

in heißer 80-proz. Essigsäure in Lösung. Beim Erkalten krystallisieren 105 g α -Phenylzimtsäure aus, die mit der 10-fachen Menge Methanol und mit Chlorwasserstoffgas in der Siedehitze (6 Stdn.) sich glatt verestern lassen. Aus Methylalkohol zu Drusen vereinigte Nadeln, Schmp. 75°.

25 g Ester in 100 ccm Chloroform werden zu einer angewärmten Lösung von 5,1 ccm Brom in 50 ccm Chloroform zufließen gelassen. Beim Stehen über Nacht scheidet sich eine Substanz (2,8 g) in blitzenden Krystallen aus, die aus Toluol prismatische, bei 246° unt. Zers. und Braunfärbung schmelzende Stäbe bildet. In ihnen liegt ein Diastereomeres des von Müller beschriebenen Dibromids vor. Daß das Brom nicht etwa im Kern substituierend gewirkt hat, ergibt sich aus der Beobachtung, daß eine warme amyalkoholische Lösung der Substanz auf Zusatz von alkohol. Kalilauge momentan Kaliumbromid ausscheidet.

$C_{16}H_{14}O_2Br_2$. Ber. C 48,2, H 3,5. Gef. C 48,8, 48,8, H 3,7, 3,7.

Beim Eindunsten der chloroformischen Mutterlauge hinterbleibt ein etwas schmieriger Rückstand, der mit Petroläther angerieben und abgesaugt wird. Ausbeute: 26 g. Dem Schmelzpunkt 110° nach stellt er das schon bekannte Dibromid des α -Phenylzimtsäure-methylesters dar. Wird die gelbe Lösung von 30 g dieser Substanz in Alkohol mit 3 g Natronlauge in Alkohol versetzt, so entfärbt sie sich. Über Nacht krystallisiert aus der sauren Flüssigkeit Natriumbromid aus. Nach dem Filtrieren und Eindunsten erhält man ein festes Produkt, das aus Petroläther oder Methylalkohol umkrystallisiert werden kann und nach dem Schmp. (77°), der Mischprobe, der Krystallform (Nadeln) und der Analyse α -Phenylzimtsäure-methylester ist.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80,7, H 5,9. Gef. C 80,5, H 6,3.

9. Ernst Bergmann, Hellmut Hoffmann und Dietrich Winter: Beobachtungen auf dem Gebiet des Fluorens.

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

I. Für Dipolmessungen beabsichtigten wir einige symmetrisch disubstituierte Dibiphenylenäthene (I) herzustellen. Von Schmidt und Wegner¹⁾ war bereits die 2,2'-Dibrom-Verbindung (R = Br) dargestellt worden; doch kam sie wegen ihrer schwierigen Zugänglichkeit für unsere Zwecke nicht in Betracht. Wir haben die 2,2'-Dinitro-Verbindung eingehender studiert: Aus 2-Nitrofluorenon entsteht unter bestimmten Bedingungen sehr glatt das 2-Nitrofluorenonchlorid (II, R = NO₂), das sich allerdings mit den üblichen Mitteln (Kupferbronze in siedendem Xylol²⁾, Natriumjodid in siedendem Aceton³⁾) nicht zum gesuchten 2,2'-Dinitrodibiphenylenäthen (I, R = NO₂) enthalogenieren ließ. Eine sehr eigenartige Reaktion führte uns leicht zum Ziel: Wir hatten gelegentlich festgestellt, daß die Einwirkung von Thioessigsäure auf Fluorenonchlorid nicht wie beim Benzophenonchlorid⁴⁾ zum entsprechenden Thioketon, sondern zum 9,9'-Dichlor-dibiphenylenäthan (III, R = H) führt. Als wir diese reduzierende Wirkung

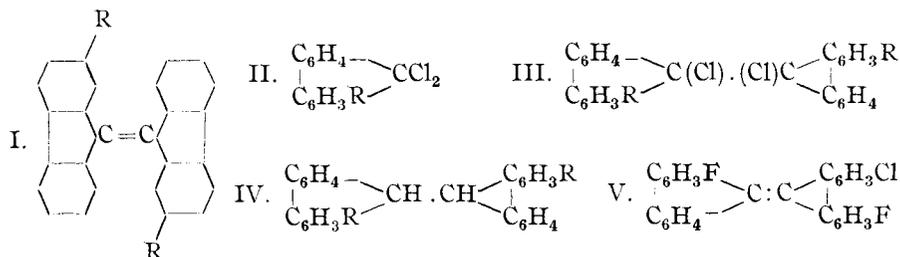
¹⁾ A. 387, 147 [1912]. ²⁾ Darstellung des Dibiphenylenäthens nach Schmidt u. Wagner, B. 43, 1796 [1910].

