

Darstellung weiterer Doppelverbindungen von Acridin-Basen.

9-Methyl-acridin und 9,10-Dihydro-9-methyl-acridin: 0.9 g 9-Methyl-acridin und 0.9 g Dihydroverbindung wurden getrennt in siedendem Benzin gelöst und die Lösungen vereinigt. Es trat Farbvertiefung ein, und beim Erkalten schieden sich große Blätter aus, die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden und bei 99–100° schmolzen. Sie waren identisch mit dem Nebenprodukt vom gleichen Schmelzpunkt, das bei der Einwirkung von Natriumpulver auf 9-Methyl-acridin und darauffolgender Hydrolyse erhalten worden war. Die Substanz krystallisiert mit Methylalkohol, der bei 6-stdg. Trocknen in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) abgegeben wird.

0.1268, 0.1109 g Sbst.: 0.4036, 0.3513 g CO<sub>2</sub>, 0.0696, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N + C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 86.6, H 6.2. Gef. C 86.8, 86.4, H 6.1, 6.2.

Acridin und Diphenylamin: 1.8 g Acridin und 1.7 g Diphenylamin wurden jedes für sich in der Hitze in Alkohol gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Nach kurzem Stehen wurde die Flüssigkeit eingedunstet, dabei schieden sich einheitlich krystallisierte, citronengelbe Platten vom Schmp. 84–86° aus. Umkrystallisieren aus Petroläther bewirkt keine weitere Reinigung, vielmehr tritt zum Teil Dissoziation der Molekülverbindung ein, so daß außer ihr auch die farblosen Säulen des Acridins ausfallen.

0.0542, 0.0552 g Sbst.: 0.1710, 0.1748 g CO<sub>2</sub>, 0.0287, 0.0274 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N + C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 86.2, H 5.7. Gef. C 86.0, 86.3, H 5.9, 5.6.

### 134. Ernst Bergmann und Jenö Hervey: Über das Auftreten von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen.

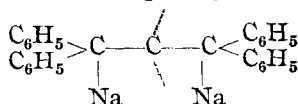
[Vorgetragen in der Sitzung am 14. Januar 1929; eingegangen am 24. Januar 1929.]

Die sichere Feststellung, daß Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff unter bestimmten konstitutionellen Bedingungen existenzfähig sind, eine Feststellung, die wir insbesondere den Arbeiten Schlenks verdanken, hat nicht nur unsere Vorstellungen vom Wesen der Valenz erweitert<sup>1)</sup>. Sie gestattet vielmehr auch, über den Mechanismus vieler Reaktionen, für deren Deutung wir vorher auf vage Spekulationen angewiesen waren, eindeutige Aussagen zu machen.

Nachdem Schlenk und Bergmann<sup>2)</sup> vor kurzem durch die Isolierung des Tetraphenyl-allen-dinatriums zeigen konnten, daß auch freie

substituierte Methylene<sup>3)</sup> unter bestimmten Voraussetzungen existenzfähig sind, lag die Frage nahe, ob auch Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff als Zwischenstufen bei gewissen chemischen

Reaktionen auftreten können. Am Tetraphenyl-allen-dinatrium war die Erfahrung gemacht worden, daß es mit großer Leichtigkeit in valenzchemisch normale



<sup>1)</sup> vergl. z. B. Schlenk und Mark, B. 55, 2285 [1922].

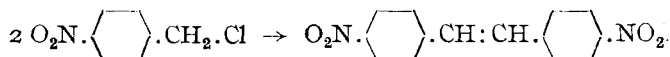
<sup>2)</sup> A. 463, 228 [1928].

<sup>3)</sup> Wir schicken voraus, daß wir unter freien substituierten Methylenen nur solche Derivate des  $\text{>CH}_2$  verstehen, in denen ein oder beide Wasserstoffatome durch Alkylreste ersetzt sind, daß wir aber die zu einem ganz anderen Verbindungstypus gehörenden Derivate des Kohlenoxyds hier ganz unberücksichtigt lassen.

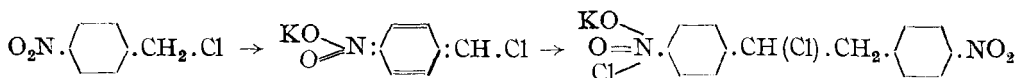
Verbindungen übergeht, und zwar zum Teil in analogielosen Reaktionsverläufen. Gerade auf Grund dieser letzteren Beobachtung waren wir uns darüber klar, daß die von uns gesuchten Methylen im allgemeinen nur eine kurze Lebensdauer besitzen würden. Wir mußten daher danach trachten, diese Radikale abzufangen, das heißt mit Hilfe einer Reaktion zu stabilisieren, deren Verlauf einen eindeutigen Schluß auf das Auftreten der freien Methylen zuließ. Solche Reaktionen waren zugleich deshalb von Interesse, weil wir mit ihrer Hilfe die Reaktionsfähigkeit freier Methylen überhaupt kennenlernen könnten, die am Tetraphenyl-allen-dinatrium wegen der übertragenden Umsetzungsfähigkeit der organisch gebundenen Natriumatome nicht wohl untersucht werden konnte.

## I.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf *p*-Nitro-benzylchlorid erhielten Walden und Kernbaum<sup>4)</sup> ein Gemisch der beiden *cis-trans*-isomeren *p,p'*-Dinitro-stilbene:

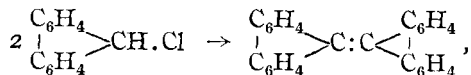


Man kann formal diesen Reaktionsverlauf folgendermaßen erklären<sup>5)</sup>: Unter dem Einfluß des Alkalis wird ein Teil des *p*-Nitro-benzylchlorids in das chinoide *aci*-Nitrosalz verwandelt, das mit der äquivalenten Menge benzoiden *p*-Nitro-benzylchlorids in normaler Weise reagiert:



Aus der so entstandenen Verbindung wird sodann Chlorwasserstoff und Kaliumchlorid abgespalten.

Gegen diesen komplizierten Reaktions-Mechanismus ist folgendes einzuwenden: Für ihn ist die Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms in der Methylengruppe des *p*-Nitro-benzylchlorids Voraussetzung. Das Halogenid besitzt aber kein wanderungsfähiges Wasserstoffatom. Das geht aus seiner völligen Reaktionslosigkeit gegenüber Benzoldiazoniumchlorid hervor, das bekanntlich das empfindlichste Reagens auf reaktive Wasserstoffatome ist. Ferner gestattet das angegebene Schema keine Übertragung auf die ohne Frage ganz analoge, zu Di-biphenylen-äthen führende Umsetzung von 9-Chlor-fluoren mit Alkali<sup>6)</sup>:

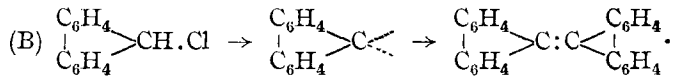
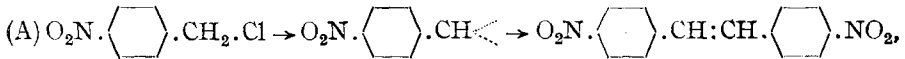


und macht so die einheitliche Auffassung zweier gleichartiger Reaktionsverläufe unmöglich. Einfacher erschien es uns, für beide Reaktionen anzunehmen, daß unter Abspaltung von Chlorwasserstoff freie substituierte Methylen entstehen, die sich durch Dimerisation stabilisieren:

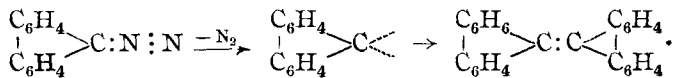
<sup>4)</sup> B. 23, 1958 [1890].

<sup>5)</sup> vergl. Kleucker, B. 55, 1634 [1922].

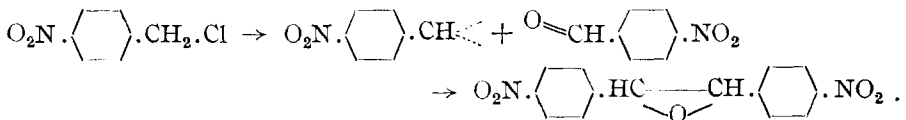
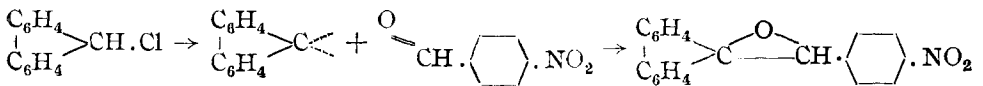
<sup>6)</sup> Thiele und Wanscheidt, A. 376, 278, Anm. [1910]; vergl. Kliegl, Wünsch und Weigele, B. 59, 640 [1926].



Gerade die Annahme des Auftretens von freiem Biphenylen-methylen hatte von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, weil von Staudinger und Kupfer<sup>7)</sup> auch bei der thermischen Zersetzung von Biphenylen-diazo-methan Di-biphenylen-äthen erhalten worden war, eine Reaktion, die wohl nur über das freie Biphenylen-methylen führen kann:



Wir versuchten, unsere in den Gleichungen A und B ausgesprochene Auffassung der diskutierten beiden Reaktionsverläufe dadurch zu stützen, daß wir im Sinne unserer eingangs gemachten Ausführungen die freien Radikale abzufangen trachteten. Als Abfangmittel bewährte sich zunächst *p*-Nitro-benzaldehyd. Die freien Valenzen der Methylenesättigten sich an der Doppelbindung des Aldehyds ab und bildeten Äthylenoxyde, und zwar lieferte Biphenylen-methylen ein [*p*-Nitro-benzal]-fluorenoxyd, [*p*-Nitro-phenyl]-methylen ein Gemisch der beiden *p*, *p'*-Dinitro-stilbenoxyde:



Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff verwendeten wir nach vielen Versuchen durchweg alkoholische Suspensionen von Kaliumcarbonat statt der zuerst benutzten alkoholischen Kalilauge, und zwar aus folgendem Grunde: Wegen der Löslichkeit des Kaliumhydroxyds in Alkoholen wird in dem homogenen Reaktionsgemisch stets auf einmal so viel freies substituiertes Methylen gebildet, daß es sich zum Teil auch dann dimerisiert, wenn in der Lösung ein Abfangreagens vorhanden ist. Man erhält diesfalls Gemische, die nicht immer leicht zu zerlegen sind. Bei Benutzung des in Alkoholen fast unlöslichen Kaliumcarbonats<sup>8)</sup> hingegen wird das freie Methylen stets nur in geringer Konzentration gebildet, so daß z. B. der zugesetzte *p*-Nitro-benzaldehyd stets in relativ beträchtlichem Überschuß in der Lösung vorhanden ist und das substituierte Methylen abfangen kann, bevor sich dieses dimerisiert.

Die Kondensation von *p*-Nitro-benzaldehyd mit 9-Chlor-fluoren, sowie *p*-Nitro-benzylchlorid regte uns in zwei Richtungen zu weiteren

<sup>7)</sup> B. 44, 2194 [1911].

<sup>8)</sup> Statt Kaliumcarbonat kann auch tertiäres Kaliumphosphat verwendet werden.

