

## 204. A. Kliegl: Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten?

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. April 1929.)

Nach der Auffassung der klassischen Stereochemie liegen in aromatischen Verbindungen, die kondensierte Ringe enthalten, die Ringe in ein und derselben Ebene. Zweifel an der Richtigkeit dieser Voraussetzung traten zum erstenmal auf, als J. Schmidt und R. Mezger<sup>1)</sup> über die Auffindung einer isomeren Form des 9-Acetoxy-fluorens berichteten. Zwar sprechen Schmidt und Mezger nur von *cis-trans*-Isomerie schlechtweg, ohne eine Erklärung zu geben, durch welche räumlichen Verhältnisse die Isomerie bedingt sein soll. Es liegt aber auf der Hand, daß eine *cis-trans*-Isomerie beim 9-Acetoxy-fluoren nur dann auftreten kann, wenn die Ringe des Fluorens zueinander geneigt sind. Das haben denn auch später H. Wieland und F. Krause<sup>2)</sup>, sowie R. Kuhn und P. Jacob<sup>3)</sup> mit aller Deutlichkeit zum Ausdruck gebracht.

Es sind dann noch weitere Fälle von Stereoisomerie bei Fluoren-9-Derivaten aufgefunden worden; bis Ende des Jahres 1925 fanden sich deren sieben in der Literatur beschrieben<sup>4)</sup>. Einer ernstlichen Nachprüfung aber hat keiner Stand gehalten. Durch die Untersuchungen von A. Kliegl, A. Wünsch und R. Weigele<sup>5)</sup>, sowie H. Wieland und J. Cerezo<sup>6)</sup> wurde die Unrichtigkeit sämtlicher über Stereoisomerie bei Fluoren-9-Derivaten vorhandenen Angaben<sup>7)</sup> dargetan. Damit schien die Angelegenheit endgültig erledigt zu sein, und eine weitere Suche nach derartigen Isomerie-Fällen mußte als ein ziemlich aussichtsloses Unternehmen betrachtet werden. Dessen ungeachtet habe ich beim Arbeiten mit Fluoren-Abkömmlingen die Möglichkeit einer solchen Isomerie auch fernerhin im Auge behalten. Aus diesem Grunde habe ich u. a. auch Hrn. E. Thomae veranlaßt, die Reduktion von Fluorenon mit Zinkstaub und Eisessig eingehend zu studieren.

<sup>1)</sup> B. **39**, 3895 [1906].<sup>2)</sup> A. **443**, 133 [1925].<sup>3)</sup> B. **58**, 1434 [1925].

<sup>4)</sup> Diphenyl-glykolsäure: J. Schmidt und K. Bauer, B. **38**, 3757 [1905]. — 9-Acetoxy-fluoren: J. Schmidt und R. Mezger, B. **39**, 3895 [1906]. — 9-Amino-fluoren: J. Schmidt und H. Stützel, B. **41**, 1243 [1908]; R. Kuhn und P. Jacob, B. **58**, 1432, 2232 [1925]. — Fluorenyl-9-benzoat: J. Schmidt und H. Stützel, A. **370**, 19 [1909]; H. Standinger und A. Gaule, B. **49**, 1957 [1916]. — 9-Methyl-fluoren: H. Wieland und F. Reindel, B. **55**, 3316 [1922]. — 9-Methyl-fluorenonol: H. Wieland und E. Krause, A. **443**, 140 [1925]. — 9-Acetamino-fluoren: R. Kuhn und P. Jacob, B. **58**, 1438, 1440 [1925].

<sup>5)</sup> B. **59**, 631 [1926].

<sup>6)</sup> A. **457**, 249 [1927]; s. auch K. Nakamura, Journ. Pharmac. Soc. Japan **1927**, 117; C. **1928**, I 345.

<sup>7)</sup> Ich darf wohl sagen: „sämtlicher Angaben“, obgleich die Natur des von Wieland und Reindel (B. **55**, 3316 [1922]) bei der Einwirkung von Brom auf rohes Diphenyl-äthylen als Nebenprodukt erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffs noch nicht geklärt ist. Denn diese Verbindung wurde erst auf Grund der Auffindung eines vermeintlichen Isomeren des 9-Methyl-fluorenonols für ein stereoisomeres 9-Methyl-fluoren angesprochen (Wieland und Krause, A. **443**, 133 [1925]). Mit der Isomerie des 9-Methyl-fluorenonols fällt also auch die des 9-Methyl-fluorens. Wieland selbst sagt in der Abhandlung A. **457**, 249 [1927], „die Literatur enthalte über sterische Isomerie in der Fluorensreihe nur mehr den Fall des 9-Methyl-fluorenonols“.

