

## Bestimmung der Leitfähigkeit der Graphitsäure.

Zur Orientierung über die Größenordnung wurde eine bestens gepreßte Pastille Graphitsäure von 5.1 mm Durchmesser und 3.5 mm Länge zwischen zwei Kontaktplättchen gepreßt. Bei 5 Volt betrug die Stromstärke weniger als  $\frac{1}{10}$  mA. . . . . spez. Widerstand  $\rho > 3 \times 10^4 \Omega$ . Eine entsprechende 3.7 mm lange Pastille von Graphit ließ bei 0.143 Volt 1.79 Amp. durch. Spez. Widerstand:  $\rho = 0.044 \Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$ .

Hrn. Prof. Karl Herrmann möchten wir für die freundliche Überlassung der Röntgen-Apparatur auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

**190. A. Kliegl, F. Weng und G. Wiest:**  
**Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten? (III. Mitteil. 1)).**

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

(Eingegangen am 8. April 1930.)

Durch die Auffindung einer Anzahl isomerer Derivate des Indens, Anthracens und Fluorens, deren Existenz mit der hergebrachten Anschauung über diese kondensierten Ringsysteme (uniplanare Lage der Ringe) nicht vereinbar zu sein schien, sahen sich W. Schlenk und E. Bergmann<sup>2)</sup> zu der Annahme veranlaßt, daß in solchen Ringsystemen die Ringe im Raum miteinander Winkel bilden („Ringneigung“). Indes hat sich in allen Fällen, in denen bis jetzt eine Nachprüfung der Befunde von Schlenk und Bergmann vorgenommen worden ist<sup>3)</sup>, gezeigt, daß kein Grund besteht, die bisherige bewährte Vorstellung von der Lage der Ringe aufzugeben. Immerhin harren noch einige „überzählige“ Isomeriefälle der Fluoren-Reihe, die Schlenk und Bergmann zur Stützung ihrer Ansicht in einer zweiten Mitteilung<sup>4)</sup> bekannt gegeben haben, der Nachprüfung. Wir halten es in Anbetracht der theoretischen Bedeutung der Sache für erforderlich, daß hier restlos Klarheit geschaffen wird. Deshalb haben wir es unternommen, diese Fälle näher zu untersuchen. Wir berichten nachstehend über unsere Ergebnisse beim 9-Benzoyl-, 9-Benzal- und 9-Anisal-fluoren.

Nach Schlenk und Bergmann entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fluoren-lithium neben Di-[9-fluorenyl]-phenylcarbinol ein 9-Benzoyl-fluoren vom Schmp. 180°, während das schon bekannte, durch Kondensation von Benzoesäure-ester mit Fluoren mittels Alkalimetalls zuerst von A. Werner und G. Schöler<sup>5)</sup>, später nach verbessertem Verfahren von W. Wislicenus und A. Fehrl<sup>6)</sup> erhaltene 9-Benzoyl-fluoren (I) nach der übereinstimmenden Angabe der genannten Autoren

<sup>1)</sup> 1. und 2. Mitteilung: B. 59, 631 [1926]. 62, 1327 [1929].

<sup>2)</sup> A. 463, 125—227 [1928].

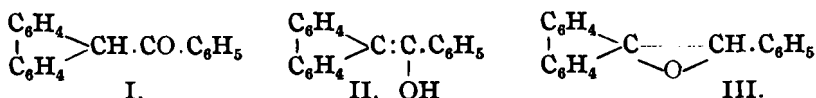
<sup>3)</sup> J. Meisenheimer u. W. Theilacker, A. 469, 26 [1929]. — H. Meerwein u. A. Migge, B. 62, 1046 [1929]. — A. Kliegl, B. 62, 1327 [1929]. — K. Ziegler u. F. Crößmann, B. 62, 1768 [1929]. — E. Haack, B. 62, 1771 [1929]. — R. Schmidt, B. Stein u. C. Bamberger, B. 62, 1890 [1929].

<sup>4)</sup> B. 62, 745 [1929].

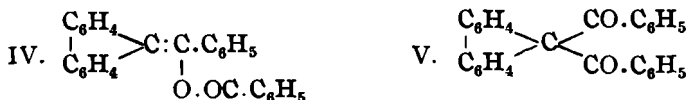
<sup>5)</sup> B. 39, 1287 [1906].

