

In der üblichen Rose-Tiegel-Anordnung wird das tönerner Gaseinleitungs-Rohr durch das Schwefelungs-Rohr R aus Pyrexglas ersetzt (vergl. die Figur). Läßt man dieses Rohr aus Quarz anfertigen, so kann es mit dem Tiegeldeckel vereinigt werden (Figur b). In den kugelig erweiterten Teil K wird etwa 0.5 g grob gepulverter Stangen-Schwefel eingefüllt. Das Rohr wird bei E durch einen übergeschobenen Schlauch mit dem Gasentwickler verbunden; das Kohlendioxyd wird im Kippischen Apparat entwickelt, durch eine Waschflasche mit Methylalkohol und ein dichtes Wattefilter geleitet; der Strom soll ziemlich lebhaft sein.

Man erhitzt nun, wie es in der Figur angedeutet ist, den unteren Teil des Tiegels mit schräger Gebläseflamme zu heller Glut; in dem Maße, wie dabei der obere Teil sich allmählich erwärmt, schmilzt der Schwefel und kommt schließlich ins Sieden. Man kann diesen Vorgang durch Fächeln des oberen Tiegelteiles mit einem Bunsen-Brenner etwas beschleunigen; meist ist es nicht nötig, und wenn der Schwefel erst stark verdampft und außen am Tiegel abbrennt, heizt er dadurch selbst das Verdampfungsgefäß. Wenn der Schwefel restlos verdampft ist, was sehr leicht daran erkannt wird, daß K wieder farblos erscheint, löscht man die Flamme und läßt den Tiegel so weit erkalten, daß man ihn anfassen kann; dann stellt man ihn in den Exsiccator, läßt völlig erkalten und wägt.

Das ganze Schwefeln dauert 2–3 Min. Gefälltes Kupfersulfid kann mit schwefelwasserstoff-haltiger Essigsäure oder Schwefelsäure ausgewaschen und naß verascht werden. Das entstehende Kupfer(I)-sulfid ist stets tiefblauschwarz und grobkristallin. — Das Verfahren wurde in der früher angegebenen Weise durch Schwefeln von reinstem Kupferoxyd und aus Kupfersulfat gefälltem Kupfersulfid geprüft; die Ergebnisse waren vorzüglich:

Belegzahlen.

Angew. CuO...	78.0	120.4	162.1	193.5	228.4	333.0 mg
Ber. Cu ₂ S	78.0	120.4	162.2	193.6	228.5	333.1 „
Gef. Cu ₂ S	77.9	120.5	162.3	193.4	228.6	333.3 „
Angew. CuSO ₄ + 5H ₂ O	251.9	400.3	449.8 mg			
Ber. Cu ₂ S	80.3	127.6	143.4 „			
Gef. Cu ₂ S	80.6	127.8	143.8 „			

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

241. Ernst Bergmann:

Zur Stereochemie aromatischer Ringsysteme (III. Mitteil.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 20. Mai 1930.)

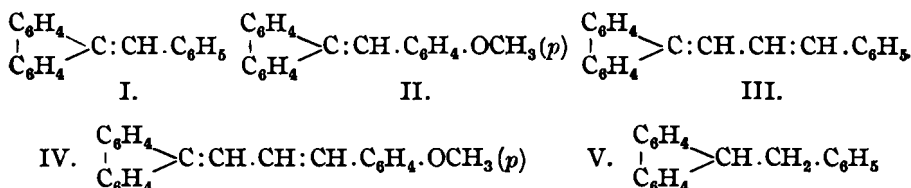
I.

Unter den im Laufe der letzten zwei Jahre mitgeteilten Beobachtungen, aus denen auf einen nicht-ebenen Bau des Fluoren-Systems geschlossen wurde, nehmen eine besondere Stellung die Fälle ein, zu deren Deutung die Hypothese herangezogen wurde, daß das Fluoren-System zwei verschiedene stabile räumliche Konfigurationen einnehmen könne. Beispielsweise ist beobachtet worden, daß bei der Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd unter der Einwirkung von alkohol.

¹⁾ II. Mitteil.: B. 62, 745 [1929].