Die meines Wissens einzige, kurze Angabe hierüber stammt von W. Kerp<sup>8)</sup>. Als Reduktionsprodukt wird lediglich Fluorenalkohol (Schmp. 156<sup>0</sup>) genannt. Wir erhielten daneben noch in nicht unbeträchtlichem Maße Fluoreno-pinakon (Di-biphenylen-äthylenglykol); außerdem stellten wir die Entstehung kleiner Mengen von 9-Acetoxy-fluoren, Di-fluorenyl-äther und Diphenylen-phenanthron fest. Aber von einer isomeren Form des Fluorenalkohols war nichts zu finden.

Wir hatten diese Untersuchung soeben abgeschlossen, als die umfangreiche Arbeit von W. Schlenk und E. Bergmann über „Forschungen auf dem Gebiete der alkalischen Verbindungen“<sup>9)</sup> erschien, in der Schlenk und Bergmann auf Grund der Auffindung von Isomeren-Paaren ganz allgemein zu der Schlußfolgerung kommen, daß in aromatischen kondensierten Ringsystemen die verschiedenen Ringe nicht in einer Ebene liegen, sondern gegeneinander geneigt sind. Das hierfür beigebrachte experimentelle Material erstreckt sich auf das Inden, das Naphthalin, das Anthracen und auch auf das Fluoren. In der Fluoren-Reihe sind es vier Fälle, über die berichtet wird. Davon beansprucht einer wegen seiner Neuartigkeit ein ganz besonderes Interesse. Bisher war bei der Diskussion der Frage lediglich von solchen Fluoren-Derivaten die Rede gewesen, bei denen entweder nur ein Wasserstoffatom der Methylengruppe substituiert ist, oder beide Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Substituenten ersetzt sind. Schlenk und Bergmann finden nun aber, daß auch das Diphenylen-diphenyl-äthylen, ein Fluoren-Abkömmling, bei dem die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe durch ein zweiwertiges Radikal vertreten sind, in zwei isomeren Formen existiert. Wenn unter diesen konstitutionellen Bedingungen Raumisomerie auftreten kann, so ist bei einer sehr großen Zahl von Fluoren-Abkömmlingen die Möglichkeit dafür gegeben. Da muß es doch Wunder nehmen, daß bei der ziemlich intensiven Bearbeitung des Fluoren-Gebietes bisher noch nie ein solcher Isomerie-Fall beobachtet worden ist. Nachdem ich mich früher eingehend mit dem Problem der Raumisomerie beim Fluoren beschäftigt habe, wird es begreiflich sein, daß ich den Wunsch hatte, die neuen Stereoisomeren der Fluoren-Reihe kennen zu lernen. Eine Bestätigung oder Richtigstellung der Befunde von Schlenk und Bergmann erschien mir in Anbetracht der weitgehenden theoretischen Schlußfolgerungen, die daraus gezogen worden sind, von Wichtigkeit. Ich habe also die einschlägigen Versuche von Schlenk und Bergmann nachgemacht. Das Ergebnis war durchweg negativ:

1. Nach Schlenk und Bergmann entsteht bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Fluoren-natrium unter den von ihnen eingehaltenen Arbeitsbedingungen eine ( $\beta$ )-Fluoren-9-carbonsäure<sup>10)</sup>, die verschieden ist von der technischen ( $\alpha$ )-Säure. Die neue Säure stellt lange, glitzernde, in Benzol schwer lösliche Nadeln dar, die bei 232<sup>0</sup> ohne merkliche Zersetzung schmelzen, während die  $\alpha$ -Säure sich in Benzol leichter löst, in kleinen Tafeln kristallisiert und bei 222<sup>0</sup> unter starker Gasentwicklung schmilzt. Beide Säuren liefern bei der Versetzung mit Diazo-methan den Ester der  $\alpha$ -Säure.

Ich habe 3-mal unter peinlicher Einhaltung der von Schlenk und Bergmann angegebenen Arbeits-Bedingungen den Versuch gemacht, die  $\beta$ -Säure zu gewinnen. Das hierzu erforderliche Fluoren-natrium wurde nach

<sup>8)</sup> B. 29, 230 [1896].

<sup>9)</sup> A. 463, 98—227 [1928].

<sup>10)</sup> A. 463, 188, 193 [1928].