<sup>6)</sup> B. 48, 1320 [1915].

bei 138° schmilzt<sup>7)</sup>. Eine Keto-Enol-Isomerie kommt nicht in Frage; denn die Enolform des Benzoyl-fluorens, der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylen-vinylalkohol (II) ist bereits von K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth<sup>8)</sup> aus dem Wernerschen Benzoyl-fluoren hergestellt worden. Die Verbindung hat sich als sehr unbeständig erwiesen; innerhalb weniger Stunden wandelt sie sich — auch in festem Zustand — wieder in das Keton um, aus dem sie bereitet worden ist. Das Benzoyl-fluoren von Schlenk und Bergmann dagegen ist durchaus stabil. Man könnte also höchstens an eine Keton-Äthylenoxyd-Isomerie denken. Aber das Äthylenoxyd (? III) haben E. Bergmann und J. Hervey<sup>9)</sup>, allerdings „nur ein einzigesmal als Hauptprodukt“ aus 9-Chlor-fluoren, Benzaldehyd und alkohol. Kali erhalten. Identität mit dem Benzoyl-fluoren von Schlenk und Bergmann kommt nach dem Schmelzpunkt (131—132°) nicht in Betracht.



Da uns zunächst kein Lithiummetall zur Verfügung stand, haben wir Benzoylchlorid auf Fluoren-natrium, das wir wie früher<sup>10)</sup> durch Spaltung von 9-Methoxy-fluoren mit Natriumpulver bereiteten, einwirken lassen in der Hoffnung, daß dieses in der gleichen Weise mit Benzoylchlorid reagieren werde wie Fluoren-lithium. Das Umsetzungsprodukt bestand aber aus einem Gemenge von Fluoren mit einem schwerer löslichen Stoff vom Schmp. 189,5—190°. Aus der Analyse ergab sich die Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Dieselbe Substanz erhielten wir, als wir das Wernersche Benzoyl-fluoren in wäßrig-alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid schüttelten, desgleichen bei der Benzoylierung von Benzoyl-fluoren in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Pyridin. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fluoren-natrium war demnach offenbar primär das Benzoyl-fluoren vom Schmp. 138° entstanden, hatte sich aber mit noch nicht in Reaktion getretenem Fluoren-natrium oder mit dem vorhandenen Natriummethylat zur Natriumverbindung umgesetzt, die dann durch ein zweites Molekül Benzoylchlorid benzoyliert worden war. Damit erklärt sich auch die Entstehung von Fluoren, das entweder unmittelbar durch Umsetzung von Benzoyl-fluoren mit Fluoren-natrium oder mittelbar durch Einwirkung von Methylalkohol auf Fluoren-natrium gebildet worden sein muß. Ob die Benzoylierung des Benzoyl-fluorens am Sauerstoff oder am Kohlenstoff stattgefunden hatte (IV und V), war vorerst nicht zu ersehen.



Nach diesem Ergebnis war die Darstellung von Fluoren-lithium nicht zu umgehen. Seine Umsetzung mit Benzoylchlorid verlief ganz entsprechend der Beschreibung von Schlenk und Bergmann. Aber das neben Di-[9-fluorenyl]-phenyl-carbinol entstandene, von ihm durch fraktionierte

<sup>7)</sup> Die Präparate verschiedener Herkunft, die wir im Laufe dieser Arbeit in die Hand bekamen, schmolzen keinesfalls höher als 135—136°.

<sup>8)</sup> B. 54, 577 [1921].

<sup>9)</sup> B. 62, 902 [1929].

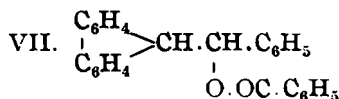
<sup>10)</sup> B. 62, 1329 [1929].

Krystallisation aus Methyl-äthyl-keton sorgfältig getrennte Umsetzungsprodukt vom Schmp. 180° wies ebenfalls nicht die Zusammensetzung eines Benzoyl-fluorens auf, sondern ergab bei der Analyse dieselben Werte wie unser eben besprochenes Benzoyl-Derivat des Benzoyl-fluorens. Wie bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit Fluoren-natrium, so reagiert auch hier beim Fluoren-lithium das primäre Umsetzungsprodukt mit Benzoylchlorid weiter; aber die Endprodukte, die man in beiden Fällen erhält, sind nicht identisch, sondern isomer.