³⁾ Darstellung des Tetraphenyläthylens nach Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

⁴⁾ Schönberg, Schütz u. Nickel, B. 61, 1375 [1928].

der Thio-essigsäure auch beim 2-Nitro-fluorenonchlorid erproben wollten, erhielten wir sofort das gewünschte Äthylen (I, R = NO₂)⁵⁾.

Noch weitergehend reduzierend erwies sich die Thio-essigsäure beim 2-Chlor- bzw. 2-Fluor-fluorenonchlorid (II, R = Cl bzw. F). Hier führte nämlich die Reaktion über die Äthen-Stufe hinaus zum 2.2'-Dichlor- bzw. 2.2'-Difluor-dibiphenylenäthan (IV, R = Cl bzw. F)⁶⁾.



Die Darstellung des 2-Chlor-fluorenonchlorids erfolgte nach Sieglitz⁷⁾ durch energische Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 2-Nitro-fluorenon, während die Fluorverbindung aus 2-Fluor-fluorenon, dieses in der üblichen Weise aus 2-Amino-fluorenon aufgebaut wurde.

Wir haben bei den letztgenannten beiden Ketochloriden auch die ältere Methode der Enthalogenerung mit Kupferbronze versucht. Beim 2-Chlor-fluorenonchlorid (II, R = Cl) führte sie jedoch ausschließlich zum 2.2'.9.9'-Tetrachlor-dibiphenylenäthan (III, R = Cl), und auch im Falle des 2-Fluor-fluorenonchlorids bildete die Verbindung III (R = F) das hauptsächliche Produkt; ein weiterer Halogen-Entzug gelang bisher nicht. Aus 2-Fluor-fluorenonchlorid wurde außerdem noch eine rubinrote Verbindung C₂₆H₁₃ClF₂ erhalten, die sicher — wenigstens bis auf den Ort des Chlors sicher — Formel V besitzt⁸⁾. Die Vermutung liegt nahe, daß dieses Chlor-2.2'-difluor-dibiphenylenäthan (III, R = F) durch eine intramolekulare Chlorierungs-Reaktion entstanden ist, so wie die „Brom-Substitution“ des Tetraphenyl-äthylens⁹⁾ über die Zwischenstufe eines Additionsproduktes verläuft^{9a)}. Nimmt man an, daß diese Chlorierung durch intermediär frei werdendes Chlor erfolgt, so sollte nach den Untersuchungen von Bergmann und Christiani^{9a)} das Kohlenstoffatom 7 die Haftstelle des Chlors in der fraglichen Verbindung sein (Formel V). Verläuft dagegen die intramolekulare

⁵⁾ Es ist vor einiger Zeit auch von Korczynski, Karlowski u. Kierzek (Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 65, u. zw. 67, 72 [1927]) hergestellt worden, und zwar aus dem entsprechenden Äthan durch Kochen mit Nitro-benzol.

⁶⁾ Das Schicksal der Thio-essigsäure bei diesen eigenartigen Umsetzungen haben wir nicht aufgeklärt.

⁷⁾ Sieglitz u. Schatzkes, B. **54**, 2072 [1921].

⁸⁾ In minimalen Mengen entstand bei diesen Versuchen noch eine dritte, in leuchtend roten Nadeln kristallisierende, chlorfreie Substanz vom Schmp. 227°, in der sehr wahrscheinlich das gesuchte 2.2'-Difluor-dibiphenylenäthan (I, R = F) vorlag.

⁹⁾ Biltz, A. **296**, 231 [1897]; Bauer, B. **37**, 3317 [1904]; Norris, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 709 [1916].

^{9a)} Schöpfle u. Ryan, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3687, u. zw. 3691 [1932]; vergl. auch Bergmann u. Christiani, B. **63**, 2559 [1930].

Chlorierung nach dem Schema einer chinoliden Umwandlung¹⁰⁾, so kann die fragliche Verbindung ein 2.2'-Difluor-6-chlor- oder 2.2'-Difluor-3-chlor-dibiphenylenäthan sein.

II. Abgesehen vom Dipolmoment (s. unten), besitzen solche Äthene, wie wir sie synthetisiert bzw. zu synthetisieren versucht haben, auch rein chemisch Interesse, nämlich in bezug auf ihren Bindungszustand, dessen Eigenart sich in der intensiven Farbe der Verbindungen ausspricht.

Fluoren-Derivate sind häufig sehr viel tiefer farbig als die konstitutionell entsprechenden Abkömmlinge des Diphenyl-methans, und zwar stets dann, wenn in der 9-Stellung des Fluoren-Systems eine Doppelbindung angegriffen, wenn also ein gekreuzt-konjugiertes System vorliegt. So ist das Fluoren gelb, das Dibiphenylen-äthen rot, das Dibiphenylen-allen¹¹⁾ orangefarben, das Dibiphenylen-butadien¹²⁾ violettbraun (s. unten), das Fluoren-ketazin¹³⁾ stahlviolett, während die entsprechenden Diphenyl-methan-Derivate (Benzophenon, Tetraphenyl-äthylen, Tetraphenyl-allen¹⁴⁾, Tetraphenyl-butadien¹⁵⁾ und Benzophenon-ketazin¹⁶⁾) sämtlich farblos sind.