der Vorschrift 1b<sup>11)</sup> aus Triphenylmethyl-natrium und Fluoren bereitet. Das Ergebnis war bei allen drei Ansätzen das gleiche. Die erhaltene Säure krystallisierte aus Benzol in langen Nadeln und schmolz nach langem Sintern unter schwacher Gasentwicklung bei 221–223<sup>0</sup> <sup>12)</sup>. Der Schmelzpunkt deutete also auf das Vorliegen von  $\alpha$ -Säure hin, während die Krystallform und die Schwerlöslichkeit der Beschreibung entsprach, die Schlenk und Bergmann von der  $\beta$ -Säure geben. Zum Vergleich wurde eine technische, im Jahre 1913 von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich gelieferte Fluoren-9-carbonsäure herangezogen. Sie wies die gleichen Löslichkeits-Verhältnisse auf wie die nach Schlenk und Bergmann gewonnene Säure, krystallisierte aus Benzol in langen Nadeln und schmolz, nachdem sie durch 3-maliges Umlösen völlig gereinigt worden war, nach längerem Sintern unter schwacher Gasentwicklung bei 221–223<sup>0</sup>. In den Beständen des Instituts fand sich weiterhin Fluoren-9-carbonsäure-äthylester vor, der nachweislich aus technischer, von der genannten Gesellschaft vor 1913 gelieferter Säure dargestellt worden war. Die Verseifung dieses Esters ergab ebenfalls eine in Nadeln krystallisierende Säure von den gleichen Löslichkeits-Verhältnissen und demselben Schmelzpunkt. Mischproben haben die Identität der diversen Säure-Präparate bestätigt.

Man konnte daran denken, daß vielleicht die Qualität des verwendeten Fluorens<sup>13)</sup> den Mißerfolg verschuldet hatte. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde nunmehr das Fluoren-natrium durch Spaltung von 9-Methoxy-fluoren mit Natriumpulver bereitet. Bei der Darstellung des 9-Methoxy-fluorens, über die am Ende dieser Abhandlung Angaben gemacht werden, ging ich von einem 9-Chlor-fluoren aus, von dessen Reinheit ich mich sorgfältig überzeugt hatte. Aber auch in diesem Falle erhielt ich bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Fluoren-natrium eine Säure, deren Identität mit den übrigen Säure-Präparaten nicht bezweifelt werden konnte.

2. Das räumliche Isomere zu der von H. Klinger<sup>14)</sup> aus 9-Chlor-fluoren-9-carbonsäure dargestellten 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure erhalten Schlenk und Bergmann, indem sie auf Fluorenon-dimethylacetal Natrium und dann Kohlendioxyd einwirken lassen<sup>15)</sup>. Sein Schmelzpunkt liegt bei 172–173<sup>0</sup>, während die Säure von Klinger nach Klingers Angabe bei 181<sup>0</sup>, nach dem Befund von Schlenk und Bergmann bei 192<sup>0</sup> unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Veresterung der neuen Säure mit Diazo-methan

<sup>11)</sup> A. 463, 193 [1928].

<sup>12)</sup> Bei weiterem Umkrystallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Das Schmelzen wurde übrigens nicht unwesentlich beeinflusst durch Zufälligkeiten, wie die Art des Erhitzens, die Weite der Schmelzröhrchen u. dergl. Indes gelang es auch bei Anwendung weiter Röhrchen und durch verhältnismäßig rasches Erhitzen nicht, den Schmelzpunkt über 226–227<sup>0</sup> hinaufzutreiben. Die Gasentwicklung machte sich um so weniger bemerkbar, je rascher erhitzt wurde.

<sup>13)</sup> Im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit des von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, früher gelieferten Fluorens hatte ich mich damit begnügt, daß das Material vor der Verwendung nur einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Nachträglich aber hat sich herausgestellt, daß gerade die letzte Fluoren-Lieferung anthracen-haltig war, und daß 1-maliges Umlösen aus Alkohol nicht hinreichte, um das Anthracen völlig zu entfernen.

<sup>14)</sup> A. 390, 373 [1912].

<sup>15)</sup> A. 463, 190, 199 [1928].

liefert den Methylester der Säure von Klinger; dieser entsteht auch bei der Umsetzung von 9-Methoxy-fluoren-natrium mit Chlor-kohlensäure-methylester.

Mir ergab der Versuch von Schlenk und Bergmann eine Säure, die als Rohprodukt schon bei 181° unt. Zers. schmolz. Durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure konnte der Zersetzungspunkt, der wiederum etwas abhängig ist von der Art des Erhitzens, auf 184° (Mittel aus mehreren Bestimmungen) gesteigert werden. Mit diesem Produkt stimmte die Säure von Klinger, die zum Vergleich dargestellt wurde, in allen Eigenschaften auf das Genaueste überein.

Es bleibt mir somit in diesem wie in dem vorher besprochenen Falle nichts übrig als festzustellen, daß es mir trotz wiederholter Bemühungen nicht gelungen ist, die von Schlenk und Bergmann beschriebenen Ergebnisse zu erzielen.

3. Bei der Einwirkung von 9-Chlor-fluoren auf Diphenylmethyl-natrium erhalten Schlenk und Bergmann<sup>16)</sup> an Stelle des zu erwartenden, bereits bekannten 9-Benzhydryl-fluorens vom Schmp. 217°<sup>17)</sup> eine isomere Form vom Schmp. 187°. Der Konstitutions-Beweis für diese wird erbracht durch Spaltung mittels Kaliums und Behandlung der Spaltstücke mit Kohlendioxyd, wobei sich  $\alpha$ -Fluoren-9-carbonsäure und Diphenyl-essigsäure ergibt.