Die Existenz von zwei 9-Benzoyl-fluorenen hat sich also nicht bestätigt. Dafür haben wir jetzt zwei isomere Benzoyl-Derivate des 9-Benzoyl-fluorens vorliegen. Um deren Isomerie zu erklären, bedarf es aber der Annahme einer „Ringneigung“ nicht. Die Isomerie kann, wie wir schon oben angedeutet haben, darauf beruhen, daß ein und dasselbe Benzoyl-fluoren — das primäre Reaktionsprodukt — im einen Falle am Sauerstoff, im anderen am Kohlenstoff benzyliert worden ist<sup>10a)</sup>.

Bei kurzem Erhitzen mit Eisessig, dem eine Kleinigkeit Wasser zugesetzt ist, spaltet sich das Isomere vom Schmp. 180° glatt in Benzoesäure und das Wernersche Benzoyl-fluoren. Im Zusammenhalt mit unserer Feststellung, daß das andere Isomere sich durch Benzylierung eben dieses Benzoyl-fluorens erhalten läßt, zeigt der Versuch, daß die Isomerie nicht auf eine Stereoisomerie des zugrunde liegenden Benzoyl-fluorens zurückgeführt werden darf. Die leichte Spaltbarkeit des Isomeren vom Schmp. 180° könnte dazu verführen, dieses für das *O*-Derivat (IV) anzusprechen. Jedoch muß hierbei daran erinnert werden, daß auch 9-Benzoyl-fluoren den Benzoyl-rest verhältnismäßig leicht abspaltet. Beim Erhitzen mit Alkalilauge zerfällt es in Fluoren und Benzoesäure<sup>11)</sup>. Benzoylreste haften demnach am 9-Kohlenstoffatom des Fluorens recht lose. Die beobachtete Spaltung des Isomeren vom Schmp. 180° wäre also auch mit der Formulierung der Verbindung als 9,9-Dibenzoyl-fluoren (V) wohl vereinbar.

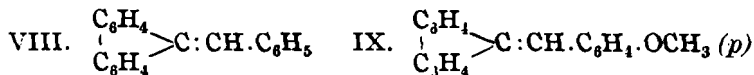
Die Entscheidung in der Konstitutionsfrage bringt das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen durch Platinmohr aktivierten Wasserstoff. Unter gleichen Versuchs-Bedingungen nimmt die u. a. aus Fluoren-natrium erhaltene Verbindung vom Schmp. 189,5—190° zwei Atome Wasserstoff auf; das aus Fluoren-lithium entstandene Isomere vom Schmp. 180° dagegen wird nicht angegriffen. Wir schließen daraus, daß erstere die *O*-Verbindung (Enol-ester IV), letzteres die *C*-Verbindung (Diketon V) ist. Dieser Schluß konnte durch eine Synthese des Hydrierungsproduktes bestätigt werden: Durch Hydrierung von 9-Benzoyl-fluoren mit Aluminium-amalgam in feuchtem Äther gewannen wir das 9-Fluorenyl-phenyl-carbinol (VI). Dieses lieferte bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin — hier kann nur eine Benzylierung am Sauerstoff in Betracht kommen — einen mit unserem Hydrierungsprodukt identischen Körper (VII).



<sup>10a)</sup> Nachtrag bei der Korrektur: Zu dem gleichen Ergebnis sind inzwischen auch P. Pfeiffer u. E. Lübke, B. 63, 752 [1930, April-Heft], gelangt.

<sup>11)</sup> W. Wislicenus u. A. Fehrle, B. 48, 1322 [1915].

Bei den 9-Benzal- und 9-Anisal-fluorenen handelt es sich offensichtlich um Analogie-Fälle. Man wird daher die in dem einen Falle erzielten Erkenntnisse auf den anderen übertragen dürfen. Wir wollen die schon länger bekannten, von J. Thiele und F. Henle<sup>12)</sup>, beschriebenen Verbindungen (Benzal-fluoren, VIII: Schmp. 76<sup>0</sup>; Anisal-fluoren, IX: Schmp. 128—129<sup>0</sup><sup>13)</sup>) als  $\alpha$ -Formen, die von Schlenk und Bergmann aufgefundenen Isomeren (Benzal-fluoren: Schmp. 153—154<sup>0</sup>, Anisal-fluoren: Schmp. 145<sup>0</sup>) als  $\beta$ -Formen bezeichnen.