Versuchen an. Es sollte der Kreis der Abfangreagenzien einerseits und andererseits der Kreis der Verbindungen umschrieben werden, aus denen in analoger Weise wie aus Chlor-fluoren und *p*-Nitro-benzylchlorid freie substituierte Methylene entstehen.

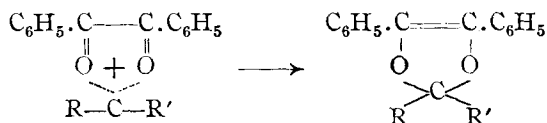
## II.

Als Abfangmittel für freie Methylene — wir benutzten Biphenylen-methylen und [*p*-Nitro-phenyl]-methylen als Versuchsobjekte — lassen sich wie *p*-Nitro-benzaldehyd alle untersuchten aromatischen Aldehyde<sup>9)</sup> verwenden. Als aromatischer Aldehyd erweist sich auch der Diphenylacetaldehyd, eine Tatsache übrigens, die dem sonstigen Verhalten dieses Aldehyds entspricht. Alle diese Aldehyde reagieren unter Bildung von Äthylenoxyden<sup>10)</sup>.

Die Äthylenoxyde, die vom *p*-Nitro-benzylchlorid aus gewonnen wurden, sind Stilben-Derivate und können als solche in zwei *cis-trans*-isomeren Formen auftreten. In der Tat konnten in manchen Fällen — für Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen — als Reaktionsprodukte die beiden möglichen Isomeren isoliert werden.

Solche Äthylenoxyde neigen bekanntlich zur Isomerisation in Carbonylverbindungen. Es war daher von Wichtigkeit, in jedem Falle festzustellen, ob wir tatsächlich die primär gebildeten Äthylenoxyde in Händen hatten. Eine einfache Reaktion derselben benutzten wir als analytisches Kennzeichen: Sie lassen sich mit Kaliumjodid in Eisessig unter Freimachung von Jod glatt zu den korrespondierenden Äthylenen abbauen<sup>11)</sup>. Übrigens liefern bei diesem Abbau *cis-trans*-isomere Oxyde ein und dasselbe Äthylen.

Den aromatischen Aldehyden schließen sich in ihrer Reaktionsfähigkeit die 1,2-Diketone an. Sie addieren an den Enden ihres konjugierten Systems freie Methylene nach dem Schema:



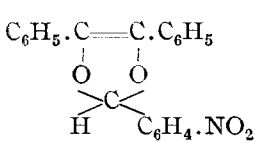
So entsteht aus *p*-Nitro-benzylchlorid und Benzil unter der Einwirkung von Kaliumcarbonat die cyclische *p*-Nitro-benzal-Verbindung (I) des Stilbendiols, aus Phenanthrenchinon analog die *p*-Nitro-benzal-Verbindung (II) des Phenanthrenhydrochinons.

Zum Abfangen von freien substituierten Methylenen haben sich des weiteren Fluorenon und 2,7-Dibrom-fluorenon geeignet erwiesen. Dibrom-fluorenon liefert mit *p*-Nitro-benzylchlorid [*p*-Nitro-benzal]-[2,7-dibrom-fluoren]-oxyd (III), Fluorenon mit *p*-Nitro-benzylchlorid dasselbe [*p*-Nitro-benzal]-fluoren-oxyd, das auch (siehe oben) aus 9-Chlor-fluoren und *p*-Nitro-benzaldehyd entsteht.

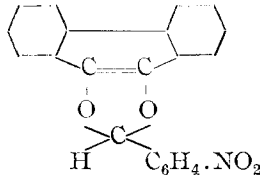
<sup>9)</sup> Zimtaldehyd und Furfurol sind für die analogen Kondensations-Reaktionen bereits von Kleucker, B. 55, 1634 [1922], benutzt worden.

<sup>10)</sup> Über die Reaktion von 9-Chlor-fluoren mit Benzaldehyd, die nicht beim Benzal-fluoren-oxyd stehen bleibt, sondern zum 9-[ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-fluoreno-l-methyläther führt; siehe den experimentellen Teil.

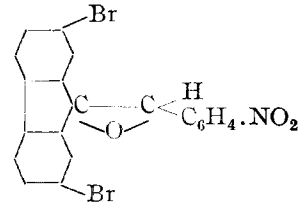
<sup>11)</sup> Kaliumjodid ist für ähnliche Zwecke bereits von Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1243 [1910], vorgeschlagen worden; vergl. Bodforss, B. 49, 2801 [1916]. Im Prinzip dieselbe Reaktion liegt in der von Kuhn und Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 92 [1928], aufgefundenen Abbaureaktion von 1,2-Glykolen mittels  $\text{P}_2\text{J}_4$  vor.



I.

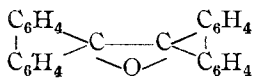


II.

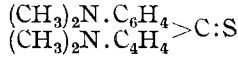


III.

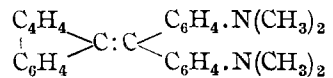
Eine eingehendere Besprechung erfordert die Umsetzung von 9-Chlor-fluoren mit Fluorennon. Hier entsteht nämlich, neben dem zu erwartenden Oxyd des Di-biphenylen-äthens (IV), das an seiner Farbe leicht zu erkennende Di-biphenylen-äthen selbst.



IV.



V.

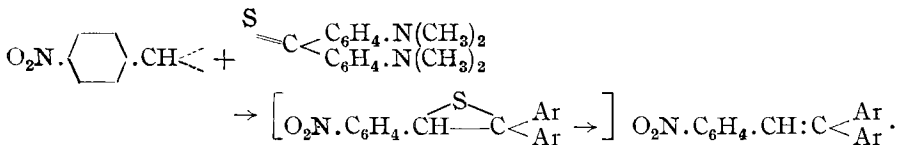


VI.

Zur Erklärung dieser Beobachtung möchten wir Folgendes aussagen: Nach der von Schlenk und Bergmann<sup>12)</sup> aufgestellten Theorie der Ringneigung ist mehr als ein Oxyd des Di-biphenylen-äthens möglich. Wir glauben nun, daß bei der Kondensation von Chlor-fluoren mit Fluorennon primär tatsächlich zwei Di-biphenylen-äthenoxyde auftreten, daß aber nur eines bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist — auch dieses schmilzt unter lebhafter Zersetzung (Sauerstoff-Abgabe). Das andere spaltet spontan Sauerstoff ab unter Bildung von Di-biphenylen-äthen. In analoger Weise läßt sich die von Schlenk und Bergmann<sup>13)</sup> studierte Umsetzung von Benzophenon-dinatrium mit Fluorennon-chlorid erklären, die zu einem Biphenylen-diphenyl-äthylenoxyd und Biphenylen-diphenyl-äthylen führt. Auch in diesem Falle ist also nur ein Äthylenoxyd stabil.

Ein weiteres Argument für diese Auffassung erblicken wir in den Erfahrungen, die wir mit *p,p'*-Tetramethyldiamino-thiobenzophenon (Michlerschem Thio-keton, V) als Abfangmittel gemacht haben. Wir stellten nämlich fest, daß dieses Thio-keton sich zum Abfangen von substituierten Methylenen vorzüglich eignet, daß es aber in keinem Falle gelingt, das zu erwartende, primär fraglos entstehende Äthylensulfid zu fassen<sup>14)</sup>.

Bei der Einwirkung des Thio-ketons auf *p*-Nitro-benzylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat erhält man 1.1-Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-2-*[p*-nitro-phenyl]-äthylen:



Als analoges Produkt entsteht bei Verwendung von 9-Chlor-fluoren ein [Bis-*(p*-dimethylamino-phenyl)-methylene]-fluoren (VI).

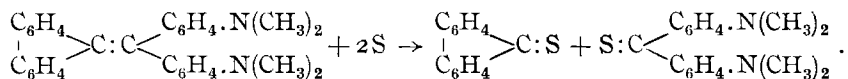
<sup>12)</sup> A. 463, 125 ff. [1928].

<sup>13)</sup> A. 463, 204 [1928].

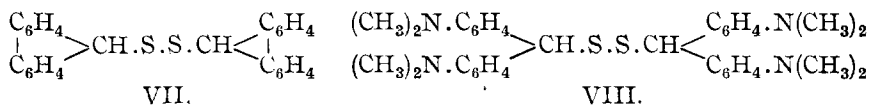
<sup>14)</sup> Ähnliche Fälle sind schon von Staudinger und Siegwart, *Helv. chim. Acta* 3, 833 [1920], sowie von Schönberg, A. 454, 37 [1927], B. 60, 2351 [1927], beobachtet worden.

Die Darstellung des Vergleichspräparats erfolgte nach Schlenk und Bergmann<sup>15)</sup> durch Kondensation von Fluoren und Michlerschem Keton mittels Natriums. Von den dabei entstehenden beiden stereoisomeren Äthylenen ist das in orangeroten Prismen kristallisierende identisch mit unserem Produkt. Es muß als sehr bemerkenswert bezeichnet werden, daß gerade dieses labilere Äthylen bei der spontanen Schwefel-Abspaltung aus dem korrespondierenden Äthylensulfid entsteht.

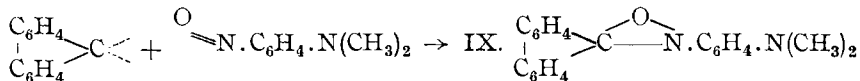
Bei dieser Reaktion tritt der Schwefel fraglos atomar auf, also in einer sonst unbekanntem Form, von der eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit zu erhoffen war. Diese Erwartung erfüllte sich in der Tat. Der atomare Schwefel reagiert nämlich mit dem gebildeten [Bis-(dimethylamino-phenyl)-methylene]-fluoren, indem er das Molekül unter Bildung von Thio-fluoren und Michlerschem Thio-keton zerreißt:



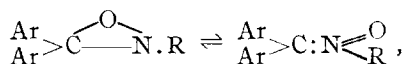
Beide Thio-ketone sind aber nicht stabil, sondern werden — nähere Angaben hierüber finden sich im experimentellen Teil — zu Verbindungen reduziert, die als Difluorenyldisulfid (VII) bzw. Tetra-*p*-dimethylamino-dibenzhydryldisulfid (VIII) zu bezeichnen sind. Diese beiden Verbindungen fanden sich neben dem beschriebenen Äthylen im Reaktionsprodukt vor<sup>16)</sup>.



Als letzte Gruppe von Abfangreagenzien sind die aromatischen Nitroverbindungen zu erwähnen. *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin reagiert mit 9-Chlor-fluoren bei Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Bildung einer Carbazoxyverbindung IX nach dem Schema:



Nach Untersuchungen von Staudinger und Miescher<sup>17)</sup> sind solche Verbindungen tautomer mit den Nitronen:



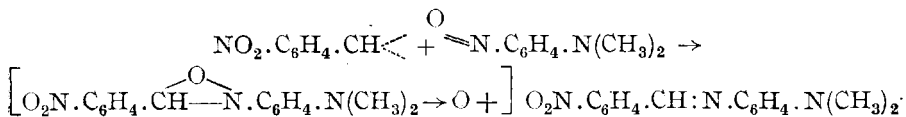
so daß unsere Verbindung als [Biphenylen-methylene]-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron zu bezeichnen wäre. Von den Nitronen ist bekannt, daß sie unter Sauerstoff-Abspaltung in Schiffsche Basen übergehen können. So wird es erklärlich, daß bei der Kondensation von *p*-Nitro-

<sup>15)</sup> B. 62, 745 [1929].