Wir haben das gemischte Azin des Benzophenons und des Fluorenon (VI), einen kaliumbichromat-farbenen Körper, hergestellt. Es ist bemerkenswert, daß sich die genannte Substanz zwar glatt aus Benzophenon-hydrazon und Fluoren darstellend läßt, daß sich aber bei der umgekehrten Synthese aus Fluoren-hydrazon und Benzophenon fast ausschließlich Benzophenon-ketazin und Fluoren-ketazin bilden, eine Tatsache, die wohl nur so erklärt werden kann, daß das Fluoren-hydrazon sehr wenig reaktionsfähig ist¹⁷⁾ und daher die — bekannte¹⁸⁾ — Disproportionierung zum Ketazin und Hydrazin schneller eintritt als die Kondensation; das gebildete Hydrazin liefert dann mit dem vorhandenen Benzophenon das Ketazin.

Unter den arylierten Olefinverbindungen ist vom farbtheoretischen Standpunkt besonders interessant das Tetraphenyl-butatrien (VII)¹⁹⁾, das eine orangefarbene Verbindung darstellt, obwohl nach den üblichen Anschauungen für Farbigekeit kaum ein Grund vorliegt. Viel verständlicher ist die dunkelrote Farbe des Dibiphenylen-butatriens (VIII), denn hier liegt eine Konjugation zweier gekreuzt-konjugierter Systeme vor, die allerdings durch eine doppelte, statt — wie sonst — durch eine einfache Bindung vermittelt wird. Wir gewannen die Verbindung aus dem Dibiphenylen-butindiol (IX), das aus Acetylen-bis-magnesiumbromid und Fluoren

¹⁰⁾ vergl. Schöpfler u. Ryan, l. c., sowie Schöpfler u. Trepp, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4059 [1932]; dort auch weitere Literatur. Über chinolide Formulierung analoger Halogenverbindungen und die daraus zu ziehenden Folgerungen vergl. Burawoy, B. **64**, 1645 [1931], **65**, 1068 [1932], und Cobler, Dissertat., Berlin, Universität (1932).

¹¹⁾ Staudinger, B. **39**, 3067 [1906].

¹²⁾ Pummerer u. Dorfmueller, B. **46**, 2386 [1913]; Wislicenus, B. **48**, 617 [1915]; R. Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 116 [1928].

¹³⁾ Wieland u. Roseau, A. **381**, 231 [1911]; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 130 [1912].

¹⁴⁾ Vorländer u. Siebert, B. **39**, 1024 [1906].

¹⁵⁾ Valeur, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 683 [1903].

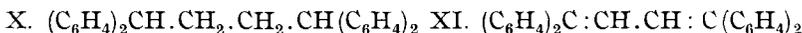
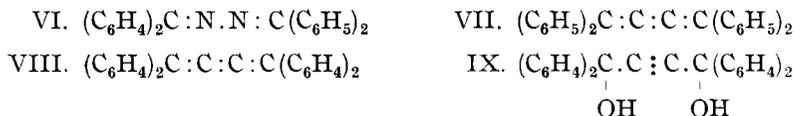
¹⁶⁾ Curtius u. Rauterberg, Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 192 [1891].

¹⁷⁾ Man könnte als Analogon zu dieser Tatsache etwa die Reaktions-Trägheit des Carbonyls gewisser Fulven-ketone gegen Phosphorpentachlorid anführen; vergl. die voranstehende Arbeit, Anm. 3.

¹⁸⁾ vergl. Schlenk u. Bergmann, Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie Bd. I, S. 250 und 591 (Leipzig-Wien, 1932).

¹⁹⁾ Brand, B. **54**, 1987 [1921]; Salkind u. Kruglow, B. **61**, 2306 [1928].

zugänglich ist²⁰⁾, durch Behandlung mit Jod und Jodwasserstoffsäure²¹⁾. Die Konstitution des erhaltenen, auch durch seinen hohen Schmelzpunkt (oberhalb 300⁰) ausgezeichneten prächtigen Kohlenwasserstoffs ergab sich aus der Reduktion zum 1.4-Dibiphenylen-butan (X), das mit dem nach Wislicenus und Mocker²²⁾ dargestellten Produkt identisch war.