Mit  $\beta$ -Anisal-fluoren haben wir Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt; wir sind dabei zu denselben Ergebnissen gelangt wie Schlenk und Bergmann. Wir haben überdies  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anisal-fluoren mit Ozon gespalten; als Spaltprodukte ergaben sich in beiden Fällen Fluorenon und Anisaldehyd. Es kann also gar kein Zweifel darüber bestehen, daß Isomere vorliegen; ihr gleichartiges Verhalten bei der Ozon-Spaltung zwingt uns, beide — vorläufig wenigstens — für Fluoren-9-Derivate anzusprechen. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß wir auch die stereochemische Deutung, die Schlenk und Bergmann für die Isomerie gaben, für zutreffend halten. Im Gegenteil: Nach unserer Meinung ist mit ihrer Auffassung eine Eigenschaft der  $\beta$ -Formen nicht in Einklang zu bringen, die sie selbst stark betonen: die tiefere Farbe. Selbstverständlich haben wir in Betracht gezogen, daß die intensive Farbe der  $\beta$ -Formen in anhaftenden färbenden Verunreinigungen ihren Grund haben könnte. Bei einigen in das Orange spielenden Präparaten von  $\beta$ -Anisal-fluoren haben wir auch das Vorhandensein einer farbvertiefenden Verunreinigung feststellen können. Schließlich sind wir aber doch zu der Überzeugung gelangt, daß es sich bei der tieferen Farbe der  $\beta$ -Formen im wesentlichen um Eigenfarbe handelt. Man wird also eine Deutung für die Isomerie suchen müssen, durch die der beträchtliche Farbunterschied der Isomeren erklärt wird. Daß wir mit diesem Gedankengange auf dem richtigen Wege sind, hat das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Hydrierung gezeigt.

Die Hydrierung der  $\alpha$ -Verbindungen ist schon von Thiele und Henle<sup>14)</sup> mittels Aluminium-amalgams in feuchtem Äther bewerkstelligt worden. Sie führt glatt zu 9-Benzyl- bzw. 9-Anisyl-fluoren. Unsere Versuche,  $\beta$ -Anisal-fluoren auf gleiche Art zu hydrieren, verliefen insofern ungünstig, als die Hydrierung ein Gemisch von Stoffen ergab, von denen einer durch große Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und hohen Schmelzpunkt (272—273<sup>0</sup>) ausgezeichnet war. Diese Eigenschaften ließen vermuten, daß hier, ähnlich wie bei der Pinakon-Bildung, zwei Moleküle zusammenreduziert worden waren. Ein solches Hydrierungsprodukt wäre unseren Zwecken wohl kaum dienlich gewesen. Da zudem die Versuche bezüglich der übrigen Stoffe nicht gleichmäßig ausfielen, so sahen wir uns mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des

<sup>12)</sup> A. 347, 296, 300 [1906].

<sup>13)</sup> Thiele u. Henle geben l. c. den Schmp. 128—129<sup>0</sup> an, nicht 138<sup>0</sup>, wie bei Schlenk u. Bergmann (B. 62, 747, 749, 750) zu lesen ist. Wir selbst fanden den Schmp. 130—131<sup>0</sup>.

<sup>14)</sup> A. 347, 298, 300 [1906].

Untersuchungsmaterials veranlaßt, sie abzubereiten. Bessere Erfolge haben wir mit der katalytischen Hydrierung unter Anwendung von Platinmohr als Katalysator erzielt: Diese leistet bei den  $\alpha$ -Verbindungen genau dasselbe, wie die Hydrierung mit Aluminium-amalgam: Unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen wird  $\alpha$ -Benzyl- bzw.  $\alpha$ -Anisyl-fluoren gebildet. Die  $\beta$ -Verbindungen dagegen addieren bei den gleichen Versuchs-Bedingungen vier Wasserstoffatome unter Bildung eines „Dihydro-benzyl-“ bzw. „Dihydro-anisyl-fluorens“. Dieses verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Hydrierung ist mit der Erklärung, die Schlenk und Bergmann für die Isomerie geben, unvereinbar.

Die Gewinnung der  $\beta$ -Isomeren nimmt leider recht viel Zeit in Anspruch, und die Ausbeuten sind sehr gering. Darin liegt der Grund dafür, daß die Untersuchung der  $\beta$ -Isomeren bis jetzt nicht wesentlich weiter vorgeschritten ist. Der Rest unseres Untersuchungsmaterials reichte gerade noch aus, um das „Dihydro-anisyl-fluoren“ zu entmethylieren. Die vorliegenden experimentellen Feststellungen sind zu spärlich, um daraus mit einiger Sicherheit auf die Konstitution der  $\beta$ -Verbindungen zu schließen. Wir möchten deshalb auch vorerst davon Abstand nehmen, unsere Maßnahmen darüber zu äußern.