Das vermeintliche neue Benzhydryl-fluoren ist von mir als ein Gemisch des Benzhydryl-fluorens vom Schmp. 217°<sup>18)</sup> mit *symm.* Tetraphenyl-äthan (Schmp. 209°) und (wenig) Difluorenyl (Schmp. 240°) erkannt worden:

Gleich nach dem Filtrieren der ätherischen Reaktionslösung setzte Krystallisation ein, die sich beim Abdestillieren des Äthers stark vermehrte und derartige Stoßen veranlaßte, daß ich genötigt war, fraktioniert zu krystallisieren. Das hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Es wurden einschließlich des Äther-Abdampfrückstandes drei Fraktionen erhalten. Die Fraktionen 1 und 2 schmolzen zwar annähernd bei derselben Temperatur (ganz unscharf zwischen 180° und 190°); als sie aber getrennt weiter aus Benzol fraktioniert krystallisiert wurden, stellte sich heraus, daß in der Fraktion 1 Benzhydryl-fluoren, in der Fraktion 2 Tetraphenyl-äthan angereichert war. Dementsprechend lieferte die Fraktion 1 zunächst eine Krystallisation von Benzhydryl-fluoren, dann folgte eine kleine Menge Tetraphenyl-äthan, während bei Fraktion 2 die Reihenfolge, in der die Stoffe auskrystallisierten, und ihr Mengenverhältnis umgekehrt war. Das Difluorenyl fand sich in Fraktion 1 am Schluß beim starken Konzentrieren der Benzol-Mutterlauge; es fiel sofort durch seinen erheblich höheren Schmelzpunkt und die Beständigkeit der Krystalle auf. Aus der an sich nicht bedeutenden Fraktion 3 konnte an einheitlicher Substanz nur eine kleine Menge Tetraphenyl-äthan herausgeholt werden. Die völlige Reinigung bot beim Tetraphenyl-äthan und Difluorenyl keine Schwierigkeiten, einige Mühe dagegen machte sie beim Benzhydryl-fluoren. Am besten führte zum Ziel mehrstündiges Digerieren mit Äther und darauffolgend Umkrystallisieren aus Essigester, aus dem zweierlei Krystallformen — feine Nadelchen oder prismatische Krystalle — erhalten werden können. Die Identifizierung der drei Kohlenwasserstoffe erfolgte durch Mischproben mit Präparaten anderer, sicherer Herkunft.

Nach diesem Ergebnis muß angenommen werden, daß bei der Einwirkung von 9-Chlor-fluoren auf Diphenylmethyl-natrium vorübergehend

<sup>16)</sup> A. 463, 189, 198 [1928].

<sup>17)</sup> V. Kaufmann, B. 29, 75 [1896]; H. Klinger und C. Lonnes, B. 29, 739 [1896].

<sup>18)</sup> Den Schmp. 217° habe ich nie erreicht. Meine möglichst gereinigten Präparate verschiedener Herkunft schmolzen übereinstimmend bei 215—215¼°.

die freien Radikale Fluorenyl und Diphenyl-methyl auftreten, die sich dann nach den drei gegebenen Möglichkeiten zu Benzhydryl-fluoren, *symm.* Tetraphenyl-äthan und Difluorenyl paaren. Hiernach müßten allerdings Tetraphenyl-äthan und Difluorenyl in äquimolekularen Mengen entstehen. Das war nicht der Fall; an Difluorenyl konnte nur etwa der 20. Teil der erhaltenen Tetraphenyl-äthan-Menge isoliert werden, woraus zu schließen ist, daß Fluorenyl-Radikale in weitgehendem Maße auch noch bei einer nicht geklärten Nebenreaktion verbraucht werden.

4. Bei der Umsetzung von 9.9-Dichlor-fluoren mit Benzophenon-dinitrium erhalten Schlenk und Bergmann<sup>19)</sup> neben dem erwarteten Diphenylen-diphenyl-äthylenoxyd (Schmp. 228<sup>0</sup>) noch Diphenylen-diphenyl-äthylen, und zwar dieses in zwei isomeren Formen, von denen die eine (Schmp. 225<sup>0</sup>) bereits bekannt ist<sup>20)</sup>. Das neue Isomere, das aus Benzin in gelben Prismen krystallisiert, schmilzt „gewöhnlich bei 209—210<sup>0</sup>, in reinstem Zustand bei 213<sup>0</sup>“. Die gelbe Farbe ist, obwohl sie sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen ließ, nur durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung bedingt. Die Reduktion liefert bei beiden Isomeren das 9-Benzhydryl-fluoren vom Schmp. 217<sup>0</sup>.