Bezüglich des Dibiphenylen-butadiens (XI) sei bemerkt: Die schon von Kuhn und Winterstein¹²⁾ hervorgehobene Sonderstellung (Farbe, Schmelzpunkt und Löslichkeits-Verhältnisse) verschwindet bei den Substitutionsprodukten. Das 2.7.2'.7'-Tetrabrom-dibiphenylen-butadien, das bei der Autoxydation von 2.7-Dibrom-fluoren im alkalischen Medium entsteht²³⁾, ist rot, nicht braunviolett; und daß es sehr hoch schmilzt, kann deswegen nicht wundernehmen, weil auch das 2.7.2'.7'-Tetrabrom-dibiphenylen-äthen erst bei 364⁰ schmilzt²⁴⁾.

III. Von Bergmann und Engel²⁵⁾ ist die Annahme ausgesprochen worden, daß die Farbe solcher Verbindungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, dadurch bedingt ist, daß die Äthylen-Bindungen ganz oder teilweise in Diradikal-Form vorliegen. Eine Konsequenz dieser Annahme ist es, daß von solchen Verbindungen im allgemeinen Paare von geometrischen Isomeren nicht existieren sollen oder wenigstens nicht stabil sein dürfen. Die Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, haben diese Folgerung bestätigt: Denn weder vom 2.5-Dinitro-fluorenon-oxim, noch vom 2-Nitro-fluorenon-oxim haben wir isomere Formen isolieren können. Letzterenfalls waren zwar nach Literatur-Angaben²⁶⁾ in saurer und in alkalischer Kondensation etwas verschieden schmelzende Produkte erhalten worden, und Huntress und Cliff²⁷⁾ vermuteten, daß hier *syn-anti*-Isomere vorliegen — aber eine sorgfältige Nachprüfung ergab, daß unter allen Reaktions-Bedingungen stets nur ein und dasselbe 2-Nitro-fluorenon-oxim entsteht. Auch unsere Erfahrungen in der Reihe des Dibiphenylen-äthens sprechen für die oben skizzierte Auffassung; ist es doch

²⁰⁾ Für das Tetraphenyl-butindiol haben das Wieland u. Kloß (A. **470** 201 [1929]) gezeigt.

²¹⁾ Nach dieser Methode hat Salkind (l. c.) das Tetraphenyl-butatrien (VII) dargestellt. ²²⁾ B. **46** 2786 [1913]; vergl. Wislicenus, B. **48**, 623 [1915].

²³⁾ Sieglitz, B. **53**, 2249 [1920]. Die Vermutung des einen von uns, daß der fragliche Körper auf Grund seiner Farbe als Tetrabrom-dibiphenylenäthen anzusprechen ist (B. **62**, 749 Anm. 9 [1929]), ist auf Grund des vorliegenden analytischen Materials als irrig zu bezeichnen. ²⁴⁾ Schmidt u. Wagner, A. **387**, 157 [1912].

²⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **8**, 111, u. zw. 136 [1930]; vergl. Wittig u. Wiemer, A. **483**, 144 [1930]; Kuhn u. Winterstein, B. **65**, 646 [1932]; Burawoy, B. **63**, 3155 [1930]; Bergmann u. Christiani, B. **63**, 2566 [1930].

²⁶⁾ Moore u. Huntress, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2622 [1927]; Langecker, Journ. prakt. Chem. [2] **132**, 145 [1931]. Die amerikanischen Forscher haben ihrer Verbindung auf Grund der Beckmannschen Umlagerung zu 2-Nitro-phenanthridon die *syn*-Nitro-Struktur zugeschrieben. ²⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 826 [1932].

bisher in keinem einzigen Falle gelungen, geometrisch isomere Paare von Verbindungen des Typus I zu isolieren. Die sich aufdrängende Frage, welche Konfiguration die eine bekannte Form hat (ob *cis*-, *trans*-²⁸⁾ oder eine andere Struktur), soll durch Dipolmessungen an geeigneten Verbindungen entschieden werden.

Beschreibung der Versuche.

Gemischtes Ketazin des Fluorenon und Benzophenons (VI). 2 g Benzophenon-hydrazon²⁹⁾ und 1.8 g Fluorenon, 6 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt, lieferten eine rötlichgelbe Schmiere, deren Aceton-Lösung bei kurzem Stehen prächtige orangerote Drusen abschied. Aus Propylalkohol schiefwinklige, prismatische Platten von der Farbe des Kaliumbichromats. Schmp. 115—116°.

0.1726 g Sbst.: 0.5519 g CO₂, 0.0784 g H₂O.

C₂₆H₁₈N₂. Ber. C 87.1, H 5.0. Gef. C 87.2, H 5.1.