Bei der Durchführung dieser Untersuchung hatten wir uns der Unterstützung durch die Württembergische Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften zu erfreuen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Benzoylverbindung des $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylen-vinylalkohols (IV).

1. Bildung aus Fluoren-natrium und Benzoylchlorid: In die ätherische Lösung von Fluoren-natrium, über deren Bereitung wir schon S. 1263 Angabe gemacht haben, ließen wir solange frisch destilliertes, mit trockenem Äther verdünntes Benzoylchlorid eintropfen, bis sich ihre Farbe nicht mehr änderte. Der krystallisierende Abdampfückstand der filtrierten ätherischen Lösung wurde zunächst mit wenig kaltem Alkohol behandelt (alkohol.Auszug 1), dann 2-mal mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht (Auszug 2 und 3) und schließlich aus Eisessig umkrystallisiert.

Prismatische Krystalle vom Schmp. 189.5—190°, die nur schwach gelbstichig sind, aber eine ausgesprochen gelbe Schmelze und auch gelbe Lösungen liefern. Sie sind in Äther, Alkohol, Benzin schwer löslich, während sie von Benzol verhältnismäßig leicht aufgenommen werden. Außer Eisessig haben wir zum Umkrystallisieren auch Essigester und Benzol-Petroläther-Mischung<sup>15)</sup> brauchbar gefunden. Da die aus Eisessig erhaltenen Krystalle Lösungsmittel einzuschließen schienen, haben wir uns für die Analyse eines aus Essigester krystallisierten Präparates bedient.

0.1419 g Sbst.: 0.4499 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.60, H 4.85. Gef. C 86.47, H 5.02.

<sup>15)</sup> Man versetzt die heiße Benzol-Lösung mit etwa dem gleichen Volumen warmen Petroläther (Sdp. 75—95°).

Aus dem alkoholischen Auszug 3 schied sich beim Erkalten eine geringe Menge der gleichen Substanz ab. Dagegen ergab der Auszug 2 eine reichlichere Krystallisation, die bei ca.  $110^{\circ}$  schmolz und im wesentlichen aus Fluoren bestand. Die Mutterlauge davon wurde mit dem Auszug 1 vereinigt und abgedampft. Bei Behandlung des Abdampfrückstandes mit Wasserdampf ging ebenfalls Fluoren (Mischprobe) über.

## 2. Darstellung durch Benzoylierung von 9-Benzoyl-fluoren.

a) Die wäßrig-alkalische Lösung von 9-Benzoyl-fluoren, die man im Laufe der Darstellung von 9-Benzoyl-fluoren nach der Vorschrift von W. Wislicenus und Fehrlé<sup>6)</sup>, ausgehend von 5 g Fluoren, erhält, wurde mit 10 ccm 2-n. Natronlauge versetzt und mit 2.6 g Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war; dann wurde das Gemisch ein zweites und schließlich noch ein drittes Mal mit den gleichen Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt. Die dabei eintretende Ausscheidung ließ sich trotz des anhaftenden Benzoessäure-äthylesters gut absaugen. Zur Reinigung wurde sie mit wenig Alkohol ausgekocht. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall 4.5 g. Der Schmp. lag nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $188-189^{\circ}$ . Eine Mischprobe mit dem aus Fluoren-natrium erhaltenen Produkt tat die Identität beider Stoffe dar.

b) Eine Lösung von 10.8 g 9-Benzoyl-fluoren in 80 ccm trockenem Benzol wurde nach dem Versetzen mit 6 g Benzoylchlorid und 6 g Pyridin 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Pyridin erfolgte. Nachdem dieses heiß abfiltriert worden war, wurde das Lösungsmittel aus dem Wasserbade, zuletzt unter Zuhilfenahme des Vakuums, abdestilliert. Den festen Rückstand kochten wir 2-mal mit je 30 ccm Alkohol aus und erhielten so 12.5 g Benzoylierungsprodukt, das bereits bei  $188-189^{\circ}$  schmolz. Aus den vereinigten alkoholischen Auszügen schieden sich 1.1 g Substanz ab, die sich als stark verunreinigtes Ausgangsmaterial erwiesen.