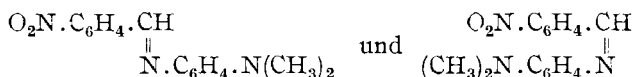
<sup>16)</sup> Eine ähnliche Spaltung eines Äthylens mittels Schwefels ist bisher nur in einem einzigen Ausnahmefall beobachtet worden, u. zw. von Schönberg, B. 58, 1793 [1925], der Dixanthylen durch Erhitzen mit Schwefel in Xanthion übergeführt hat. Vergl. auch den von Tiffenau und Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 39, 765 [1926], beobachteten analogen Zerfall von Stilbenoxyd in Stilben und Benzaldehyd.

<sup>17)</sup> Helv. chim. Acta 2, 554 [1919].

benzylchlorid und Nitroso-dimethylanilin<sup>18)</sup> — analog reagiert *p*-Nitroso-*N*-diäthyl-anilin — keineswegs ein Nitron, sondern das *p*-Dimethyl-amino-anil des *p*-Nitro-benzaldehyds (Schmp. 206<sup>0</sup>) erhalten wird:



Bei der üblichen Kondensation von *p*-Nitro-benzaldehyd mit *p*-Dimethylamino-anilin entsteht eine Azomethin-Verbindung (Schmp. 221<sup>0</sup>), die dem erwähnten Anil zwar sehr ähnlich, aber keineswegs mit ihm identisch ist. Ohne Frage handelt es sich hier um ein *cis-trans*-isomeres Paar von Anilen:



Die Isomerie entspricht der *syn-anti*-Isomerie bei Oximen, doch ist unseres Wissens ein solcher Fall bei Schiffischen Basen noch nie beobachtet worden<sup>19)</sup>.

Haben so unsere Versuche ergeben, daß sich aromatische Aldehyde, *o*-Diketone, Fluorenone, Thio-ketone und Nitrosoverbindungen in ausgezeichneter Weise zum Abfangen von freien substituierten Methylenen verwenden lassen, so mußten wir andererseits die — im Hinblick auf die sonstige Reaktionsfähigkeit der freien Methylene — überraschende Erfahrung machen, daß sich C:C- und C:N-Doppelbindungen in den mannigfachsten Verbindungen gegenüber zweiwertigem Kohlenstoff reaktionslos erweisen. Aber auch unter den Carbonylverbindungen bereits sind deutliche Unterschiede in Bezug auf Reaktionsfähigkeit in unserem Sinne zu beobachten. Im Gegensatz zu Aldehyden, Fluorenonen und *o*-Diketonen reagieren nämlich die normalen aromatischen Ketone, wie Benzophenon, Di-*p*-anisylketon, 9,9-Diphenyl-anthron und andere, mit zweiwertigem Kohlenstoff unter keinen Umständen. Nun ist aus Untersuchungen von Staudinger und Kon<sup>20)</sup> bekannt, daß Aldehyde und Fluorenone ein reaktionsfähigeres Carbonyl besitzen als die normalen aromatischen Ketone. Daß hier aber nicht nur ein gradueller, sondern ein prinzipieller Unterschied zwischen zwei Gruppen aromatischer Carbonylverbindungen besteht, darauf weisen uns die Erfahrungen hin, die wir bei der Untersuchung der zweiten aufgeworfenen Frage machten.

Wir müssen uns im folgenden Abschnitt mit dieser Frage befassen, mit dem Problem nämlich, aus welchen Verbindungen in analoger Weise wie aus 9-Chlor-fluoren freie substituierte Methylene entstehen.

### III.

Unter den aromatisch substituierten Methylhalogeniden ließen sich außer dem 9-Chlor-fluoren und dem *p*-Nitro-benzylchlorid nur noch *o*-Nitro-

<sup>18)</sup> Diese Reaktion ist bereits von Sachs und Barschall, B. 35, 1238 [1902], ohne eindeutiges Ergebnis untersucht worden.

<sup>19)</sup> vergl. Manchot und Furlong, B. 42, 3030 [1909], und dagegen Anselmino, B. 43, 462 [1910].

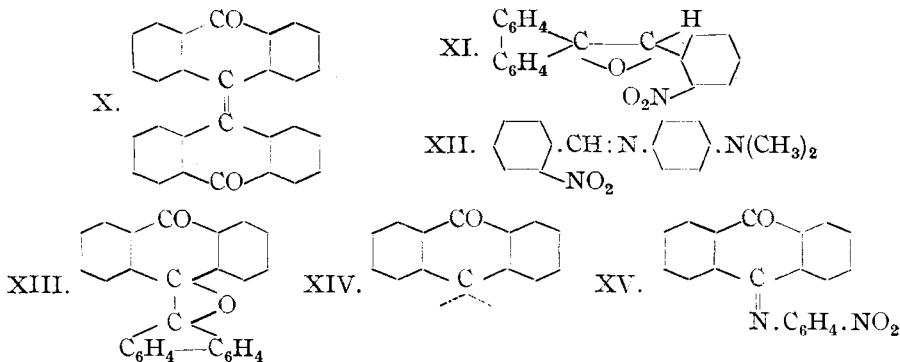
<sup>20)</sup> A. 384, 38 [1911].

benzylchlorid, Benzylchlorid selbst, sowie 9-Brom-anthron in freie substituierte Methylene durch Behandeln mit Alkali überführen. Für das *o*-Nitro-benzylchlorid ist schon von Bischoff<sup>21)</sup>, sowie von Thiele und Dimroth<sup>22)</sup> festgestellt worden, daß es beim Behandeln mit alkoholischem Alkali ein Gemisch der beiden *o*, *o'*-Dinitro-stilbene liefert. Beim Brom-anthron hat vor allem K. H. Meyer<sup>23)</sup> gezeigt, daß es bereits beim Erwärmen mit Wasser Bromwasserstoff verliert und in das Bianthronyliden (X) übergeht. Wir selbst konnten feststellen, daß diese Reaktion auch beim Behandeln mit alkoholischem Alkali stattfindet. Benzylchlorid ist nur in geringem Maße zur Stilben-Bildung befähigt, wie aus der Literatur<sup>24)</sup> bekannt ist. Diesen Tatsachen entsprach das Ergebnis unserer Versuche, in diesen drei Fällen die von uns angenommenen freien Methylene abzufangen.

*o*-Nitro-benzylchlorid reagierte beispielweise mit Fluorenon unter Bildung des [*o*-Nitro-benzal]-fluoren-oxyds (XI), mit *p*-Nitroso-dimethylanilin unter Bildung des bereits von Möhlau und Adam<sup>25)</sup> beschriebenen *p*-Dimethylamino-anils (XII) des *o*-Nitro-benzaldehyds.

9-Brom-anthron liefert, mit Fluorenon kondensiert, das Oxyd (XIII) des [Biphenylen-methylen]-anthrons, eine Reaktion, die gleichfalls nur durch die Annahme erklärt werden kann, daß intermediär das freie Methylen (XIV) auftritt. Letzteres kondensiert sich auch mit Nitroso-dimethylanilin (und zwar unter spontaner Sauerstoff-Abspaltung) zu dem bereits bekannten<sup>26)</sup> Mono-dimethylamino-anil (XV) des Anthrachinons<sup>27)</sup>.

Benzylchlorid selbst sollte bei der Kondensation mit *p*-Nitro-benzaldehyd ein *p*-Nitro-stilbenoxyd liefern. Ein solcher Körper entsteht in der Tat, allerdings in äußerst geringer Menge. Das Hauptprodukt der Reaktion ist [*p*-Nitro-benzyl]-methyl-äther, der aus dem Nitro-benzaldehyd in einer keineswegs klaren Reaktion entsteht. Jedoch halten wir es für erwiesen, daß auch das unsubstituierte Benzylchlorid zur Bildung eines freien substituierten Methylens befähigt ist.



<sup>21)</sup> B. **21**, 2071 [1888].

<sup>22)</sup> B. **28**, 2411 [1895].

<sup>23)</sup> A. **379**, 63 [1911].

<sup>24)</sup> Löb, B. **36**, 3060 [1903]; Acree, Amer. chem. Journ. **29**, 593 [1903]; Tschitschibabin, C. **1902**, I 1301; Staudinger und Kupfer, B. **44**, 2194 [1911].

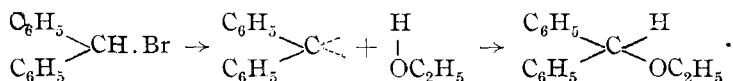
<sup>25)</sup> C. **1907**, I 107; Schmp. 90°.

<sup>26)</sup> Kauler und Suchannek, B. **40**, 525 [1907]; K. H. Meyer, A. **379**, 59 [1911].

<sup>27)</sup> Über die Kondensation von Brom-anthron mit Aldehyden siehe den experimentellen Teil.



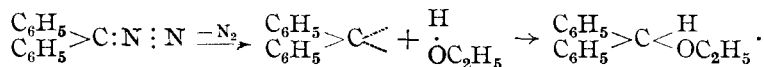
Im starken Gegensatz dazu gelang es uns nicht, Diphenyl-brom-methan, Di-*p*-anisyl-chlor-methan, sowie 9.9-Diphenyl-10-chlor-9.10-dihydro-anthracen in freie Radikale mit zweiwertigem Kohlenstoff überzuführen. Diese Verbindungen liefern beim Behandeln mit alkoholischem Alkali bei Gegenwart oder bei Abwesenheit eines Abfangreagens nur die entsprechenden Äthyläther. Nef<sup>28)</sup> hat auch für diese Reaktion das intermediäre Auftreten eines freien substituierten Methylen angenommen und sie z. B. für den Fall des Diphenyl-brom-methans folgendermaßen formuliert:



Diese Erklärung scheint uns nicht stichhaltig. Wollte man mit Nef postulieren, daß Alkohole sich besonders leicht an freie Methylen addieren, so wäre nicht einzusehen, warum etwa im Falle des 9-Chlor-fluorens die Bildung des Äthyläthers, die bei Diphenyl-chlor-methan die einzige Reaktion ist, sich nicht wenigstens nebenher vollzieht.

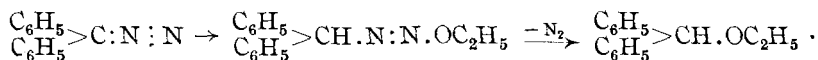
Wir glauben vielmehr, daß es zwei Gruppen aromatisch substituierter Methylhalogenide gibt, die sich in ihrem Verhalten gegen Alkali prinzipiell unterscheiden. Die einen vom Typus des 9-Chlor-fluorens reagieren mit alkoholischem Alkali primär unter Bildung eines freien Methylen, die anderen vom Typus des Diphenyl-brom-methans hingegen in einer einfachen Austausch-Reaktion unter Bildung der korrespondierenden Alkyläther.