1.9 g Fluorenon-hydrazon³⁰⁾ gaben mit 1.8 g Benzophenon unter denselben Bedingungen eine braune, von blauen Krystallen durchsetzte Schmiere, die mit wenig Aceton angerieben wurde. Nach 1-stdg. Stehen wurde mit Alkohol verdünnt, abgesaugt und mit Propylalkohol ausgekocht. Dabei blieb Fluorenon-ketazin ungelöst — es wurde nach dem Umkrystallisieren aus Xylol durch Mischprobe identifiziert —, während beim Erkalten aus dem propylalkoholischen Extrakt, neben etwas Fluorenon-ketazin, sich die langen Spieße des Benzophenon-azins ausschieden, die nach dem Auslesen durch Schmp. (163°) und Mischprobe identifiziert wurden. Die acetonisch-alkoholische Mutterlauge schied bei längerem Stehen einige Kryställchen des oben beschriebenen gemischten Ketazins aus.

Dibiphenylen-butatrien (VIII)³¹⁾.

1.4-Dibiphenylen-butin-(2)-diol-(1.4) (IX): In eine Äthyl-magnesiumbromid-Lösung aus 4.8 g Magnesium und 20 ccm Bromäthyl wurde 24 Stdn. ein Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Acetylen eingeleitet, sodann eine benzolische Lösung von 20 g Fluorenon zugesetzt und 2 Stdn. gekocht. Beim Zersetzen mit Eis und Salmiak schied sich das Reaktionsprodukt krystallin aus (Ausbeute: 6 g); es wurde getrocknet, mit etwas (25 ccm) Benzol ausgekocht und 2-mal aus Toluol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 238°.

0.1231 g Sbst.: 0.3927 g CO₂, 0.0539 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₂. Ber. C 87.0, H 4.7. Gef. C 87.0, H 4.9.

Dibiphenylen-butatrien (VIII): 2 g des vorstehend beschriebenen Diols wurden fein gepulvert und mit einem Gemisch von 12 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* = 1.96), 4 ccm Wasser und 1.2 g Jod 3 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Man goß in Wasser, saugte ab und wusch mit warmem Alkohol nach. Aus Anisol tiefrote, blitzende Krystalle, die bis 300° nicht geschmolzen waren. Ausbeute quantitativ.

0.1003 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₂₈H₁₈. Ber. C 95.5, H 4.5. Gef. C 95.6, H 4.5.

²⁸⁾ wie sie in Formel I angenommen ist.

²⁹⁾ Curtius u. Rauterberg, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 194 [1891].

³⁰⁾ Darstellung nach Wieland u. Rosee u¹²⁾. Beim Umkrystallisieren aus Propylalkohol muß man rechtzeitig absaugen, da sich auf den prachtvollen Nadeln des Hydrazons vom Schmp. 155—156° am Schluß der Operation immer etwas Fluorenon-ketazin abscheidet. ³¹⁾ Mitbearbeitet von S. Fujise

1.4-Dibiphenylen-butan (X): 0.3 g Trien wurden in 35 ccm siedendem Amylalkohol mit 3 g Natrium in der üblichen Weise reduziert. Nach dem Eingießen in Essigsäure schied sich das Reaktionsprodukt ab. Aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 218—219⁰. Mischprobe²²⁾.

2.2'.7.7'-Tetrabrom-dibiphenylen-butadien.

Die Darstellung erfolgt am besten nach folgender Modifikation der Sieglitzschen²³⁾ Methode: Durch eine in schwachem Sieden gehaltene Suspension von 4 g feingepulvertem 2.7-Dibrom-fluoren³²⁾ in einer Äthylat-Lösung aus 0.8 g Natrium und 40 ccm absol. Alkohol wird 6 Stdn. ein Strom gut getrockneter Luft durchgeleitet. Dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von Dibrom-fluoren und Dibrom-fluorenon mit Eisessig 2-mal ausgekocht. Unlöslich blieben 2 g rote, oft kreuzweis vereinigte Stäbchen, die zur Analyse aus Benzoesäure-ester oder Nitro-benzol umkrystallisiert wurden. Schmp. ungefähr 420⁰.

0.0917 g Sbst.: 0.1027 g AgBr. — C₂₈H₁₄Br₄. Ber. Br 47.7. Gef. Br 47.7.

Außer der Analyse, spricht für das Vorliegen eines Butadiens die Tatsache, daß das Alkoholat an der Reaktion mitbeteiligt ist — es reagiert als Glyoxal. Derrn wenn man nur die Hälfte der oben verwendeten Menge (2 Mol.) Natrium einsetzt, ist auch nach 3-tägiger Einwirkung von Luft-Sauerstoff noch keine nennenswerte Rotfärbung eingetreten.

2.5-Dinitro-fluorenon-oxim.

Ein inniges Gemisch von 3 g 2.5-Dinitro-fluorenon³³⁾ und 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat wurde in 150 ccm absol. Alkohol 15 Stdn. gekocht. Es schieden sich 2.25 g Reaktionsprodukt beim Erkalten ab. Sie wurden abgesaugt und mehrfach aus Amylalkohol umkrystallisiert. Verfärbte, schwach gelbe Nadeln, die bei 268⁰ unter Rotfärbung und lebhafter Verpuffung schmolzen.

