenyl-äthen durch die charakteristischen Produkte der Bromierung⁴⁾ oder Nitrierung⁵⁾ nachzuweisen, blieben erfolglos.

¹⁾ M. Freund, B. 23, 2845 [1890]. ²⁾ B. 35, 2647 [1902].

³⁾ K. v. Auwers, A. 422, 221 [1921].

⁴⁾ R. Anschütz, A. 235, 160 [1886].

⁵⁾ H. Wieland, B. 54, 1773 [1921]; R. Anschütz, B. 54, 1854 [1921].