Es kann unseres Erachtens kein Zufall sein, daß den aromatischen Carbonylverbindungen, die als Abfangsreagenzien ungeeignet sind, Halogenide entsprechen, die ihrerseits nicht in freie substituierte Methylen übergehen können, und daß wiederum zu den Carbonylverbindungen, die als Abfangreagenzien verwendbar sind, Halogenide gehören, die beim Behandeln mit Alkali Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff liefern. Wir möchten es uns versagen, an dieser Stelle auf die tieferen Gründe dieses Parallelismus und auf seine interessanten Beziehungen zu anderen chemischen Tatsachen einzugehen. Wir fassen vielmehr die Ergebnisse dieses Kapitels folgendermaßen zusammen: Existenzfähig nach unseren Erfahrungen sind Biphenylen-methylene, Anthronyliden und Monoaryl-methylene, niemals aber Diaryl-methylene. Es gibt unseres Wissens keine Reaktion, die diesem Satz widerspricht. Auch die von Staudinger entdeckte Bildung von Benzhydryl-äthyl-äther aus Diphenyl-diazo-methan und Alkohol verläuft nach unserer Meinung nicht so, daß die Diazoverbindung in Stickstoff und Diphenyl-methylen zerfällt, wiewohl letzteres Alkohol addiert:



Wir glauben vielmehr, daß die Diazoverbindung zuerst an den Enden des ungesättigten Systems Alkohol anlagert und erst dann der Stickstoff abgespalten wird:

<sup>28)</sup> Eine Zusammenstellung der Nef'schen Ansichten über das Auftreten von zweiwertigem Kohlenstoff bei chemischen Reaktionen s. Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 1549 [1904].



Mit diesen Ausführungen soll nicht gesagt sein, daß unter keinen Umständen Diaryl-methylene auftreten können. So scheint uns, daß die beim hohen Erhitzen von Diphenyl-brom-methan erfolgende Bildung von Tetraphenyl-äthylen<sup>29)</sup> ebenso über ein freies substituiertes Methylen verläuft wie die Bildung von Fluoren aus Diphenyl-keten bei der thermischen Zersetzung<sup>30)</sup>. Diese Reaktionen spielen sich jedoch unter extremen Bedingungen ab, ferner zeigt die verschiedene Art der Stabilisierung des Diphenyl-methylens bei beiden Reaktionen, daß hier keineswegs so einfache Verhältnisse vorliegen wie etwa beim *o*-Chlor-fluoren oder *p*-Nitro-benzylchlorid.

### Beschreibung der Versuche.

Die im folgenden beschriebenen Kondensationsversuche sind nach den zum Abfangen der freien substituierten Methylene angewandten Reagenzien geordnet.

#### A) Versuche mit Aldehyden.

##### *o*-Chlor-fluoren und *p*-Nitro-benzaldehyd.

5 g *o*-Chlor-fluoren und 3,8 g *p*-Nitro-benzaldehyd wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst; die Lösung wurde mit 2 g Kaliumcarbonat 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach 12-stdg. Stehen wurde die gesamte Masse mit Wasser und Äther versetzt, wobei ein Teil des Bodenkörpers ungelöst blieb. Er wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Propylalkohol prächtige, etwa gelbliche Blättchen des [*p*-Nitro-benzal]-fluoren-oxyds vom Schmp. 153<sup>0</sup> <sup>31)</sup>. Derselbe Körper wurde in noch größerer Menge beim Abdampfen des Äthers, Aufnehmen des öligen Rückstandes in Aceton-Alkohol (3 : 1) und Abkühlen auf 0° erhalten. Der entstehende Krystallbrei wurde mit Methylalkohol verrieben und abgesaugt. Aus Propylalkohol farblose Blättchen, die mit obigem Produkt identisch waren.

0.1617 g Sbst.: 0.4493 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76.2, H 4.1. Gef. C 75.8, H 4.6.

Bei wiederholten Darstellungen dieses Äthylenoxyds verlief einmal unter nicht näher anzugebenden Bedingungen die Reaktion ganz anders: Beim Versetzen mit Wasser und Äther ging alles in Lösung; aus dem Äther hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Amylalkohol in Platten krystallisierte, die unter dem Mikroskop wie Briefumschläge aussahen und nach vorheriger Sinterung sich bei 217° stürmisch zu einer dunkelroten Schmelze zersetzten.

##### *o*-Chlor-fluoren und Benzaldehyd.

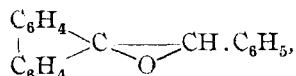
Das bei der Kondensation von *o*-Chlor-fluoren mit Benzaldehyd nach allen Analogien zu erwartende Oxyd des Benzal-fluorens entstand nur ein einziges Mal als Hauptprodukt: 10 g Chlor-fluoren und 7.6 g Benzaldehyd wurden in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst; dann wurde eine Auflösung von 2.8 g Kaliumhydroxyd in 10.5 ccm Methylalkohol zugetropft.

<sup>29)</sup> vergl. z. B. Nef, A. 298, 239 [1897].

<sup>30)</sup> Staudinger und Endle, B. 46, 1437 [1913].

<sup>31)</sup> Alle Temperatur-Angaben in dieser Arbeit sind unkorrigiert.

An der Einfallstelle tiefe Gelbfärbung, die unter Aufsieden der Flüssigkeit stets wieder verschwand. Bei der Umsetzung, die durch 1-stdg. Kochen vervollständigt wurde, schied sich nur Kaliumchlorid ab. Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit Wasser und Äther versetzt, der Äther nach dem Trocknen abgedampft und aus dem Rückstand mittels Wasserdampfs überschüssiger Benzaldehyd abgetrieben. Der nicht flüchtige, ölige Anteil wurde ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Äthers mit Aceton aufgenommen. Schon bei kurzem Stehen schieden sich die Krystalle des 9-Benzalfluoren-oxyds,



aus, das aus Essigester in Form von zu Drusen vereinigten feinen Nadelchen herauskam, bei 131—132° schmolz und zur Analyse in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet wurde.

4.941 mg Sbst.: 16.115 mg CO<sub>2</sub>, 2.37 mg H<sub>2</sub>O.

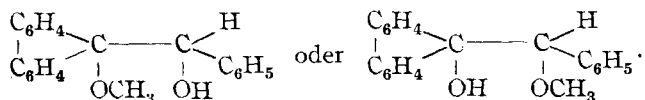
C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 88.9, H 5.2. Gef. C 88.9, H 5.4.

Bei allen weiteren Versuchen, insbesondere bei Anwendung von Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel, hingegen wurde eine Verbindung erhalten, die 1 Mol. Methylalkohol mehr enthielt als das beschriebene Äthylenoxyd. Es wurden 5 g Chlorfluoren mit 3 ccm Benzaldehyd und 2 g Kaliumcarbonat in 30 ccm Methylalkohol 2 Stdn. gekocht. Die Lösung wurde noch heiß filtriert, bei 12-stdg. Stehen schied sich eine geringe Menge von hellgelben, runden Drusen ab, verunreinigt durch feine Nadelchen, die fraglos das oben beschriebene Oxyd darstellten. Die Drusen wurden aus Propylalkohol umkrystallisiert. Prächtigt ausgebildete Prismen vom Schmp. 186—187°. Sie waren identisch (Mischprobe) mit dem Hauptanteil, der im methylalkoholischen Filtrat verblieben war und durch Behandeln mit Wasser und Äther, Abdampfen und Aufnehmen des hinterbleibenden Öls mit Aceton in krystallisierter Form erhalten wurde. Die Substanz wurde gleichfalls aus Propylalkohol umkrystallisiert und schmolz bei 187—188°.

0.0705, 0.1787 g Sbst.: 0.2152, 0.5420 g CO<sub>2</sub>, 0.0352, 0.0946 g H<sub>2</sub>O.

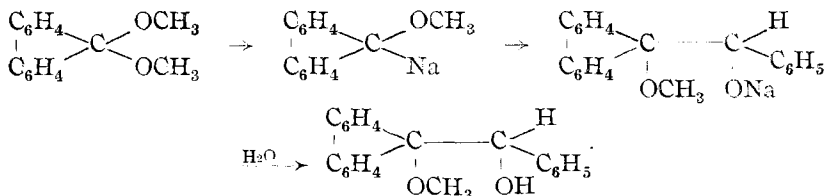
C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.3, H 6.0. Gef. C 83.3, 82.7, H 5.6, 5.9.

Daß Äthylenoxyde Methylalkohol unter Ringöffnung addieren können, ist an sich nichts Neues. Jedoch konnte eine solche Addition im Fall des Benzalfluoren-oxyds in zwei Richtungen verlaufen, nämlich unter Bildung von:



Daß der erhaltenen Verbindung die erste Formel zukommt, daß sie also als 9-[α-Oxy-benzyl]-fluorenol-methyläther aufzufassen ist, konnte durch eine übersichtliche Synthese erwiesen werden: Wir spalteten Fluorenol-dimethylacetal mit Natrium<sup>32)</sup> und setzten die metallorganische Verbindung mit Benzaldehyd um:

<sup>32)</sup> Schlenk und Bergmann, A. 463, 199 [1928].



Das Spaltungsprodukt aus 5 g Fluorenon-dimethylacetal wurde durch Dekantieren möglichst vollständig vom Natrium getrennt. Dann wurden 2.5 g Benzaldehyd zugesetzt, wobei schnelle Entfärbung eintrat. Nach 12-stdg. Stehen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der wohlkristallisierte Äther-Rückstand wurde aus Propylalkohol in Form prachtvoller Prismen vom Schmp. 188—189° erhalten, die mit dem oben beschriebenen Körper identisch waren (Mischprobe).

#### *p*-Nitro-benzylchlorid und *p*-Nitro-benzaldehyd.

Bei der Kondensation von *p*-Nitro-benzylchlorid mit *p*-Nitro-benzaldehyd entstehen nebeneinander die beiden möglichen Äthylenoxyde. Ihre Trennung gelingt glatt, wenn man den folgenden Weg einschlägt (über viele mühevollen Vorversuche soll hier nicht berichtet werden): 8.6 g *p*-Nitro-benzylchlorid und 8.3 g *p*-Nitro-benzaldehyd werden mit 3.5 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Methylalkohol 2 1/2 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene feste Körper abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das so gewonnene Produkt wird in wenig siedendem Dioxan gelöst; beim Erkalten scheidet sich das hochschmelzende *p, p'*-Dinitro-stilbenoxyd ab, das nochmals aus Essigester umkristallisiert wird und bei 200—201° schmilzt. Das Dioxan-Filtrat wird wiederum zum Sieden erhitzt und dann mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das niedriger schmelzende Isomere ab, das sich bei 153—154° verflüssigt und zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert wird. Das niedriger schmelzende Isomere entsteht in größerer Menge; dagegen ist es stets etwas gelblich, während das hochschmelzende Oxyd völlig farblose Krystalle bildet.

Hochschmelzendes Oxyd: 0.0842, 0.1200, 0.1410 g Sbst.: 0.1778, 0.2521, 0.3045 g CO<sub>2</sub>, 0.0264, 0.0373, 0.0437 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.7, H 3.5. Gef. C 57.7, 57.3, 58.9, H 3.5, 3.5, 3.5.

Niedrig schmelzendes Oxyd: 0.1637, 0.1364 g Sbst.: 0.3549, 0.2925 g CO<sub>2</sub>, 0.0526, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.7, H 3.5. Gef. C 59.1, 58.5, H 3.6, 3.7.