C₁₃H₇O₅N₃. Ber. C 54.7, H 2.4. Gef. C 54.7, H 2.5.

Beim Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge und Behandeln des Rückstands mit warmem Wasser wurde noch 1 g Substanz gewonnen, das beim Umkrystallisieren aus Propylalkohol eine geringe Menge 2.7-Dinitro-fluorenon-oxim vom Schmp. 286—287⁰ (Verpuffung) hinterließ, wie durch Analyse und Mischprobe erwiesen wurde. Offensichtlich enthält das nach Courtot³³⁾ dargestellte 2.5-Dinitro-fluorenon doch noch geringe Mengen der isomeren 2.7-Verbindung.

C₁₃H₇O₅N₃. Ber. C 54.7, H 2.4. Gef. C 54.7, H 2.6.

2-Nitro-fluorenon-oxim.

a) Die Darstellung nach Moore und Huntress¹⁶⁾ lieferte eine klare Reaktionslösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Aus Propylalkohol zu halbkugelligen Drusen vereinigte Nadeln, die bei 258⁰ gelbgrün schmelzen. — b) Derselbe Versuch wurde unter Zusatz von 5 g Bariumcarbonat ausgeführt, das erhaltene Reaktionsprodukt abgesaugt und mit verd. Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen. Aus Propylalkohol wurden die oben beschriebenen Krystalle erhalten. Schmp. und Mischprobe 258⁰.

²²⁾ Darstellung nach Sieglitz, B. 53, 1236 [1920].

³³⁾ Darstellung nach Courtot, Ann. Chim. Phys. [10] 14, 83 [1930].

2.2'-Dinitro-dibiphenylen-äthen (I, R = NO₂).

2-Nitro-fluorenonchlorid (II, R = NO₂): 8 g 2-Nitro-fluorenon³⁴) werden mit 32 g Phosphorpentachlorid innig gemengt und in einem mit absteigendem Kühler versehenen Rundkölbchen in ein auf 150° vorgewärmtes Ölbad gebracht; im Laufe einer halben Stunde wird die Temperatur auf 160° gesteigert. Man gießt auf Eis, verreibt gründlich, saugt ab (11 g), trocknet und kristallisiert aus Benzol und aus Eisessig um. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 175—176°. Ausbeute: 5.5 g.

4.691 mg Sbst.: 9.595 mg CO₂, 1.090 mg H₂O. — 3.141 mg Sbst.: 0.128 ccm N (23.5°, 757 mm). — 3.609 mg Sbst.: 0.917 mg Cl.

C₁₃H₇O₂NCl₂. Ber. C 55.7, H 2.5, N 5.0, Cl 25.4. Gef. C 55.8, H 2.6, N 4.7, Cl 25.4.

12 g 2-Nitro-fluorenonchlorid werden in 50 ccm Xylol mit 12 ccm (= ca. 10 Mol) Thio-essigsäure 12 Stdn. gekocht. Das sich ausscheidende braunrote Produkt wird nach dem Erkalten abgesaugt und aus Nitro-benzol umkristallisiert. Prächtig rote, einheitliche Nadeln, die bei 310° noch nicht schmelzen. Ausbeute: 4.5 g. Weitere 0.5 g erhält man durch Eindampfen des Xylols im Vakuum, Anreiben der dunkelroten Schmiere mit Aceton und Umkristallisieren des festen Anteils aus Xylol.

C₂₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 74.6, H 3.3, N 6.7. Gef. C 74.1, H 3.5, N 6.9.

Versuche mit 2-Chlor-fluorenonchlorid (II, R = Cl).

1. Einwirkung von Thio-essigsäure: 2 g 2.9.9-Trichlor-fluoren (II, R = Cl)⁷) wurden in 35 ccm Xylol mit 4 ccm Thio-essigsäure 2 Tage gekocht. Die beim Erkalten sich abscheidenden Nadeln wurden aus Xylol umkristallisiert. Prismen vom Schmp. 274—275°. Der Analyse nach lag das 2.2'-Dichlor-dibiphenylen-äthan (IV, R = Cl) vor.

4.570 mg Sbst.: 13.060 mg CO₂, 1.650 mg H₂O.

C₂₆H₁₆Cl₂. Ber. C 78.0, H 4.0. Gef. C 77.9, H 4.0.

b) Einwirkung von Kupferbronze: 1 g Chlor-fluorenonchlorid wird mit 4 g Naturkupfer C in 50 ccm Benzol 6 Stdn. gekocht. Nach dem Filtrieren und Abdunsten erhält man rötlich angefärbte Krystalle, die nach mehrfachem Umlösen aus Benzol oder Amylalkohol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 223—225° darstellen. Es liegt das 2.2'.9.9'-Tetrachlor-dibiphenylen-äthan (III, R = Cl) vor.

0.0984 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0264 g H₂O.