Die Untersuchung des vermeintlichen Isomeren vom Schmp. 209—210<sup>0</sup> bzw. 213<sup>0</sup>, das der Krystallform nach einheitlich ist, hat mir ergeben, daß eine isomorphe Mischung des Diphenylen-diphenyl-äthylens vom Schmp. 225<sup>0</sup> mit Diphenylen-diphenyl-äthylenoxyd vorliegt. Das geht aus folgenden Feststellungen hervor:

a) Durch Zusatz von annähernd der gleichen Menge „Äthylen“ vom Schmp. 225<sup>0</sup> zu der fraglichen Substanz wird deren Schmelzpunkt nur um wenige Grade heruntergedrückt; durch Zusatz von „Äthylenoxyd“ dagegen wird der Schmelzpunkt erhöht.

Präparat	Schmp.	Mischprobe	
		mit „Äthylen“	mit „Äthylenoxyd“
Präparat 1 . . . . .	209—210 <sup>0</sup>	206 $\frac{1}{2}$ —207 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>	215—219 <sup>0</sup>
Präparat 2 . . . . .	207 $\frac{1}{2}$ —208 <sup>0</sup>	205—207 <sup>0</sup>	211—216 <sup>0</sup>

b) Durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol kann aus den Mischkrystallen eine der beiden Komponenten (je nach dem Mischungsverhältnis die eine oder die andere) isoliert werden:

Die färbende Verunreinigung läßt sich durch Umkrystallisieren aus Benzol entfernen, jedoch steigt der Schmelzpunkt dabei nicht wesentlich, sofern sich die Substanz wieder in prismatischen Krystallen abscheidet. Gelingt es dagegen, eine Krystallisation von Nadeln zu erzielen<sup>21)</sup>, so hat das Umkrystallisieren eine erhebliche Erhöhung des Schmelzpunktes zur Folge. Bei den meisten Proben, die in dieser Weise behandelt worden sind, waren die Nadeln die Benzol-Verbindung des „Äthylens“. Sind die Mischkrystalle aber besonders reich an „Äthylenoxyd“ — sie fallen dann durch ihren ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt auf —, so kann die nadelige Krystallabscheidung auch „Äthylenoxyd“ sein; denn dieses vermag aus Benzol ebenfalls in rasch verwitternden Nadeln zu krystallisieren, die denen des „Äthylens“ zum Verwechseln ähnlich sind.

<sup>19)</sup> A. 463, 205, 210 [1928].

<sup>20)</sup> V. Kaufmann, B. 29, 75 [1896]; H. Klinger und C. Lonnes, B. 29, 739 [1896]. Dortige Schmelzpunkts-Angabe korr. 229 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>.

<sup>21)</sup> Man lasse einen Tropfen der Lösung am Glasstab verdunsten und impfe mit den sich hierbei bildenden Krystallen.

c) Durch Behandlung mit Acetylchlorid läßt sich mit aller Sicherheit nachweisen, daß die fragliche Substanz „Äthylenoxyd“ als Komponente enthält. Nach Schlenk und Bergmann<sup>22)</sup> lagert sich das „Äthylenoxyd“ beim Erhitzen mit Acetylchlorid in 9-Phenyl-9-benzoylfluoren um; daneben soll sich noch das Gemisch der beiden isomeren „Äthylene“ bilden. Nach meinen Versuchen entsteht aus reinem „Äthylenoxyd“ ausschließlich Phenyl-benzoylfluoren. Wird nun aber das vermeintliche neue „Äthylen“ mit Acetylchlorid erhitzt, so erhält man neben dem „Äthylen“ vom Schmp. 225° ebenfalls Phenyl-benzoylfluoren. Dieses kann sich nur aus „Äthylenoxyd“ gebildet haben, das im Ausgangsmaterial vorhanden war.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich insofern von der Vorschrift von Schlenk und Bergmann abgewichen, als ich 10—12 (statt 6) Stdn. mit Acetylchlorid erhitzt habe, um sicher zu sein, daß die Umlagerung des „Äthylenoxyds“ vollständig wird. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids wurde der Abdampfrückstand gemäß der Vorschrift in heißem Essigester aufgenommen. Bei Anwendung von reinem „Äthylenoxyd“ als Ausgangsmaterial krystallisierte beim Erkalten der Essigester-Lösung Phenyl-benzoylfluoren (Schmp. 170°, Mischprobe) aus, und auch der Abdampfrückstand der Essigester-Mutterlauge enthielt nichts anderes als diese Substanz. Wurde der Versuch aber mit den fraglichen prismatischen Krystallen vom Schmp. 209—210° durchgeführt, so krystallisierte aus der Essigester-Lösung „Äthylen“, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 221—223° schmolz und durch Mischprobe, sowie durch Überführung in die charakteristische Pikrinsäure-Verbindung<sup>23)</sup> identifiziert wurde. Beim Konzentrieren der Essigester-Mutterlauge ergab sich nochmals eine kleine Menge „Äthylen“, als Abdampfrückstand verblieb Phenyl-benzoylfluoren, das im Rohzustand bei ungefähr 160—165° und nach 1-maligem Umlösen aus Essigester bei 169—170° schmolz (Mischprobe).