## Benzoylverbindung des 9-Fluorenyl-phenyl-carbinols (VII).

1. Durch Hydrieren der Benzoylverbindung des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylen-vinylalkohols: Die Hydrierung wurde mit Platinmohr (3 g Substanz, 0.2 g Katalysator) in Essigester-Lösung (circa 150 ccm) bei  $25^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck ausgeführt. Nach Aufnahme von 180 ccm Wasserstoff (= 1 Mol.) wurde der Versuch abgebrochen, da sich dann die Gasaufnahme außerordentlich verlangsamte<sup>16)</sup>. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Essigester-Lösung auf etwa 40 ccm konzentriert und zur Krystallisation gestellt. Wir erhielten so 2 g Hydrierungsprodukt und eine weitere Menge desselben Stoffes durch Abdampfen der Essigester-Mutterlauge. Die Gesamtausbeute betrug nach 1-maligem Umkrystallisieren der Substanz aus Eisessig 2.5 g.

Feine, weiße Nadeln, die in Äther und Alkohol sehr schwer löslich sind, verhältnismäßig leicht von Essigester, noch mehr von Benzol aufgenommen

<sup>16)</sup> Durch einen besonderen Versuch ist festgestellt worden, daß sich eine weitere Wasserstoff-Aufnahme von wesentlicher Bedeutung nur durch Zugabe von frischem Katalysator erzwingen läßt.

werden. Der Schmelzpunkt, den wir zunächst bei  $178^{\circ}$  fanden, ließ sich durch weiteres Umkrystallisieren des Präparates auf  $181^{\circ}$  erhöhen.

0.1364 g Sbst.: 0.4305 g  $\text{CO}_2$ , 0.0655 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 86.14, H 5.36. Gef. C 86.08, H 5.37.

2. Aus 9-Fluorenyl-phenyl-carbinol (VI): Um dieses zu gewinnen, haben wir 9-Benzoyl-fluoren in feuchtem Äther mit Aluminium-amalgam, das durch kurze Behandlung von Aluminiumgries mit ätherischer Sublimat-Lösung bereitet worden war, hydriert. Das Ende der Hydrierung erkennt man an der völligen Entfärbung der ursprünglich gelblichen Lösung. Leider entsteht neben dem gewünschten Carbinol ein amorphes Produkt, das nicht nur die Ausbeute sehr beeinträchtigt, sondern auch die Krystallisation des Äther-Abdampfrückstandes und die Reindarstellung des Carbinols erschwert<sup>17)</sup>. Unsere Versuche, die Abtrennung dieses amorphen Stoffes mittels Petroläthers, in dem er schwerer löslich ist als das Carbinol, zu bewirken, waren mühsam und nur teilweise von Erfolg. Ein besseres Ergebnis haben wir durch Krystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erzielt, wobei die amorphe Verunreinigung in der Mutterlauge verbleibt. Schmp.  $118.5-119^{\circ}$ .

0.1468 g Sbst.: 0.4753 g  $\text{CO}_2$ , 0.0783 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 88.19, H 5.93. Gef. C 88.30, H 5.97.

Zwecks Benzoylierung wurde eine Lösung von 0.54 g Carbinol in trockenem Benzol nach dem Versetzen mit 0.3 g Benzoylchlorid und 0.3 g Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen salzsauren Pyridins wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in siedendem Eisessig aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierten 0.35 g feine weiße Nadeln vom Schmp.  $178^{\circ}$  aus. Eine Mischprobe mit dem nach 1. erhaltenen Hydrierungsprodukt erwies die Identität mit diesem.

### 9.9-Dibenzoyl-fluoren (V).

Die Darstellung aus Fluoren-lithium erfolgte nach der Angabe von Schlenk und Bergmann<sup>18)</sup>.

0.1287 g Sbst.: 0.4079 g  $\text{CO}_2$ , 0.0595 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.598 mg Sbst.: 14.605 mg  $\text{CO}_2$ , 2.06 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2868 g Sbst. in 19.9 g Naphthalin:  $\Delta = 0.267^{\circ}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 86.60, H 4.85, Mol.-Gew. 374.

Gef. „ 86.44, 86.63, „ 5.17, 5.01, „ 372.