Abbauversuche: Je 0.5 g der beiden *p, p'*-Dinitro-stilbenoxyde wurden mit 1 g Kaliumjodid in 10 ccm Eisessig 2 Stdn. gekocht. Die heiß vom überschüssigen Kaliumjodid abfiltrierte, braune Lösung schied in beiden Fällen beim Stehen im Eisschrank Krystalle aus, die, aus Nitrobenzol umkristallisiert, bei 293 bzw. 290° schmolzen und durch Mischprobe als das hochschmelzende *p, p'*-Dinitro-stilben erwiesen wurden.

Katalytischer Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff in siedendem Propylalkohol sind die Äthylenoxyde nicht zugänglich, wie am Beispiel des niedriger schmelzenden *p, p'*-Dinitro-stilbenoxyds gezeigt wurde.

*p*-Nitro-benzylchlorid und *o*-Nitro-benzaldehyd.

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid und 4.2 g *o*-Nitro-benzaldehyd wurden mit 2 g Kaliumcarbonat in 30 ccm Methylalkohol 2 Stdn. gekocht. Dann wurde heiß filtriert. Neben anorganischen Salzen, die mit Wasser herausgewaschen werden konnten, fand sich im unlöslichen Anteil in sehr geringer Menge eine Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 158–160° schmolz und der Analyse nach das eine *o*, *p*'-Dinitro-stilbenoxyd darstellte.

5.225 mg Sbst.: 11.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.72 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.7, H 3.5. Gef. C 58.1, H 3.6.

Bei 12-stdg. Stehen schied sich aus dem Filtrat ein reichlicher Niederschlag ab, der aus Methylalkohol in schönen Blättchen vom Schmp. 112° krystallisierte, in der Pistole (Methylalkohol) getrocknet wurde und der Analyse nach das *cis-trans*-Isomere des obigen Körpers war.

0.1932 g Sbst.: 0.4132 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.7, H 3.5. Gef. C 58.3, H 3.6.

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge von diesen beiden Substanzen hinterblieb beim Eindampfen nur eine geringe Menge unverbrauchten *p*-Nitro-benzylchlorids, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol durch Schmp. und Mischprobe identifiziert wurde.

*p*-Nitro-benzylchlorid und *m*-Nitro-benzaldehyd.

Ansatz und Aufarbeitung wie im vorigen Versuch. Das hochschmelzende *m*, *p*'-Dinitro-stilbenoxyd erwies sich auch hier in der angewandten Menge heißem Methylalkohol unlöslich; mehrfach aus Essigester umkrystallisiert, bildete es Prismen vom Schmp. 148°.

0.2149 g Sbst.: 0.4644 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.7, H 3.5. Gef. C 58.9, H 3.4.

Beim Erkalten des Filtrats schied sich eine etwas größere Krystallfraktion aus, die aus viel Methylalkohol oder aus Propylalkohol in sehr schönen, bei 116° schmelzenden Krystallen herauskam. Letztere wurden in der Trockenpistole (Aceton) getrocknet und stellten das zweite Isomere dar.

0.1430 g Sbst.: 0.3073 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.7, H 3.5. Gef. C 58.6, H 3.5.

*p*-Nitro-benzylchlorid und Benzaldehyd.

8.6 g *p*-Nitro-benzylchlorid wurden mit 6 g Benzaldehyd und 3.5 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Methylalkohol 2 Stdn. gekocht; dann wurde noch heiß filtriert. Der Rückstand bestand aus anorganischen Salzen und einer Spur hochschmelzendem Dinitro-stilben. Aus dem Filtrat schied sich bei 12-stdg. Stehen reichlich Krystalle aus, die abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 125–126°. Es lag das Oxyd des *p*-Nitro-stilbens vor.

0.1343 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 69.7, H 4.6. Gef. C 70.2, H 5.1.

Abbau mit Kaliumjodid: 0.5 g Oxyd wurden mit 3 g KJ in 10 ccm Eisessig 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde auf 0° ab-

gekühlt und schied Krystalle aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol bei 157° schmolzen und *p*-Nitro-stilben<sup>33)</sup> waren.

3.030 mg Sbst.: 0.159 ccm N (24°, 765 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.2. Gef. N 6.1.

#### *p*-Nitro-benzylchlorid und Anisaldehyd.

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 3.5 g Anisaldehyd, 2 g Kaliumcarbonat, 30 ccm Methylalkohol. Reaktionsdauer: 2 Stdn. Das Umsetzungsprodukt fiel erst beim Erkalten der (filtrierten) Lösung aus, dann aber quantitativ. Aus Propylalkohol gelbliche, zugespitzte Blättchen des *p*-Nitro-*p'*-methoxy-stilbenoxyds vom Schmp. 138°. Trocknung in der Pistole (Alkohol).

0.1743 g Sbst.: 0.4290 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.4, H 4.8. Gef. C 67.1, H 5.2.

#### *p*-Nitro-benzylchlorid und Diphenyl-acetaldehyd.

Darstellung des Diphenyl-acetaldehyds nach Daniloff<sup>34)</sup>, ausgehend von Äthoxyessigester und Phenyl-magnesiumbromid. Man zerlegt das primär erhaltene Carbinol mittels Oxalsäure und reinigt den rohen Aldehyd über die Bisulfit-Verbindung (Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge 40-proz. Bisulfitlauge, Absaugen der farblosen Nadeln und Zersetzen mit Sodalösung).

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 5 g Diphenyl-acetaldehyd, 2 g Kaliumcarbonat, 30 ccm Methylalkohol. Zuerst trat eine schöne, rote Färbung auf, die aber im Verlauf des 2-stdg. Kochens verschwand. Bei 12-stdg. Stehen der methylalkoholischen Lösung schied sich das höher schmelzende 1-[*p*-Nitro-phenyl]-2-benzhydryl-äthylenoxyd ab. Es wurde mit Aceton verrieben, abgesaugt, und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 147°.

0.0451 g Sbst.: 0.1262 g CO<sub>2</sub>, 0.0198 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76.1, H 5.1. Gef. C 76.3, H 4.9.

Beim längeren Stehen fiel aus der methylalkoholischen Mutterlauge auch das zweite Isomere aus. Es wurde gleichfalls wiederholt aus Propylalkohol umkrystallisiert und bildete Prismen vom Schmp. 118°.

0.1210 g Sbst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76.1, H 5.1. Gef. C 75.7, H 5.4.

#### *o*-Nitro-benzylchlorid und *p*-Nitro-benzaldehyd.

4.3 g *o*-Nitro-benzylchlorid und 3.8 g *p*-Nitro-benzaldehyd wurden mit 2 g Kaliumcarbonat und 50 ccm Methylalkohol 2 Stdn. am Wasserbade erhitzt; dann wurde heiß filtriert und der unlösliche Anteil mit heißem Wasser gewaschen. Auf dem Filter blieben Krystalle, die bei 160–161° schmolzen. Beim Erkalten des methylalkoholischen Filtrates schied sich eine beträchtlich größere Menge von Krystallen aus, die nach 2-maligem Umlösen aus Propylalkohol bei 111° schmolzen. Die beiden Produkte stellen die isomeren *o*, *p'*-Dinitro-stilbenoxyde dar; sie sind identisch mit den beiden Substanzen, die durch (die reziproke) Umsetzung von *p*-Nitro-benzylchlorid mit *o*-Nitro-benzaldehyd gewonnen wurden.

<sup>33)</sup> Pfeiffer und Sergiewskaja, B. 44, 1109 [1911]: Schmp. 155°.

<sup>34)</sup> B. 59, 1039 [1926].

Benzylchlorid und *p*-Nitro-benzaldehyd.

Die Kondensation von Benzylchlorid mit *p*-Nitro-benzaldehyd verlief erheblich weniger einheitlich und glatt als die anderen Umsetzungen in dieser Reihe, und zwar aus dem Grunde, weil zum großen Teil der Nitrobenzaldehyd in einer sehr sonderbaren Reaktion in *p*-Nitro-benzylalkohol-methyläther,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , verwandelt wird. Nur zum kleinen Teil findet die Bildung eines Äthylenoxydes statt.

Zu der siedenden Auflösung von 12.6 g Benzylchlorid und 16 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 100 ccm Methylalkohol wurden 6 g in Methylalkohol gelöstes Kaliumhydroxyd unter dauerndem Schütteln zugetropft. Dann wurde noch 1 Stde. gekocht und heiß filtriert. Der feste Rückstand war Kaliumchlorid. Das Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Wasser und Äther versetzt und die ätherische Lösung nacheinander mit Bisulfit und Soda durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand wurde der fraktionierten Vakuum-Destillation unterworfen. Zunächst wurde durch Erhitzen auf  $100^\circ$  alles unveränderte Benzylchlorid abgetrieben; sodann ging bei etwa  $160^\circ$  unter 11 mm Druck die Hauptmenge (A) über; im Kolben hinterblieb ein Rückstand, der beim Abkühlen krystallin erstarrte (B).

Die ölige Fraktion A wurde noch 2-mal im Vakuum fraktioniert und ging schließlich unter 15 mm Druck konstant bei  $145-147^\circ$  über. In ihr lag der Methyläther des *p*-Nitro-benzylalkohols vor.

0.1180 g Sbst.: 0.2479 g  $\text{CO}_2$ , 0.0615 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1747 g Sbst.: 12.5 ccm N ( $22^\circ$ , 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 57.5, H 5.4, N 8.4. Gef. C 57.3, H 5.8, N 8.3.

Das feste Produkt B, das nur in äußerst geringer Menge entstand, wurde mit Äther gewaschen und sodann mehrmals aus Propylalkohol umkrystallisiert, worauf es scharf bei  $187-189^\circ$  schmolz. Zur Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus, doch konnte durch die Jod-Abscheidung beim Behandeln der Substanz mit Kaliumjodid und Eisessig sichergestellt werden, daß es sich um ein Äthylenoxyd handelt, dessen Struktur die eines *p*-Nitrostilbenoxyds,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sein muß; es ist das Isomere der Verbindung, die aus *p*-Nitro-benzylchlorid und Benzaldehyd entsteht.

## 9-Brom-anthron und Benzaldehyd.

Das bei der Umsetzung von 9-Brom-anthron mit Benzaldehyd zu erwartende Oxyd des Benzal-anthrone ist bereits von Weitz<sup>35)</sup> auf ganz anderem Wege dargestellt worden. Es ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der es in Anthrachinon übergeht, ein Umstand, der auch nach den Angaben von Weitz die Reindarstellung des Oxyds sehr erschwert. Dem entsprach der Verlauf des Versuchs, 2.7 g Brom-anthron<sup>36)</sup> mit 1 g Benzaldehyd durch 5-stdg. Kochen in 50 ccm Alkohol bei Gegenwart von 2 g Kaliumcarbonat zu kondensieren. Aus der erhaltenen orangeroten Lösung krystallisierte beim Erkalten ein äußerst schwer trennbares Gemisch von Anthrachinon und Benzal-anthron-oxyd.

<sup>35)</sup> A. 418, 33 [1919].

<sup>36)</sup> Darstellung nach K. H. Meyer, A. 379, 62 [1911].

