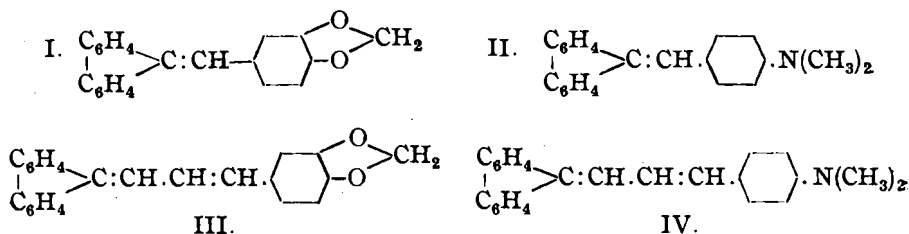


397. Ernst Bergmann: Zur Kenntnis „überzähliger“ Isomere, III. Mitteil.¹⁾: Über die Kondensation von Fluoren mit Piperonal und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd.

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

(Eingegangen am 15. September 1930.)

R. de Fazi²⁾ hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, daß bei der alkalischen Kondensation von Fluoren mit Piperonal und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd neben dem erwarteten 3,4-Methylenedioxy- und 4-Dimethylamino-benzal-fluoren (I und II) tiefer farbige Verbindungen entstehen, die von de Fazi auf Grund seiner analytischen Daten als Isomere von I und II angesehen wurden, ohne daß eine Erklärung dieser — klassisch nicht verständlichen — Isomerie-Fälle gegeben worden wäre. Vor kurzem³⁾ konnte ich nun zeigen, daß auch bei der Kondensation von Benzaldehyd, Anisaldehyd und α -Naphthaldehyd mit Fluoren neben den formelmäßig zu erwartenden Fulvenen (vom Typus I und II) tiefer farbige Nebenprodukte isoliert werden können, die sich als ihre Vinylen-Homologe erwiesen. Beispielsweise entstand neben Benzal-fluoren Cinnamyliden-fluoren. Diese Feststellung legte die Vermutung nahe, daß auch die tiefer farbigen Nebenprodukte von de Fazi keine Isomeren, sondern Vinylen-Homologe von I und II seien, nämlich 3,4-Methylenedioxy- und 4-Dimethylamino-cinnamyliden-fluoren (III und IV). Ich habe die letztgenannten Verbindungen durch Kondensation von 3,4-Methylenedioxy- und 4-Dimethylamino-zimtaldehyd mit Fluoren synthetisiert und in der Tat ihre Identität mit den fraglichen Substanzen des italienischen Autors nachweisen können.



Beschreibung der Versuche.

Fluoren und 3,4-Methylenedioxy-zimtaldehyd: III.

0.8 g Fluoren wurden in einer Auflösung von 0.25 g Natrium in 11.5 ccm Alkohol aufgelöst. Dann wurde bei etwa 50° 1 g 3,4-Methylenedioxy-zimtaldehyd⁴⁾ in 4 ccm Alkohol zugegeben. Bei 24-stdg. Stehen schied sich

¹⁾ I. und II. Mitteil.: B. 63, 1173, 1176 [1930].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 51, I 328; C. 1921, III 1422.

³⁾ B. 63, 1617 [1930]; vergl. ferner die ganz analoge Bildung von 1,4-Di-biphenylen-1,3-butadien aus Fluoren und alkohol. Kaliumäthylat bei Gegenwart von Sauerstoff: Pummerer u. Dorfmueller, B. 46, 2386 [1913]; Wislicenus, B. 48, 617 [1915].

⁴⁾ Darstellung nach Lohaus, Journ. prakt. Chem. [2] 119, 235, u. zw. 252 [1928]. Das durch Destillation erhaltene rohe Produkt wurde nach dem Erstarren aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 86°.

ein Krystallbrei aus, der abgesaugt (0.8 g) und nacheinander aus Amylalkohol und Eisessig umkrystallisiert wurde. Gelbe, zugespitzte Prismen vom Schmp. 196—197°. Durch Mischprobe erwies sich dieses Produkt als identisch mit dem Nebenprodukt von de Fazi, für das der zu niedrige Schmp. 183—184° angegeben ist. Dieser läßt sich aber durch Umkrystallisieren auf den angegebenen Wert erhöhen.

0.1244 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0537 g H₂O.
C₂₃H₁₆O₂. Ber. C 85.2, H 4.9. Gef. C 84.6, H 4.8.

Fluoren und *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd: IV.

0.6 g Natrium wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und 2 g Fluoren, sowie eine Auflösung von 2 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd⁵⁾ in 10 ccm Alkohol bei 50° zugesetzt. Es begann nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Kondensationsproduktes in öliger Form, die aber durch Berühren mit einem Glasstab sofort zur Krystallisation gebracht wurde; die weitere Ausscheidung führte dann direkt zu einem krystallinen Produkt. Nach 24-stdg. Stehen wurde abgesaugt und nacheinander aus Propylalkohol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. In der Aufsicht violettrote, in der Durchsicht rotgelbe, unregelmäßig gezackte, breite Nadeln vom Schmp. 169—170°.

0.0722 g Sbst.: 0.2351 g CO₂, 0.0428 g H₂O.
C₂₄H₂₁N. Ber. C 89.2, H 6.5. Gef. C 88.8, H 6.6.

Das beschriebene Fulven erwies sich als identisch mit dem Nebenprodukt der Kondensation von Fluoren und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd die in Anlehnung an die Vorschrift von de Fazi folgendermaßen durchgeführt wurde: Das Reaktionsgemisch aus 4 g Natrium in 230 g Alkohol, 16.6 g Fluoren und 15 g Dimethylamino-benzaldehyd wurde nach 14-tägigem Stehen in die flüssige und feste Phase durch Absaugen zerlegt. Letztere wurde nacheinander aus Alkohol und (2-mal) aus Benzin umkrystallisiert und bildete dann schöne, breite Prismen-Aggregate vom Schmp. 136—137° (de Fazi: 135—136°).

0.1726 g Sbst.: 0.5625 g CO₂, 0.1042 g H₂O.
C₂₂H₁₉N. Ber. C 88.9, H 6.4. Gef. C 88.9, H 6.8.

Bei kurzem Stehen schied sich aus der Roh-Mutterlauge ein Krystallisiertes von roten Drusen aus, die aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Violett reflektierende Nadeln vom Schmp. 169—170°. Identifizierung durch Mischprobe als *p*-Dimethylamino-cinnamyliden-fluoren (IV).

⁵⁾ Darstellung nach König, Schramek u. Rösch, B. 61, 2074, u. zw. 2078 [1928].