Spaltung in 9-Benzoyl-fluoren und Benzoesäure: Eine Lösung von 1 g Substanz in 20 ccm käuflichem Eisessig und 1 ccm Wasser wurde  $\frac{1}{4}$  Sde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Die hierdurch erzeugte weiße Fällung wurde abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen (0.7 g). Schmp. roh  $130-131^{\circ}$ , nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol  $135-136^{\circ}$ . Keine Depression des Schmelzpunktes bei der Mischprobe mit 9-Benzoyl-fluoren. Das mit dem Waschwasser vereinigte essigsäure Filtrat wurde sorgfältig ausgeäthert. Der krystallinische Abdampfrückstand des Äthers wog nach dem Trocknen über Natronkalk im Vakuum-Exsiccator 0.25 g; er bestand aus Benzoesäure (Mischprobe).

<sup>17)</sup> Das Darstellungs-Verfahren ist vielleicht verbesserungsfähig; wir konnten aber keine weiteren Versuche anstellen, weil unser Vorrat an 9-Benzoyl-fluoren erschöpft war.

<sup>18)</sup> B. 62, 748 [1929].

$\beta$ -Anisal-fluoren.

Trotz der Anwendung verschiedener Krystallisationsmittel (Petroläther vom Sdp. 75–95°, Propylalkohol, Essigester, Eisessig) konnten wir den von Schlenk und Bergmann angegebenen Schmelzpunkt (145°) nicht erreichen. Der höchste, von uns beobachtete Schmelzpunkt war 141°.

0.1404 g Sbst.: 0.4556 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.1418 g Sbst.: 0.4610 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O. — 0.1368 g Sbst. in 12.7 g Naphthalin:  $\Delta = 0.260^\circ$ .

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 88.69, H 5.68, Mol.-Gew. 284.  
Gef. „ 88.50, 88.66, „ 5.93, 5.86, „ 286.

Spaltung durch Ozon: Nachdem in die Chloroform-Lösung von 2.6 g Substanz etwa das Doppelte der berechneten Menge Ozon eingeleitet worden war, schüttelten wir sie mit Wasser durch und destillierten das Chloroform, ohne die wäßrige Schicht abgetrennt zu haben, auf dem Wasserbade ab. Dann wurde Wasserdampf eingeleitet. Die ersten Anteile des Wasserdampf-Destillates blieben ölig; das später Übergehende erstarrte (Fluorenon, Mischprobe). Das Öl nahmen wir in Äther auf und schüttelten die ätherische Lösung mehrmals mit kleinen Mengen 10-proz. Natriumbisulfit-Lösung gründlich aus. Beim Erwärmen der vereinigten Bisulfit-Auszüge mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schieden sich 0.73 g Anisalphenylhydrazin (Mischprobe) ab. Der Abdampfrückstand der restlichen, mit Soda gewaschenen ätherischen Lösung bestand aus Fluorenon. Ingesamt haben wir davon 1.05 g erhalten. Aus dem mit dem Soda-Auszug vereinigten Rückstand von der Wasserdampf-Destillation konnten 0.24 g Anissäure (Mischprobe) isoliert werden.

## „Dihydro-benzyl-“ und „Dihydro-anisyl-fluoren“.

Die Hydrierung von  $\beta$ -Benzal- und  $\beta$ -Anisal-fluoren (je 1 g Substanz) wurde mit Platinmohr (0.1 g) in Essigester-Lösung bei Zimmer-Temperatur und gewöhnlichem Druck bewerkstelligt. Aufgenommen wurden 2 Mol. Wasserstoff. Der Abdampfrückstand der filtrierten, vollkommen farblosen Lösung betrug je 0.9 g und war einheitlich. Zum Umkrystallisieren bedienten wir uns in beiden Fällen eines Gemisches von 1 Vol.-Tl. Aceton und 2 Vol.-Tln. Methylalkohol. Da es ziemlich leicht löst, darf nur wenig davon angewandt werden; auch empfiehlt es sich, vor dem Absaugen in Kältemischung oder zum mindesten mit Eiswasser abzukühlen.

„Dihydro-benzyl-fluoren“, Schmp. 71°: 0.1401 g Sbst.: 0.4770 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.97, H 7.03. Gef. C 92.86, H 7.14.

„Dihydro-anisyl-fluoren“, Schmp. 61.5–62°: 0.1357 g Sbst.: 0.4342 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 87.45, H 7.00. Gef. C 87.26, H 7.09.