Bei der Kondensation von  
9-Brom-anthron und Anisaldehyd  
vollends wurde als einziges faßbares Produkt Anthrachinon isoliert.

### B) Versuche mit *o*-Diketonen.

*p*-Nitro-benzylchlorid und Benzil.

Auch bei Verwendung von überschüssigem *p*-Nitro-benzylchlorid reagierte nur 1 Mol. davon mit 1 Mol. Benzil. 8.6 g *p*-Nitro-benzylchlorid (2 Mol.), 5.3 g Benzil (1 Mol.), 3.5 g Kaliumcarbonat, 50 ccm Methylalkohol. Reaktionsdauer 2 Stdn. Allmählich wieder verschwindende Rotfärbung. Beim Erkalten der filtrierten Lösung fiel unter den Versuchs-Bedingungen das gesamte Kondensationsprodukt aus. Aus Propylalkohol krystallisierte es in einheitlichen, zu Sternen vereinigten, oft verkrümmten Nadeln, die bei 138° schmolzen. Es lag in ihnen die cyclische *p*-Nitro-benzal-Verbindung des Stilbendiols (I) vor.

0.1548 g Sbst.: 0.4118 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 73.0, H 4.3. Gef. C 72.6, H 4.9.

*p*-Nitro-benzylchlorid und Phenanthrenchinon.

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 2.6 g Phenanthrenchinon, 2 g Kaliumcarbonat, 30 ccm Alkohol. Reaktionsdauer 14 Stdn. Fast das gesamte Produkt fiel in krystalliner Form schon während der Umsetzung aus. Man saugte ab, wusch mit heißem Wasser, trocknete und krystallisierte aus Eisessig um. Zu Drusen vereinigte, schöne, gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 153°; in ihnen lag das *p*-Nitro-benzal-Derivat des Phenanthrenhydrochinons (II) vor.

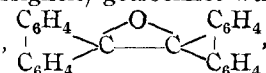
0.1425 g Sbst.: 0.3850 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 73.5, H 3.8. Gef. C 73.6, H 3.8.

### C) Versuche mit Fluorenonen.

9-Chlor-fluoren und Fluorenon.

5 g Chlor-fluoren und 4.6 g Fluorenon wurden zusammen mit 2 g Kaliumcarbonat in 30 ccm Methylalkohol 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung intensiv gelbrot, was auf die Bildung von Di-biphenylen-äthen zurückzuführen ist (s. dazu den theoret. Teil). Die Masse wurde noch heiß abgesaugt; der Filter-Rückstand enthielt außer anorganischen Salzen, die mit heißem Wasser gewaschen werden konnten, das gesamte Kondensationsprodukt — im Filtrat war nur Fluorenon nachzuweisen (Schmp. 77°, Mischprobe 80°). Das im Methylalkohol unlösliche rote Produkt wurde mit absol. Äther gewaschen, der das rote Fulven aufnahm, und dann 2-mal aus Amylalkohol und noch 1-mal aus Toluol umkrystallisiert. Gut ausgebildete Oktaeder, die bei 234° unt. Zers. schmolzen und zur Analyse in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

Es lag das Oxyd des Di-biphenylen-äthens, , vor,  
das durch seine ungeheure Schwerverbrennlichkeit auffiel.

0.1494 g Sbst.: 0.4908 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 90.7, H 4.6. Gef. C 89.6, H 4.5.



*p*-Nitro-benzylchlorid und Fluorenon.

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 4.5 g Fluorenon, 2 g Kaliumcarbonat, 30 ccm Methylalkohol. Reaktionsdauer: 2 Stdn. Rotfärbung, die allmählich verblaßte. Aus dem Filtrat schied sich bei 48-stdg. Stehen das gesamte Kondensationsprodukt in gelben Krystallaggregaten ab, die aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden, bei 149<sup>0</sup> schmolzen und identisch waren mit dem aus *o*-Chlor-fluoren und *p*-Nitro-benzaldehyd erhaltenen (s. S. 902) Oxyd.

Der beim Abdampfen des Filtrats hinterbleibende Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Dabei ging unter 21 mm Druck bei 147—150<sup>0</sup> ein Öl über, das nach dem Erstarren bei 66<sup>0</sup> schmolz und Nitro-benzylchlorid war, während sich der Destillationsrückstand als Fluorenon erwies.

*p*-Nitro-benzylchlorid und 2.7-Dibrom-fluorenon.

Darstellung des Dibrom-fluorenon aus 2.7-Dibrom-fluoren<sup>37)</sup>: 32.5 g 2.7-Dibrom-fluoren wurden in 250 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von 15 g Chromsäure in Wasser unter Umschütteln in der Weise versetzt, daß auch ohne weitere Wärme-Zuführung die Flüssigkeit dauernd im Sieden blieb. Schon gegen Ende des Zutropfens schied sich ein reichlicher Ausfall ab. Trotzdem wurde noch 1/2 Stde. zur Vervollständigung der Reaktion gekocht. Nach 12-stdg. Stehen wurde abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Schönes, gelbes Krystallpulver in ausgezeichnete Ausbeute. Schmp. 202<sup>0</sup>.

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 8.4 g 2.7-Dibrom-fluorenon und 2 g Kaliumcarbonat wurden in 200 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. gekocht. Beim Erkalten der (heiß filtrierte) Lösung schied sich das gesamte Reaktionsprodukt aus. Es wurde abgesaugt und aus viel Toluol umkrystallisiert. Prachtvolle gelbe Würfel vom Schmp. 230<sup>0</sup>: [*p*-Nitro-benzal]-[2.7-dibrom-fluoren]-oxyd (III).

0.2400 g Sbst.: 0.1884 g AgBr. — C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. Br 33.8. Gef. Br 33.4.

*o*-Nitro-benzylchlorid und Fluorenon.

4.3 g *o*-Nitro-benzylchlorid, 4.5 g Fluorenon, 2 g Kaliumcarbonat, 40 ccm Methylalkohol. Reaktionsdauer 4 Stdn. Die heiß filtrierte, gelbe Lösung schied beim Erkalten schnell hellgelbe Krystalldrusen aus, die aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Farblose, prächtige Stäbe des [*o*-Nitro-benzal]-fluorenon-oxyds (XI), die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren etwas unscharf bei 111<sup>0</sup> zu einer blasen-durchsetzten Flüssigkeit schmolzen.

0.1324 g Sbst.: 0.3720 g CO<sub>2</sub>, 0.0491 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76.2, H 4.1. Gef. C 76.6, H 4.1.

*o*-Brom-anthron und Fluorenon.

3.5 g Brom-anthron und 2.3 g Fluorenon wurden in Gegenwart von 2 g Kaliumcarbonat 12 Stdn. in 50 ccm siedendem Alkyhol erhitzt. Die erkaltete Masse enthielt als Bodenkörper rötliche Brocken anorganischer, wasser-löslicher Substanz und einen Brei feiner Nadeln. Letztere wurden abgesaugt und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Viereckige, farblose Stäbe des [Biphenylen-methylen]-anthron-oxyds (XIII). Schmp. 252—254<sup>0</sup>.

0.0628 g Sbst.: 0.1992 g CO<sub>2</sub>, 0.0250 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.1, H 4.3. Gef. C 86.5, H 4.5.

<sup>37)</sup> Sieglitz, B. 53, 1236 [1920].

### D) Versuche mit Nitrosoverbindungen.

9-Chlor-fluoren und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin.

5 g Chlor-fluoren. 3.8 g Nitroso-dimethylanilin und 2 g Kaliumcarbonat wurden 2 Stdn. in 100 ccm Methylalkohol gekocht, wobei sich alsbald ein roter Niederschlag abschied. Nach dem Erkalten wurde er abgesaugt — er bestand aus einem braunroten Pulver und größeren, braungrünen Krystallen, die aber dieselbe Substanz darstellten —, mit Methylalkohol, Wasser und wieder Methylalkohol gewaschen und aus sehr viel Amylalkohol umkrystallisiert. Prachtvolle, rotbraune, violett reflektierende, prismatische Stäbe des [Biphenylen-methylen]-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitrons (IX), die bei 223–224° unt. Zers. zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen und zur Analyse in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurden.

0.1063 g Sbst.: 0.3130 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 5.7. Gef. C 80.3, H 6.0.

*p*-Nitro-benzylchlorid und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin.

4.3 g Nitro-benzylchlorid und 3.8 g Nitroso-dimethylanilin wurden zusammen mit 2 g Kaliumcarbonat in 30 ccm Methylalkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die braun gewordene Lösung wurde noch heiß abgesaugt; aber auch unter diesen Umständen war annähernd die gesamte Menge des Reaktionsproduktes im unlöslichen Anteil enthalten. Dieser wurde mit heißem Wasser gewaschen und bildete violette Krystalle, die, aus viel Xylol umgelöst, in schöner Form erhalten wurden und bei 206° schmolzen. Trocknung in der Pistole (Toluol): *p*-Dimethylamino-anil des *p*-Nitro-benzaldehyds.

0.1071 g Sbst.: 0.2627 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.9, H 5.6. Gef. C 66.9, H 5.3.

*p*-Nitro-benzaldehyd und *p*-Dimethylamino-anilin.

1.4 g *p*-Dimethylamino-anilin und 1.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd wurden in 20 ccm Alkohol 30 Min. am Wasserbade erwärmt. Dabei verwandelte sich die Lösung in einen Brei braunstichig violetter Blättchen, die abgesaugt und aus Xylol umkrystallisiert wurden. Das in ihnen vorliegende isomere Dimethylamino-anil des *p*-Nitro-benzaldehyds schmolz bei 221°; es war in Xylol leichter löslich als die oben beschriebene Verbindung, von der es sich auch durch die Krystallform deutlich unterschied. Der vorliegende Körper ist auf demselben Wege bereits von Sachs und Barschall<sup>38)</sup> erhalten worden.

*p*-Nitro-benzylchlorid und *p*-Nitroso-*N*-diäthyl-anilin.

4.3 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 4.5 g Nitroso-diäthylanilin, 2 g Kaliumcarbonat, 30 ccm Methylalkohol. Reaktionsdauer 2 Stdn. In dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmasse rotbraun und schied prächtige, sehr zerbrechliche Krystalle ab. Aus Propylalkohol rubinrote, viereckige Tafeln des *p*-Diäthylamino-anils des *p*-Nitro-benzaldehyds. Schmp. 136°.

0.0639 g Sbst.: 0.1612 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 68.7, H 6.4. Gef. C 68.8, H 6.2.

<sup>38)</sup> B. 35, 1239 [1902].

Dasselbe Produkt entsteht fraglos bei der von Sachs und Barschall<sup>38)</sup> beschriebenen Kondensation von *p*-Nitro-benzylchlorid und Nitroso-diäthylanilin mittels Natronlauge. Nur verhindern bei Anwendung dieser Methode hartnäckig anhaftende Verunreinigungen die Gewinnung eines wohlkrystallisierten, analysenreinen Produktes.