Natriumäthylat neben dem schon von Thiele und Henle²⁾ beobachteten farblosen 9-Benzal-fluoren (I) bzw. fast farblosen 9-Anisal-fluoren (II) je eine zweite gelbe Verbindung entsteht, die auf Grund der Analysen, der Molekulargewichts-Bestimmungen und des oxydativen Abbaus³⁾ zu Fluorenon und Benzoesäure bzw. Anissäure als Isomeres von I bzw. II angesehen wurde. Von Kliegl, Weng und Wiest⁴⁾ sind diese Angaben bestätigt und dahin ergänzt worden, daß auch der Ozon-Abbau des „β-Anisal-fluorens“ das Vorliegen eines Isomerie-Falls wahrscheinlich macht.

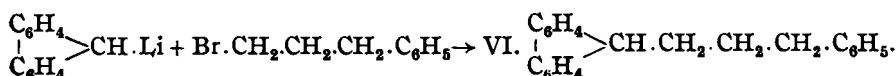
Die genannten Autoren sind jedoch demselben Irrtum wie Schlenk und Bergmann¹⁾ zum Opfer gefallen. Die isomeren „β-Verbindungen“ sind in Wahrheit keine Isomeren, sondern Vinylen-Homologe des Benzal- bzw. Anisal-fluorens, d. h. es liegt in ihnen 9-Cinnamyliden-fluoren (III) bzw. 9-[p-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren (IV) vor, wie im folgenden gezeigt werden soll. Eine Entscheidung durch



Analyse und Molekulargewichts-Bestimmungen ist wegen der geringen Unterschiede in den berechneten Werten für I und III bzw. II und IV kaum möglich, Oxydation zerreißt das Molekül verständlicherweise nicht zu Fluorenon und den Zimtsäuren, sondern gleich weiter zu den entsprechenden Benzoesäuren.

a) Die tiefere Farbe der beiden β-Verbindungen läßt darauf schließen, daß die Zahl der in Konjugation stehenden Doppelbindungen des Fulven-Systems größer ist⁵⁾ als in den Verbindungen I und II. Es konnte gezeigt werden, daß die tiefere Farbe nicht etwa durch festhaftende Verunreinigungen⁶⁾ bedingt ist, sondern den reinen Präparaten zukommt.

b) Katalytische Reduktion von Benzal-fluoren führt unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen zum 9-Benzyl-fluoren (V) vom Schmp. 131–132°, während die β-Verbindung ein Produkt vom Schmp. 75–76° liefert. Letzterenfalls werden jedoch, wie auch Kliegl, Weng und Wiest mitteilen, vier Wasserstoffatome aufgenommen, was das Vorliegen zweier reduzierbarer Doppelbindungen beweist. Das erhaltene Produkt vom Schmp. 75–76° erwies sich nun als 9-[γ-Phenyl-propyl]-fluoren (VI), das ich aus Fluoren-lithium und γ-Phenyl-propylbromid aufbauen konnte:



²⁾ A. 347, 296 [1906].

³⁾ Über diesen ist seinerzeit nicht berichtet worden.

⁴⁾ B. 63, 1262 [1930].

⁵⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* 12, 899 [1929].

⁶⁾ Über die Fähigkeit festhaftender Verunreinigungen vergl. z. B. E. Bergmann, *B. 63*, 1037, u. zw. 1042 [1930].

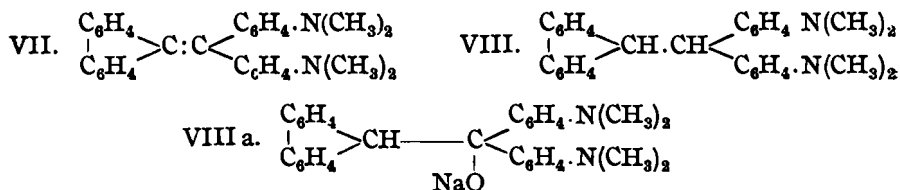
c) Formel III und IV für die β -Verbindungen wurden schließlich durch Synthese bewiesen. Cinnamyliden-fluoren (III) wurde nach Thiele und Henle²⁾ aus Fluoren und Zimtaldehyd, das bisher unbekannte [ν -Methoxycinnamyliden]-fluoren (IV) analog aus Fluoren und *p*-Methoxy-zimtaldehyd aufgebaut. Die Mischprobe erwies die Identität.