d) Bringt man annähernd gleiche Mengen „Äthylen“ und „Äthylenoxyd“ in heißem Benzin (Siedegrenzen 120—180°) gemeinsam in Lösung, so erhält man beim Erkalten der Form nach durchaus einheitliche Prismen-Aggregate, die sich von den Krystallen des vermeintlichen neuen „Äthylen“-Isomeren nur durch ihre Farblosigkeit unterscheiden. Sie haben wie diese ein trübes, porzellan-artiges Aussehen, schmelzen ungefähr bei 209—210° und verhalten sich auch beim Erhitzen in Mischung mit „Äthylen“ oder „Äthylenoxyd“ genau so wie die fragliche Substanz.

	Schmp.	Mischprobe	
		mit „Äthylen“	mit „Äthylenoxyd“
Präparat 1 . . . . .	207 $\frac{1}{2}$ —208°	205 $\frac{1}{2}$ —208°	212 $\frac{1}{2}$ —215°
Präparat 2 . . . . .	209—210°	206—207°	215—218°

Ich glaube, daß nach den Ergebnissen dieser Versuche vorerst kein Grund besteht, die bewährte Annahme einer uniplanaren Lage der Ringe im Fluoren aufzugeben.

### Beschreibung der Versuche.

Reduktion von Fluorenon mit Zinkstaub und Eisessig.  
(Mitbearbeitet von E. Thomae.)

Auf 100 g Fluorenon haben wir angewandt: Eine Mischung von 600 ccm Eisessig mit 30 ccm Wasser und 130—140 g Zinkstaub, der portionenweise im Laufe von 2 Stdn. in die am Rückflußkühler siedende Lösung eingetragen

<sup>22)</sup> A. 463, 208, 213 [1928].

<sup>23)</sup> V. Kaufmann, B. 29, 76 [1896].

wurde<sup>24)</sup>. Aus der heiß filtrierten, farblosen Lösung wurde das Reduktionsprodukt durch Zugabe des  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumens Wasser ausgefällt. Beim Umkrystallisieren des vorher scharf getrockneten Produktes aus Benzol ging die Ausbeute (Fluorenalkohol) in einem Maße zurück, das in einem auffälligen Mißverhältnis zur Löslichkeit des Fluorenalkohols in kaltem Benzol stand. Diese Beobachtung hat den Anlaß zur näheren Untersuchung der Reaktion gegeben.

Durch Konzentrieren der Benzol-Mutterlauge läßt sich wohl noch eine zweite Krystallisation erzielen. Diese besteht aber nicht aus den charakteristischen hexagonalen Tafeln der Benzol-Verbindung des Fluorenalkohols, sondern aus feinen, seideglänzenden, die ganze Flüssigkeit filzig erfüllenden Nadeln, die sich bei längerem (mehrtägigem) Verweilen in der Mutterlauge in sich absetzende prismatische Krystalle umwandeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $150^{\circ}$ <sup>25)</sup>, also nur wenig tiefer als der Schmelzpunkt des Fluorenalkohols, was bei Nicht-beachtung der Krystallform um so mehr Anlaß zu einer Verwechslung mit Fluorenalkohol geben könnte, als die Substanz ebenso wie dieser durch konz. Schwefelsäure tief blau gefärbt wird. Jedoch nimmt dabei die Säure eine rötlich-gelbe Farbe an, was beim Fluorenalkohol nicht der Fall ist. Auch gibt die Substanz mit diesem eine unverkennbare Schmelzpunkts-Depression. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Benzol ist eine Erhöhung des Schmelzpunktes nicht zu erzielen, wohl aber steigt der Schmelzpunkt — schließlich bis auf  $190-192^{\circ}$  —, wenn man fraktioniert aus Alkohol von 70 Vol.-% krystallisiert, wobei Fluorenalkohol in der Mutterlauge verbleibt bzw. bei konzentriertem Arbeiten an zweiter Stelle auskrystallisiert. Es liegt demnach in der ursprünglichen, bei  $150^{\circ}$  schmelzenden Substanz eine Molekularverbindung vor, deren bei  $190-192^{\circ}$  schmelzende Komponente als das von M. Gomberg und W. E. Lachman<sup>26)</sup> vor einiger Zeit auf anderem Wege dargestellte Fluorenopinakon erkannt worden ist. Die aus 70-proz. Alkohol erhaltenen prismatischen Krystalle enthalten wohl Krystall-Lösungsmittel; denn sie verwittern allmählich beim Aufbewahren, rasch im Dampf-Trockenschrank. Aus Benzol krystallisiert das Pinakon in feinen, ebenfalls Verwitterung erleidenden Nadeln.