Die Entmethylierung des „Dihydro-anisyl-fluorens“ wurde durch 2-stdg. Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure (auf 1 g Substanz 50 g einer Mischung von 6 Gew.-Tln. Eisessig und 1 Gew.-Tl. Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.49) am Rückflußkühler bewirkt. Man gießt das Reaktionsgemisch in die 4-fache Menge Wasser und äthert aus. Der Abdampfrückstand der mit Soda gewaschenen, mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung wird mit etwas Pentan durchgearbeitet, bis er krystallinisch geworden ist. Die Reinigung erfolgt durch Umlösen in Pentan, indem man das



Rohprodukt im Soxhlet-Apparat damit behandelt, bis alles aus der Extraktionshülse herausgelöst ist. Schon während der Extraktion beginnt sich im Extraktionskolben das „Dihydro-*p*-oxybenzyl-fluoren“ in zu Büscheln vereinigten, weißen Nadeln auszuscheiden, während etwa vorhandenes unverändertes Ausgangsmaterial in der Mutterlauge verbleibt. „Dihydro-*p*-oxybenzyl-fluoren“ schmilzt bei 101.5–102° und hat den Charakter eines Phenols; es löst sich in heißer verd. Natronlauge klar auf.

0.1425 g Sbst.: 0.4584 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1400 g Sbst.: 0.4490 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 87.55, H 6.62. Gef. C 87.73, 87.47, H 6.70, 6.66.

### 191. A. Hantzsch: Über die Konstitution und die Reaktionen der isomeren Diazohydrate.

(Eingegangen am 28. März 1930.)

In einer Reihe gleichzeitig erschienener Veröffentlichungen wollen die Hrn. Angeli, Zvi Jolles und Bigiavi<sup>1)</sup> die von ersterem schon früher für die normalen Diazohydrate vorgeschlagene Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:NH trotz meiner inzwischen erhobenen Einwände<sup>2)</sup> aufrecht erhalten und durch die gleichzeitig publizierten thermischen Untersuchungen von W. Swietoslowski<sup>3)</sup> gestützt finden. Letzterer behauptet sogar in dieser seiner „Aufklärung der Stereochemie der Diazoverbindungen“, daß diese Isomerie überhaupt nicht als eine auf das asymmetrische Stickstoffatom begründete Stereoisomerie, sondern durch die Anwendung der Deformations-Theorie auf das Stickstoffatom zu erklären sei. Zu welchen widerspruchsvollen Konsequenzen diese Auffassungen führen, sei zunächst nur an zwei Beispielen dargetan.

Die normalen Diazohydrate würden, obgleich sie noch leichter als die im festen Zustande isolierbaren normalen Diazosulfonate und Diazocyanide spontan unter Abspaltung des Diazostickstoffs zerfallen, dennoch nach Angelis Formel Ar.NO:NH gar keine Diazoverbindungen, sondern Imino-nitroverbindungen sein; und andererseits sollen sie nach Swietoslowski sogar stabiler sein, als die Isohydrate, obgleich sie in wäßrigen Lösungen unter denselben Bedingungen spontan in Stickstoff und Phenole zerfallen, unter denen die Isohydrate vollständig intakt bleiben.

Da die genannten Autoren meine bisherigen kurzen Erwiderungen teils nicht genügend beachtet, teils mißverstanden haben, muß ich in folgendem ausführlicher nachweisen, daß meine Theorie der Diazoverbindungen durch die Versuche und die Schlußfolgerungen der oben genannten Autoren in keinem Punkte erschüttert wird.

Vor allem ist eine inkonsequente und irreführende Auffassung und Formulierung Angelis zu berichtigen, auf Grund deren er seine neue Formel aufgestellt hat. Das von ihm durch Oxydation des Azobenzol-carbonsäureamids, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.CO.NH<sub>2</sub>, erhaltene Azoxy-amid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:N.CO.NH<sub>2</sub> liefert bei der Verseifung über die spontan zerfallende Säure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NO:N.COOH „eine Flüssigkeit, die die Reaktion des normalen Diazotats

<sup>1)</sup> B. 62, 1924—1928; 2099—2100; 2101—2102 [1929].    <sup>2)</sup> B. 62, 1235 [1929].

<sup>3)</sup> Bull. Acad. Polon. Sciences 1924, 359; B. 62, 2034—2040 [1929].