Die Bildung der Verbindungen III und IV ist zweifellos überraschend. Sie erklärt sich so, daß unter der katalytischen Wirkung des alkalischen Kondensationsmittels während der langen Dauer des Versuchs (es sind 14 Tage vorgeschrieben) etwas Alkohol dehydriert wird zu Acetaldehyd. Letzterer kondensiert sich mit Benzaldehyd bzw. Anisaldehyd zu Zimtaldehyd bzw. *p*-Methoxy-zimtaldehyd, worauf Kuppelung dieser Produkte mit noch unverbrauchtem Fluoren eintritt.

Es ist vielleicht von Interesse, daß bereits R. de Fazi³⁾ bei der Kondensation von Fluoren mit Piperonal bzw. Dimethylamino-benzaldehyd je zwei Verbindungen erhalten hat, die er als Isomeren-Paare ansieht, ohne eine Erklärung für die Gründe dieser Isomerie anzugeben. Auch hier handelt es sich nach meinen bisherigen Feststellungen — ich hoffe, bald darüber berichten zu können — nicht um Isomere, sondern um Vinylen-Homologe des Piperonyliden- bzw. Dimethylamino-benzal-fluorens. Ein solches Paar von Vinylen-Homologen tritt, wie Schlenk und Bergmann⁴⁾ kürzlich gezeigt haben, auch bei der Kondensation von α -Naphthaldehyd mit Fluoren auf.

II.

Die wiedergegebenen Resultate veranlaßten mich erklärlicherweise auch zu einer nochmaligen Untersuchung des dritten, in der zitierten¹⁾ Arbeit von Schlenk und Bergmann behandelten analogen Isomeren-Paares, nämlich des Falls des 9-[Tetramethyldiamino-diphenyl-methylen]-fluorens (VII). Von Rodd und Linch⁵⁾ war bei der Behandlung eines Gemisches aus Fluoren und Michlerschem Keton in benzolischer Lösung



mit Natrium ein in gelben Nadeln vom Schmp. 237—238° krystallisierendes Produkt erhalten worden, dem von den genannten Autoren Formel VII zugeschrieben wurde. Schlenk und Bergmann konnten damals feststellen, daß bei dieser Umsetzung noch ein zweites, „leichter lösliches und daher in den Mutterlaugen verbleibendes, isomeres Produkt entsteht, das in kaliumbichromat-farbenen Prismen vom Schmp. 238—240° krystallisiert.“

¹⁾ C. 1921, III 1422. Diese Arbeit ist mir leider erst nach Veröffentlichung der Versuche am Benzal- und Anisal-fluoren bekannt geworden; vergl. C. 1930, I 2735. Auch von A. Sieglitz, B. 52, 1513, u. zw. 1515 [1919], sind bei Kondensations-Reaktionen von Fluoren und 2,7-Dibrom-fluoren mit Aldehyden tiefer gefärbte Nebenprodukte beobachtet worden, die aber bisher nicht isoliert worden sind.

²⁾ A. 479, 42, u. zw. 57 [1930].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 181, 2179; u. zw. 2187 [1927].

Dasselbe Produkt wurde zu gleicher Zeit von E. Bergmann und J. Hervey¹⁰⁾ bei ganz anderen Versuchen erhalten und als Äthylen-Derivat der Formel VII erwiesen. Bei eingehender Wiederholung der einschlägigen Versuche konnte ich alle unsere Angaben über das rote Äthylen-Derivat bestätigen. Hingegen zeigte sich, daß das von Rodd und Linch erhaltene und als VII formulierte Produkt in Wirklichkeit das 9-[Tetramethyldiamino-diphenyl-methyl]-fluoren (VIII) war. Es erwies sich identisch mit dem Reduktionsprodukt des roten Äthylen-Derivats (VII) und zeigte sich in reinem Zustand farblos. Nachdem die Angaben von Rodd und Linch somit als irrig erwiesen worden sind, fällt auch dieser Isomerie-Fall fort.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Äthan-Derivats VIII folgendermaßen verläuft, was allerdings mit den Annahmen von Rodd und Linch nicht im Einklang steht: Zunächst bildet sich substituierend Fluoren-natrium unter Freiwerden von Wasserstoff. Die Alkaliverbindung kondensiert sich mit Michlerschem Keton, worauf das Natriumcarbinolat (VIIIa) NaOH abspaltet zum Äthylen-Derivat (VII), das nun teilweise durch den bei der Substitution freiwerdenden Wasserstoff reduziert wird. Möglicherweise spielen auch geringe Mengen Feuchtigkeit eine Rolle, wie sie bei dem von Rodd u. Linch angewendeten experimentellen Verfahren nicht völlig auszuschließen sind.