0.1351 g bei  $60-70^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Sbst.: 0.4272 g  $\text{CO}_2$ , 0.0623 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 86.15, H 5.01. Gef. C 86.24, H 5.16.

Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit rotgelber Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen mit alkohol. Alkali zerfällt sie in Fluorenon und Fluorenalkohol, wodurch sich erklärt, daß das Diacetat beim Verseifen mit alkohol. Kali an Stelle des Pinakons ebenfalls Fluorenon und Fluorenalkohol liefert<sup>27)</sup>. Das Diacetat erhält man aus dem Pinakon.

<sup>24)</sup> Hier und da sind wir auch so verfahren, daß wir den Zinkstaub in die mäßig warme Lösung portionenweise in ziemlich rascher Folge eingetragen haben, worauf 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wurde.

<sup>25)</sup> Die Nadeln schmelzen in luft-trocknem Zustand noch etwas tiefer, weisen aber nach Abgabe des Krystall-Benzols im Wasserbad-Trockenschrank ebenfalls den Schmp.  $150^{\circ}$  auf.

<sup>26)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 252 [1927]: s. dort auch über die Neigung des Pinakons zur Bildung von Molekularverbindungen.

<sup>27)</sup> H. Klinger und C. Lonnes, B. **29**, 2156 [1896].

indem man 1 g Substanz in 10 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid bei Zimmer-Temperatur löst und einen Tropfen konz. Schwefelsäure zusetzt. Alsbald beginnt dann das Diacetat auszukristallisieren. Das Rohprodukt enthält kleine Mengen eines Fremdkörpers (Diphenyl-phenanthron?), der den Zersetzungspunkt ziemlich stark erniedrigt; die Verunreinigung läßt sich durch 1-maliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 4 Vol.-Tln. Benzol und 3 Vol.-Tln. Alkohol entfernen. Beim Erhitzen der gereinigten Substanz im Schmelzröhrchen tritt zwischen 270° und 275° unter Gasentwicklung Zusammenschmelzen zu einer rotbraunen Flüssigkeit ein<sup>28)</sup>.

Konzentriert man die Benzol-Mutterlauge von der Molekularverbindung Fluorenopinakon-Fluorenalkohol noch stärker, so ist eine weitere Krystallisation unmittelbar nicht mehr zu erzielen, obwohl noch eine beträchtliche Menge Substanz in Lösung ist. Beim völligen Abdunsten des Benzols verbleibt ein gelber Sirup, der sich in der Hauptsache in Äther leicht löst. Dabei ergibt sich ein Rückstand an krystalliner Substanz, der nach dem Umkrystallisieren aus viel Eisessig scharf bei 228° schmilzt. Durch Mischprobe wurde er als Di-[fluorenyl-9]-äther identifiziert<sup>29)</sup>.

Den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung behandelten wir mit Wasserdampf: Es ging langsam ein allmählich erstarrendes Öl über. Durch Krystallisation aus wenig Alkohol von beigemengtem Fluorenalkohol befreit, schmolz die Substanz bei 70°. Eine Mischprobe mit 9-Acetoxy-fluoren ergab keine Schmelzpunkts-Depression.

Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde abermals in Äther aufgenommen. Aus der konz. Äther-Lösung schied sich beim Stehen in der Kälte wiederum etwas krystallinische, über 200° schmelzende, aber offensichtlich uneinheitliche Substanz ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und Abschlämmen der leichtesten Kryställchen konnte der Schmp. 256° erreicht werden. Eine Mischprobe entschied für das Vorliegen von Diphenyl-phenanthron.

Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung endlich war nunmehr leicht durch Benzol zum Krystallisieren zu bringen; er erwies sich als die bereits vorher erhaltene Verbindung von Fluorenopinakon mit Fluorenalkohol.

#### 9-Methoxy-fluoren.

9-Methoxy-fluoren kann analog der Äthylverbindung<sup>30)</sup> dargestellt werden: Man erhitzt 8 g 9-Chlor-fluoren und 6.8 g fein gepulvertes Silbernitrat mit Methylalkohol (200 ccm) am Rückflußkühler so lange auf dem Wasserbade, bis die über dem ausgeschiedenen Chlorsilber stehende Lösung vollkommen klar geworden ist (10–20 Min.); dann wird filtriert und ein Teil des Methylalkohols abdestilliert; den Rest versetzt man mit

<sup>28)</sup> H. Klinger und C. Lonnes (B. 29, 2156 [1896]) geben als Schmp. 270° an und bemerken dazu, daß der Schmelzpunkt durch die Art des Erhitzens sehr beeinflusst und durch geringe Beimengungen stark herabgedrückt werde.