C₂₆H₁₄Cl₄. Ber. C 66.7, H 3.0. Gef. C 66.4, H 3.0.

Versuche mit 2-Fluor-fluorenonchlorid (II, R = F).

2-Fluor-fluorenon: 70 g Amino-fluorenon³⁴) werden in 1.5 l *n*-Salzsäure gelöst. Man kühlt schnell auf etwa 50° ab und diazotiert mit 23 g Natriumnitrit. Aus der klaren (nötigenfalls filtrierten) Lösung fällt man mit Borfluorwasserstoffsäure³⁵) das Diazoniumborfluorid in leuchtend gelben Blättchen aus, die abgesaugt, mit borfluorwasserstoff-haltigem Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Der Zers.-Pkt. liegt je nach der Art des Erhitzens zwischen 160° und 170°. Das Diazoniumborfluorid wird in Portionen von 10 g in einem mit absteigendem Kühler

³⁴) Darstellung nach O. Diels, B. **34**, 1764 [1901].

³⁵) Methode von Balz u. Schiemann, B. **60**, 1186 [1927].

versehenen KÖlbchen langsam in einem Ölbad erhitzt. Bei einer Bad-Temperatur von 180° findet rasche Zersetzung statt. Nach 15 Min. gießt man den noch heißen Kolben-Inhalt in einen Porzellanmörser, zerreibt das Harz, reibt mit etwas Alkohol an, saugt ab und nimmt mit Äther auf. Die Lösung wird mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet und abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₁₀ 185° , Schmp. 117° . Man kristallisiert aus Methylalkohol oder Petroläther um. Ausbeute 50% d. Th.

0.1055 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0346 g H₂O.

C₁₃H₇OF. Ber. C 78.8, H 3.5. Gef. C 78.8, H 3.7.

2-Fluor-fluorenon-oxim: 0.9 g Keton und 0.3 g Hydroxylamin-Chlorhydrat wurden in 50 ccm Alkohol 12 Stdn. gekocht. Dann wurde abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 204° .

C₁₈H₈ONF. Ber. C 73.2, H 3.8. Gef. C 73.0, H 3.9.

2-Fluor-fluorenonchlorid (II, R = F): Eine innige Mischung von 10 g 2-Fluor-fluorenon und 20 g Phosphorpentachlorid wurde in ein Ölbad gebracht, das auf 160° vorgewärmt war (absteigender Kühler), und 20 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde erkalten gelassen, mit Eis durchgearbeitet, getrocknet und aus Petroläther umgelöst. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 107° .

0.1090 g Sbst.: 0.2452 g CO₂, 0.0291 g H₂O.

C₁₃H₇FCl₂. Ber. C 61.7, H 3.0. Gef. C 61.4, H 3.0.

a) Einwirkung von Thio-essigsäure: 3 g Chlorid und 4 ccm Thio-essigsäure wurden in 50 ccm Xylol 36 Stdn. gekocht. Das Xylol hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen dunklen Rückstand, der mit einem Gemisch von Aceton und Alkohol angerieben wurde. Das so erhaltene Produkt wurde noch durch Umkristallisieren aus Propylalkohol und Amylalkohol von einer Spur roter Nadelchen befreit — die identisch sein dürften mit den im unten beschriebenen Versuch erhaltenen und vielleicht 2.2'-Difluor-dibiphenylen-äthen (I, R = F) waren — und bildete lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 241° .

0.1044 g Sbst.: 0.3258 g CO₂, 0.0422 g H₂O.

C₂₆H₁₆F₂. Ber. C 85.2, H 4.4. Gef. C 85.1, H 4.5.

Es lag also das 2.2'-Difluor-dibiphenylen-äthan vor (IV, R = F).

b) Einwirkung von Kupferbronze: 10 g Chlorid und 20 g Naturkupfer C wurden in 200 ccm Benzol 8 Stdn. gekocht. Aus der stark eingengten Benzol-Lösung schied sich beim Stehen eine Krystallmasse ab, die aus Amylalkohol im Dewar-Gefäß umgelöst wurde. Das Krystallisat konnte durch mechanisches Auslesen in drei Produkte zerlegt werden, die nochmals aus Amylalkohol umkristallisiert wurden: 1) lange, rote Nadeln vom Schmp. 227° , allerdings in einer zur näheren Untersuchung nicht ausreichenden Menge; 2) 2.2'-Difluor-chlor-dibiphenylen-äthen (V), rubinrote Prismen vom Schmp. 214° .

C₂₆H₁₃F₂Cl. Ber. C 78.4, H 3.3, Cl 9.0. Gef. C 77.8, H 3.6, Cl 9.4.

3) Gelbe Prismen vom Schmp. 248° , die der Analyse nach 2.2'-Difluor-9.9'-dichlor-dibiphenylen-äthan (III, R = F) waren.