#### *o*-Nitro-benzylchlorid und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin.

4.3 g *o*-Nitro-benzylchlorid, 3.8 g Nitroso-dimethylanilin, 2 g Kaliumcarbonat, 40 ccm Methylalkohol. Kochdauer 4 Stdn. Die filtrierte braune Lösung schied bei 0° samtschwarze Drusen aus, die aus wenig Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Zu Drusen vereinigte, feine, rotbraune Nadelchen vom Schmp. 94–95°. In ihnen lag das *p*-Dimethylamino-anil (XII) des *o*-Nitro-benzaldehyds vor, das bereits von Adam und Möhlau<sup>25)</sup> beschrieben worden ist.

#### 9-Brom-anthron und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin.

2.7 g Brom-anthron, 1.5 g Nitroso-dimethylanilin, 2 g Kaliumcarbonat, 50 ccm Alkohol. Kochdauer 10 Stdn. Die siedende Lösung wurde filtriert. Dabei blieben am Filter (nach dem Auswaschen mit heißem Wasser) breite Blätter, die aus Xylol umkrystallisiert und in der gebräuchlichen Weise als Anthrachinon identifiziert wurden. Das Filtrat schied beim Stehen blauschwarze Würfel mit metallischem Reflexionsvermögen aus, die bei 238° schmolzen und bereits analysenrein waren. Es lag das Mono-*p*-dimethylamino-anil (XV) des Anthrachinons vor, für das Kaufler und Suchanek<sup>26)</sup>, wohl irrtümlich, den Schmp. 138° angeben.

0.0805 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0417 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 81.0, H 5.5. Gef. C 80.5, H 5.8.

### E) Versuche mit Thio-ketonen.

Als Vertreter der Thio-ketone wollten wir zunächst auf Grund unserer Erfahrungen mit Fluorenon das Thio-fluorenon benutzen. Von Smedley<sup>39)</sup> ist ein „dimeres Thio-fluorenon“ beschrieben worden, das jedoch nach unseren Beobachtungen (s. unten) zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als die angegebene Verbindung, und das Di-[9-fluorenyl]-disulfid ist. Wir versuchten daher, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Fluorenon bei Gegenwart von Chlorwasserstoff zum Ziele zu gelangen, erhielten jedoch eine Verbindung, die nun wirklich ein dimeres, also für unsere Zwecke unbrauchbares Thio-fluorenon ist. Daher wählten wir für unsere Versuche als geeignetes Objekt Michlersches Thio-keton.

#### Dimeres Thio-fluorenon<sup>40)</sup>.

20 g Fluorenon wurden in 20 ccm Alkohol gelöst. Unter Eis-Kochsalz-Kühlung wurden sodann 3 Stdn. lang gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet und die Masse schließlich noch 24 Stdn. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde nacheinander aus Propylalkohol und Anisol umkrystallisiert. Zu

<sup>39)</sup> Journ. chem. Soc. London 87, 1249, 1253 [1905].

<sup>40)</sup> vergl. die analoge Darstellung von Thio-benzophenon, Staudinger und Freudenberger, B. 61, 1576 [1928].

Büscheln vereinigte, gestreckte Rechtecke vom Schmp. 232<sup>0</sup>, die zur Analyse 2 Stdn. in der Pistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

4.537 mg Subst.: 13.110 mg CO<sub>2</sub>, 1.73 mg H<sub>2</sub>O. — 9.620 mg Subst.: 11.370 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>S. Ber. C 79.6, H 4.1, S 16.3. Gef. C 78.8, H 4.3, S 16.2.

0.0846 g Subst. in 26.98 g Bromoform: Δ = 0.122<sup>0</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>. Ber. M.-G. 392. Gef. M.-G. 370.

In Campher war für die Lösung kein konstanter Schmelzpunktswert zu erhalten. Die erste Ableseung sprach für eine trimere Formel (ber. 588, gef. 579).

#### *p*-Nitro-benzylchlorid und Michlersches Thio-keton.

8.6 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 14.3 g Thio-keton, 4 g Kaliumcarbonat, 100 ccm Propylalkohol. Reaktionsdauer 6 Stdn. Die Lösung färbte sich während der Umsetzung zuerst grün, dann braun. Beim Erkalten schied sie Krystalle aus, die bei 129—130<sup>0</sup> schmolzen und Schwefel enthielten, aber bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Propylalkohol und Benzol den Schwefel verloren und in denselben Körper übergingen, der auch in der propylalkoholischen Mutterlauge vorhanden war. Diese wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wurde mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Glimmerartige Blättchen vom Schmp. 175—176<sup>0</sup>. Die Analyse erwies, daß (aus dem primär gebildeten Äthylensulfid) 1.1-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-2-[*p*-nitro-phenyl]-äthylen entstanden war.

0.0891 g Subst.: 0.2418 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.4, H 6.5. Gef. C 74.0, H 7.0.

#### 9-Chlor-fluoren und Michlersches Thio-keton.

4 g Chlor-fluoren, 5.7 g Thio-keton, 2 g Kaliumcarbonat, 50 ccm Propylalkohol. Während des 6-stdg. Kochens schlug die Farbe über grün nach braun um. Die Lösung wurde siedend filtriert. Dabei blieb außer anorganischen Salzen, die mit heißem Wasser fortgewaschen wurden, ein Körper am Filter, der, aus Amylalkohol umkrystallisiert, bei 238—240<sup>0</sup> schmolz und zwar Stickstoff, aber keinen Schwefel enthielt. Es lag in ihm ein in kaliumbichromat-farbenen, violett reflektierenden Prismen krystallisierendes [Bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-methylen]-fluoren (VI) vor, das von Schlenk und Bergmann<sup>15)</sup> beschrieben worden ist (Mischprobe).

4.541 mg Subst.: 14.350 mg CO<sub>2</sub>, 2.83 mg H<sub>2</sub>O. — 3.162 mg Subst.: 0.191 ccm N (20<sup>0</sup>, 765 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.5, H 6.7, N 6.7. Gef. C 86.2, H 7.0, N 7.1.

Die propylalkoholische Mutterlauge schied beim Erkalten rote prismatische Stäbe aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 163—164<sup>0</sup> schmolzen. Sie enthielten Stickstoff und Schwefel und sind nach dem Ergebnis von Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung im Sinne der Ausführungen des theoretischen Teils als Tetra-*p*-dimethylamino-dibenzhydryldisulfid (VIII) anzusprechen.

5.146 mg Subst.: 13.490 mg CO<sub>2</sub>, 3.45 mg H<sub>2</sub>O. — 3.040 mg Subst.: 0.259 ccm N (22<sup>0</sup>, 765 mm). — 8.710 mg Subst.: 7.400 mg BaSO<sub>4</sub>. — 8.6 mg Subst. in 141.0 mg Campher: Δ = 4.3<sup>0</sup>.

C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 71.7, H 7.4, N 9.8, S 11.2, M.-G. 570.

Gef. „ 71.5, „ 7.5, „ 9.9, „ 11.7, „ 569.

Bei längerem Stehen der propylalkoholischen Reaktionslösung schied sich noch ein drittes Umsetzungsprodukt in goldgelben Nadeln aus, das Di-[fluorenyl-9]-disulfid (VII). Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus viel Propylalkohol erhält man die schwefelhaltige, aber stickstofffreie Substanz in Form voluminöser, farbloser Nadeln mit rötlichem Oberflächenschimmer. Sie schmolzen bei 169–170° zu einer orangegelben Schmelze.

0.2535 g Sbst.: 0.7365 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O. — 0.0758 g Sbst.: 0.0894 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 79.2, H 4.6, S 16.2. Gef. C 79.2, H 4.6, S 16.2.

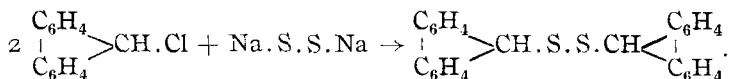
#### Über das Di-[fluorenyl-9]-disulfid.

Der beschriebene Körper vom Schmp. 169–170° ist auch von Smedley<sup>39)</sup>, wie schon erwähnt, erhalten worden, und zwar aus 9.9-Dichlor-fluoren und Kaliumhydrosulfid. Die Verfasserin hat ihn als „dimeres Thio-fluorenon“ angesprochen, doch erweist, abgesehen von der Tatsache, daß das dimere Thio-fluorenon (s. oben) mit der Verbindung vom Schmp. 169–170° keineswegs identisch ist, folgende qualitative Beobachtung die Unrichtigkeit dieser Anschauung: Die Verbindung ist in Methylalkohol unlöslich, löst sich aber sofort unter Rotfärbung, wenn man der methylalkoholischen Suspension einen Tropfen methylalkoholischer Kalilauge zusetzt. Sie muß also substituierbare Wasserstoffatome enthalten, wie sie in einem Thio-fluorenon nicht vorhanden sein können. Die Analyse erlaubt keine Entscheidung zwischen einem dimeren Thio-fluorenon und einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindung.

Die Löslichkeit des Körpers vom Schmp. 169–170° in Alkali könnte dazu verleiten, ihn als Di-biphenylen-dithio-pinakon

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} - \text{C} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \\ | \quad | \\ \text{SH} \quad \text{SH}$$

anzusprechen, wie es Manchot und Krišche<sup>41)</sup> zunächst getan haben, die ihn aus Fluorenon und Ammoniumsulfid synthetisieren konnten. Doch konnten wir durch eine übersichtliche Synthese den endgültigen Beweis dafür erbringen, daß der Verbindung die Formel eines Di-[fluorenyl-9]-disulfids zukommt — das übrigens dem Thio-pinakon isomer ist. Wir erhielten den Körper nämlich aus 9-Chlor-fluoren und Natriumdisulfid:



Vorher vergewisserten wir uns über die Eindeutigkeit einer Reaktion mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> dadurch, daß wir zeigten: Aus Benzylchlorid und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> entsteht dasselbe Dibenzylsulfid vom Schmp. 74°, das man durch Oxydation von Benzylmercaptan erhält. Die Löslichkeit des Difluorenyldisulfids in Alkalien erklärt sich aus der glatten Substituierbarkeit der 9-ständigen Wasserstoffatome<sup>42)</sup>.

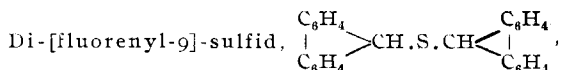
41) A. 337, 170, 186 [1904]. Vergl. Manchot und Zahn, A. 345, 331 [1906].

42) Dieselben Methoden, die hier zum Difluorenyldisulfid geführt haben, gestatten nach Staudinger und Freudenberger, B. 61, 1576 [1928], die Darstellung von Dibenzhydryldisulfid. Sie alle zeigen, wie leicht die (primär fraglos gebildeten) Thio-ketone reduziert werden, wobei die Reduktion am Kohlenstoff angreift. Naturgemäß besitzen Dibenzhydryldisulfid und seine Derivate im Gegensatz zum Difluorenyldisulfid keine substituierbaren Wasserstoffatome.

9-Chlor-fluoren und Natriumdisulfid: 4 g Chlor-fluoren wurden mit 1.1 g Natriumdisulfid<sup>43)</sup> in 20 ccm Alkohol 3 Stdn. gekocht. Das Umsetzungsprodukt schied sich als orangeroter Krystallkuchen aus, der abgesaugt und nacheinander mit Wasser und Methylalkohol gewaschen wurde. Aus Propylalkohol lange Nadeln vom Schmp. 167<sup>0</sup>, die sich mit dem Produkt aus Chlor-fluoren und Michlerschem Thio-keton identisch erwiesen.