<sup>29)</sup> Die Entstehung des Äthers ist überraschend; um sicher zu gehen, haben wir auch noch die Spaltung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (A. Kliegl, B. 43, 2491 [1910]) vorgenommen.

<sup>30)</sup> A. Kliegl, A. Wünsch und R. Weigele, B. 59, 640 [1926]. Das Mengenverhältnis Silbernitrat: Chlor-fluoren ist dort nicht richtig angegeben; es muß heißen: 3.4 g Silbernitrat auf 4 g Chlor-fluoren.



Wasser. Die zunächst ölige Fällung erstarrt beim Stehen in der Kälte krystallinisch. Zum Umkrystallisieren dient wenig niedrig siedender Petroläther. Nadeln, die bei  $43,5^{\circ}$  schmelzen und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

0.1245 g Sbst.: 0.3906 g  $\text{CO}_2$ , 0.0700 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. C 85.67, H 6.17. Gef. C 85.56, H 6.29.

## 205. Fritz Paneth und Wilhelm Hofeditz: Über die Darstellung von freiem Methyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. April 1929.)

Vor einiger Zeit wurde über eine Methode berichtet, gasförmige Metallhydride durch Glimmentladung in Wasserstoff darzustellen; hierbei hat es sich als notwendig erwiesen, dem Wasserstoff einen Kohlenwasserstoff, z. B. Methan, zuzusetzen. Im Fall des Antimons und Zinns konnte durch eine quantitative Analyse der gebildeten gasförmigen Metallverbindung bewiesen werden, daß auf diesem — sehr wenig durchsichtigen — Weg tatsächlich das Hydrid entsteht<sup>1)</sup>; beim Blei ist die entsprechende Analyse nicht gelungen. Um den Reaktions-Mechanismus aufzuklären, haben wir es für notwendig gehalten zu prüfen, ob nicht außer den Hydriden auch metallorganische Verbindungen sich bilden, und dies hat uns zu der Frage nach der Beständigkeit der Methylgruppe unter den von uns verwendeten Versuchs-Bedingungen geführt. Während wir über den Mechanismus bei der Entstehung der Hydride auch heute noch nichts Sicheres auszusagen vermögen — wir kommen am Ende dieser Arbeit nochmals kurz auf diesen Punkt zurück —, glauben wir, aus unseren Versuchen schließen zu können, daß es möglich ist, das einfachste organische Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff, Methyl, in freiem Zustand nachzuweisen. Da dieses Nebenergebnis unserer Arbeit genügendes Interesse bieten dürfte, wollen wir zunächst darüber berichten.

Historisch sei bemerkt, daß die Frage nach der Isolierbarkeit der Gruppe  $\text{CH}_3$  vor langer Zeit eine wichtige Rolle gespielt hat. Kolbe<sup>2)</sup> glaubte vor 80 Jahren, durch Elektrolyse von Natriumacetat freies Methyl erhalten und dadurch eine starke Stütze für die Radikal-Theorie beigebracht zu haben; wie Schorlemmer<sup>3)</sup> aber bewies, entstanden bei Kolbes Versuchen ebensowenig wie bei den früheren von Gay-Lussac über „freies Cyan“ oder von Bunsen über „freies Kakodyl“ die isolierten Radikale. In allen Fällen bilden sich sofort die „Radikal-Zwillinge“, statt des Methyls  $\text{CH}_3$ , also Äthan  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Immerhin spricht das Auftreten von Äthan dafür, daß als Zwischenprodukt tatsächlich freies Methyl entsteht; besonders seit es gelang, die Gruppe  $\text{CH}_3$  mit Hilfe von Jod als  $\text{CH}_3\text{J}$  abzufangen<sup>4)</sup>, wird trotz verschiedener entgegenstehender Behauptungen<sup>5)</sup> „von den meisten Chemikern die Anschauung vertreten“<sup>6)</sup>, daß auf dem Wege über das Acetoxy-Radikal<sup>7)</sup> sich auch das Radikal Methyl als Zwischenprodukt bildet.

<sup>1)</sup> F. Paneth, M. Matthies und E. Schmidt-Hebbel, B. **55**, 775 [1922].

<sup>2)</sup> H. Kolbe, A. **69**, 257, 279 [1849].    <sup>3)</sup> C. Schorlemmer, A. **132**, 234 [1864].

<sup>4)</sup> F. Kaufler und C. Herzog, B. **42**, 3858 [1909].

<sup>5)</sup> Fr. Fichter, Transact. Amer. electrochem. Soc. **45**, 131 [1924]; H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **8**, 792 [1925].

<sup>6)</sup> H. Wieland und F. Gottwalt Fischer, A. **446**, 49, 59 [1926].

<sup>7)</sup> A. Crum Brown und J. Walker, A. **261**, 107 [1891].