C₂₆H₁₄F₂Cl₂. Ber. C 71.7, H 3.2, Cl 16.3. Gef. C 70.9, H 3.4, Cl 16.9.

Wir haben in diesem Zusammenhang auch das 2-Fluor-fluorenon hergestellt, und zwar ebenfalls über das Diazoniumborfluorid des 2-Amino-fluorens: 19 g 2-Amino-fluorens³⁴⁾ wurden in 750 ccm 2-n. Salzsäure heiß gelöst und nach schnellem Abkühlen

auf 50° mit 6 g Natriumnitrit diazotiert. Aus der klaren Lösung fällt auf Zusatz von 100 ccm Borfluorwasserstoffsäure das Diazoniumborfluorid in feinen, gelbbraunen Nadeln vom Zers.-Pkt. 145—150° aus. Ausbeute: 22 g. Die Zersetzung wurde durchgeführt, indem man langsam auf 150° erhitze und nach dem Abklingen der lebhaften Reaktion noch 20 Min. bei dieser Temperatur hielt. Die Reinigung des Produktes erfolgte, wie oben für das 2-Fluor-fluorenon angegeben. Nach der Vakuum-Destillation wurde noch aus Alkohol umkrystallisiert. Schimmernde Blättchen vom Schmp. 100° und typischem Fluoren-Geruch.

C₁₃H₉F. Ber. C 84.8, H 5.0. Gef. C 84.4, H 5.0.

10. Ernst Bergmann und T. Ukai: Phenyl-styryl-methyl-natrium.

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

Während von den Äthern tertiärer aryl-haltiger Carbinole fast alle möglichen Typen auf ihre Spaltbarkeit durch Alkalimetall in ätherischem Medium geprüft worden sind¹⁾, weiß man von den Äthern disubstituierter Carbinole bisher nur, daß die Diaryl-carbinol-äther spaltbar sind²⁾. Um diese Lücke auszufüllen und den Kreis unserer Kenntnisse zu erweitern, haben wir den Phenyl-styryl-carbinol-methyläther (I) untersucht, dessen Carbinol-Kohlenstoffatom einen Phenyl- und einen substituierten Vinyl-Rest trägt³⁾. Wie nach der valenz-chemischen Ähnlichkeit zwischen Phenyl und Vinyl⁴⁾ zu erwarten, läßt sich der genannte Äther, der aus dem entsprechenden Carbinol mit schwacher methylalkoholischer Schwefelsäure leicht zugänglich ist, mittels Natriummetalls glatt spalten und liefert das kirschrote, in Äther mäßig lösliche Phenyl-styryl-methyl-natrium (II).

Wir haben eine Reihe von Umsetzungen mit dieser neuen alkali-organischen Verbindung ausgeführt und berichten darüber im folgenden.

- I. C₆H₅.CH:CH.CH(OCH₃).C₆H₅
- II. C₆H₅.CH:CH.CH(Na).C₆H₅
- III. C₆H₅.CH:CH.C.H(C₆H₅).C(OH)(C₆H₅)₂
- IV. C₆H₅.CH:CH.C(C₆H₅):C(C₆H₅)₂
- V. (C₆H₅)₂C:C(C₆H₅).CHO

¹⁾ Triaryl-carbinol-äther: Ziegler u. Thielmann, B. **56**, 1740 [1923]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 277 [1928]. Diaryl-vinyl-carbinol-äther: Ziegler u. Thielmann, l. c.; Ziegler, A. **434**, 53 [1923]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 238, 258 [1928], **479**, 85 ff. [1930]. Diaryl-alkyl-carbinol-äther: Ziegler u. Schnell, A. **437**, 240 [1924]; Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 259 ff. [1928], **479**, 84 ff. [1930]; Ziegler, Colonius u. Schäfer, A. **473**, 51 [1928]. Aryl-dialkyl-carbinol-äther: Ziegler u. Schnell, A. **437**, 238 [1924]; Ziegler u. Mitarbeiter, A. **473**, 18 [1929].

²⁾ Ziegler u. Thielmann, l. c.; Schlenk u. Bergmann, A. **464**, 18 [1928].

³⁾ Der Methyläther des Phenyl-[[β, β-diphenyl-vinyl]-carbinols, (C₆H₅)₂C:CH.CH(OCH₃).C₆H₅, muß aus der Betrachtung ausscheiden, weil durch Spaltung mit Alkalimetall die konstitutionell andersartige Verbindung (C₆H₅)₂C(Na).CH:CH.C₆H₅ entsteht (Schlenk u. Bergmann, A. **479**, 78, 58 [1930]; vergl. dagegen Ziegler u. Mitarbeiter, l. c.

⁴⁾ vergl. z. B. die Analogie zwischen Triaryl-methyl und Tetraaryl-allyl-Radikalen oder zwischen Aryl- und Vinylhalogeniden.