Benzylchlorid und Natriumdisulfid: 5 g Benzylchlorid wurden mit 2.2 g Natriumdisulfid in 20 ccm Alkohol 5 Stdn. gekocht. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Rückstand, mit etwas Petroläther verdünnt, bei 0<sup>0</sup> stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalldrusen wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 74<sup>0</sup>. Das Vergleichspräparat von Dibenzylsulfid wurde nach Märker<sup>44)</sup> aus Benzylmercaptan und Brom, aber in chloroformischer Lösung, dargestellt. Beim Abdunsten der Lösung hinterbleibt das Disulfid in fester Form. Aus Methylalkohol lange Stäbe vom Schmp. 74<sup>0</sup>.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde auch das



dargestellt. Es ist das einzige Produkt, das unter allen Umständen aus Chlor-fluoren und Natriumhydrosulfid entsteht.

2 g Chlor-fluoren in alkohol. Lösung wurden mit einer Auflösung von 0.6 g NaSH in wenig Wasser 1 Stde. gekocht. Der erhaltene dicke Krystallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser, sodann mit Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Prachtvolle, sechseckige Blättchen, die sich in methylalkoholischer Kalilauge nicht lösen und bei 250<sup>0</sup> zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen, nachdem bei 238<sup>0</sup> bereits die Verfärbung eingesetzt hat.

0.1728 g Sbst.: 0.5474 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>S. Ber. C 86.2, H 5.0. Gef. C 86.4, H 5.0.

### Negative Kondensationsversuche.

Bei den folgenden Versuchen konnte keine Umsetzung der angewandten Reagenzien mit den freien Methylenen erzielt werden. *p*-Nitro-benzylchlorid reagierte nicht mit Benzophenon, Di-*p*-anisylketon<sup>45)</sup>, Xanthon, 9-Phenyl-9-methoxy-anthron-10<sup>46)</sup>, 9,9-Diphenyl-anthron-10, Benzoin-äthyläther, Benzal-acetophenon, Benzal-acetophenon-oxyd<sup>47)</sup>, Benzophenon-Phenyl-hydrizon, Benzal-anilin<sup>48)</sup>, *asymm.* Diphenyl-äthylen und Benzal-fluoren. Ebenso wenig gelang eine Umsetzung von 9-Chlor-fluoren mit Benzophenon.

Zur Darstellung der Ausgangsmaterialien für diese Versuche sei noch Folgendes bemerkt:

9,9-Diphenyl-anthron-10 wurde nach Barnett, Cook und Nixon<sup>49)</sup> aus 9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen dargestellt. 66 g dieses Kohlenwasser-

<sup>43)</sup> Vannino, Präparative Chemie, Anorganischer Teil, S. 333 [1925].

<sup>44)</sup> A. 140, 86 [1866]. <sup>45)</sup> Darstellung s. weiter unten.

<sup>46)</sup> Darstellung nach Schlenk und Bergmann, A. 463, 150 [1928].

<sup>47)</sup> Weitz und Scheffer, B. 54, 2338 [1921].

<sup>48)</sup> Hier wurde eine Spur Krystalle erhalten, die bei 170<sup>0</sup> schmolzen und wohl nur das kürzlich von Strain, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2222 [1928], beschriebene Dimere des Benzal-anilins darstellen. <sup>49)</sup> Journ. chem. Soc. London 131, 508 [1927].

stoffs wurden in 500 ccm siedendem Eisessig suspendiert und 32 g (120 % d. Th.) Chromtrioxyd in wäßriger Lösung zugetropft. Dann wurde noch 1 Stde. gekocht, nach dem Erkalten abgesaugt und mit 50-proz. Essigsäure gewaschen. So wurden 56 g Diphenyl-anthron vom Schmp. 190° erhalten. Ein weiterer Anteil konnte durch Fällen der Eisessig-Mutterlage mit Wasser gewonnen werden.

Benzoin-äthyläther nach E. Fischer<sup>50)</sup>: Die auf 60° erwärmte alkoholische Lösung von 35 g Benzoin wurde mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt, 12 Stdn. stehen gelassen und in Wasser gegossen. Nach dem Erstarren des ausgefallenen Öles wurde abgesaugt, gepulvert, auf Ton getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>20</sub> 194—195°. Schmp. 62°. Ausbeute 28 g.

### Versuche mit Diaryl-methylhalogeniden.

1) 15 g Diphenyl-brom-methan wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und zu der siedenden Flüssigkeit 3.5 g Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung getropft. An der Einfallsstelle Grünfärbung. Nach 1-stdg. Kochen wurde das ausgeschiedene Kaliumbromid abgesaugt und das Filtrat mit Wasser und Äther versetzt. Aus dem Äther hinterblieb ein Öl, das in einem Vakuum von 17 mm bei 147—148° siedete und der Analyse nach Benzhydrolyl-methyläther war.

0.1549 g Sbst.: 0.4850 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 84.8, H 7.1. Gef. C 85.4, H 7.2.

Konstitutions-Beweis: 2 g des Öles wurden in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Natrium-Pulver in Diphenyl-methylnatrium übergeführt. Dieses wurde nach dem Dekantieren mit 1.4 g Phenylsenfölyl umgesetzt; dann wurde mit Wasser ausgeschüttelt, abgedampft und der Rückstand aus Propylalkohol umkrystallisiert. Es lag Diphenyl-thioacetanilid vom Schmp. 187° vor, wie durch Mischprobe erwiesen wurde<sup>51)</sup>.

2) Zu einer siedenden Lösung von 15 g Diphenyl-brom-methan und 9 g *m*-Nitro-benzaldehyd in 50 ccm Methylalkohol wurden 3.5 g Ätzkali in methylalkoholischer Auflösung zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorigen Versuch. Bei 17 mm und 147—148° ging ein Öl über, das bei einigem Stehen zum Teil erstarrte. Der feste Körper wurde abgesaugt, es war *m*-Nitro-benzaldehyd (Schmp. 54—56°, Mischprobe 53—55°); der ölige Anteil bestand aus Benzhydrolyl-methyläther.

3) Ganz ebenso trat auch bei der Einwirkung von 1 Mol. methylalkoholischer Kalilauge 1 Mol. Di-*p*-anisyl-chlor-methan nur Austausch des Chlors gegen Methoxyl ein.

Darstellung von Di-*p*-anisyl-chlor-methan: 36 g *p*, *p'*-Dimethoxy-benzhydrolyl werden in 150 ccm Toluol suspendiert und 20 g Thionylchlorid zutropfen gelassen. Nach dem Aufhören der heftigen Reaktion wird 2 Stdn. gekocht, dann das Toluol im Vakuum abgetrieben und der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen und mit fester Pottasche getrocknet. Das aus dem Äther hinterbleibende, dickflüssige Öl wird mit einem Impfkristall von Dianisyl-chlor-methan und einigen Tropfen Aceton bei 0° stehen gelassen, worauf es völlig erstarrt. Man verreibt mit etwas eiskaltem Äther und saugt ab. Farbloses Krystallpulver, das bereits rein ist, zur Analyse aber noch aus Essigester umkrystallisiert und in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet wurde. Schmp. 83—84°.

<sup>50)</sup> B. 26, 2415 [1893].

<sup>51)</sup> Vergleichspräparat nach Schlenk und Bergmann, A. 464, 19 [1928].

0.1970 g Sbst. verbrauchten nach der Zersetzung mit Natriumäthylat-Lösung 7.1 ccm  $n_{110}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 13.4. Gef. Cl 12.8.

*p, p'*-Dimethoxy-benzhydro<sup>52)</sup>: 15 g Di-*p*-anisylketon — auch größere Ansätze lassen sich durchführen — werden mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 25 g gewöhnl. Alkohol und mit 10 g Zinkstaub unter Umschütteln 2 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Nach Verdünnen mit etwas Alkohol wird noch heiß abgesaugt. Beim Erkalten fällt ein Teil des Hydrols aus; man wäscht mit verd. Essigsäure, die aus dem Filtrat den Rest des Hydrols ausfällt, trocknet beide Fraktionen auf Ton, löst sie in Äther, filtriert von anorganischen Verunreinigungen ab und dampft nach dem Trocknen ein. Der Rückstand erstarrt schnell. Schmp. 70—72°; Ausbeute 11 g.

Di-*p*-anisylketon<sup>52)</sup>: 107 g Anissäurechlorid (erhalten aus 100 g Säure und 500 g Thionylchlorid durch 2-stdg. Erhitzen am Wasserbade, Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids und Vakuum-Destillation: Sdp.<sub>14</sub> 140—141°) werden in 750 ccm Schwefelkohlenstoff mit 72.3 ccm Anisol und 90 g Aluminiumchlorid versetzt. Es tritt sofort stürmisches Aufsieden, Abscheidung eines gelben, wohlkristallisierten Niederschlags und kurz dauernde HCl-Entwicklung ein. Man kocht am nächsten Tage noch 3 Stdn., zersetzt mit Eis und HCl und saugt nach mehreren Stunden ab; eine Aufarbeitung der Mutterlauge verlohnt nicht. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Propylalkohol. Ausbeute 88 %.

4) 3.7 g 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-10-chlor-anthracen,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(Cl) \\ | \\ C(C_6H_5)_2 \end{matrix} > C_6H_4$  wurden mit 1.5 g Benzaldehyd und 1 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Methylalkohol 8 $\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Ein Teil des Reaktionsproduktes fiel bei der Umsetzung aus, der Rest krystallisierte erst beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung. Aus Propylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 147°. Eine Reaktion mit dem Benzaldehyd hatte nicht stattgefunden, es lag der Methyläther vor, der dem angewandten Chlorid entsprach.

0.1666 g Sbst.: 0.5455 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.5, H 6.1. Gef. C 89.3, H 6.1.

5. Der entsprechende Äthyläther vom Schmp. 163° (aus Propylalkohol), der schon von Liebermann und Lindenbaum<sup>53)</sup> beschrieben worden ist, wurde bei dem Versuch erhalten, das Chlorid mit Nitro-benzaldehyd in äthylalkoholischer Lösung zu kondensieren.

Darstellung von 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-10-chlor-anthracen.

25 g 9.9-Diphenyl-anthron-10 (Darstellung s. weiter oben) wurden in 210 ccm 95-proz. Alkohol suspendiert, der mit 20 ccm Wasser verdünnt war. In der Siedehitze wurden 50 g Aluminium-amalgam auf einmal zugegeben. Die lebhafte Reaktion verlief unter Bildung einer trocknen, voluminösen Masse, die mit 500 ccm Benzol ausgekocht wurde. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand, der bei 142° schmolz, wie für 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-10-oxy-anthracen angegeben<sup>53)</sup> (24 g), in 100 ccm Eisessig gelöst und bis zur Sättigung mit Chlorwasserstoff-Gas behandelt. Der dabei erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 226°.

Berlin, Chem. Institut d. Universität, Januar 1929.

<sup>52)</sup> vergl. Schnackenberg und Scholl, B. 36, 654 [1903].

<sup>53)</sup> B. 38, 1804 [1905].