III.

Es hat somit den Anschein, als ob die zugunsten des nicht-ebenen Baues der aromatischen Ringsysteme angeführten Argumente denselben Weg gegangen sind, wie seinerzeit die Angaben von H. Wieland und E. Krause¹¹⁾, sowie die von R. Kuhn und P. Jacob¹²⁾. Ich möchte aber der Meinung Ausdruck geben, daß die Diskussion über diese Frage noch nicht geschlossen ist. Es läßt sich dazu folgendes sagen: Von Schlenk und Bergmann sind schon in ihrer ersten Mitteilung über die Stereochemie aromatischer Ringsysteme¹³⁾ eine Reihe von Beobachtungen besprochen worden, die zu der Hypothese vom nicht-ebenen Bau insbesondere des Fluorens Anlaß gegeben haben. Diese Angaben sind von Kliegl¹⁴⁾ später einer eingehenden Kritik unterzogen worden, die nach meiner Meinung nicht in allen Punkten stichhaltig ist. Zwar hat sich ergeben, daß die zweite Form¹⁵⁾ des Biphenylen-diphenyl-äthylens (IX) kein Isomeres, sondern eine polymorphe Modifikation des bekannten Äthylen-Derivats¹⁶⁾ ist — neuerliche Versuche ergaben keine so große Schmelzpunkts-Differenz

¹⁰⁾ B. 62, 893, u. zw. 897, 912 [1929].

¹¹⁾ A. 443, 129 [1925]; vergl. dagegen Wieland u. J. Cerezo, A. 457, 249 [1927].

¹²⁾ B. 58, 1432, 2232 [1925]; vergl. dagegen Kliegl, Wunsch u. Weigle, B. 59, 631 [1926].

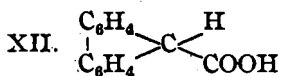
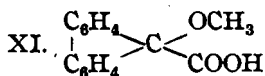
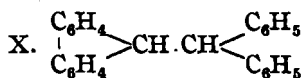
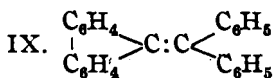
¹³⁾ A. 463, 1, u. zw. 98ff. [1928].

¹⁴⁾ B. 62, 1327 [1929].

¹⁵⁾ Sie stellte keineswegs „trübe, porzellan-artige Massen“, sondern glasklare, gelbliche Würfel und Oktaeder dar.

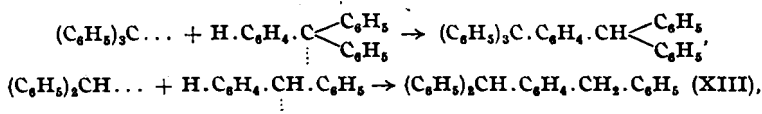
¹⁶⁾ Es wäre schwer verständlich, wie Mischkrystalle aus den Nadeln des Biphenylen-diphenyl-äthylens (IX) und den Würfeln des entsprechenden Äthylenoxyds in Würfeln kristallisieren könnten. Das letztere kristallisiert nach meinen Beobachtungen ausschließlich in Würfeln — wenn es nicht durch Eindunsten von Lösungen gewonnen wird. Es ist übrigens die einzige nicht in polymorphen Formen auftretende Verbindung dieser Reihe. Für die Polymorphie des Benzhydryl-fluorens (X) vergl. A. 463, 212 [1928], für die des 9-Fluorenyl-diphenyl-carbinols vergl. den exp. Teil. — Daß gerade Polymorphie-Erscheinungen einen Einblick in den räumlichen Feinbau organischer Moleküle erlauben, ist in letzter Zeit wiederholt hervorgehoben worden; vergl. z. B. v. Auwers u. Schaum, B. 62, 1671 [1928].

zwischen beiden Formen —, aber in den Fällen des 9-Benzhydryl-fluorens (X), der 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure (XI) und der Fluoren-9-carbonsäure (XII) hat die Untersuchung im Gegensatz zu Kliegl nicht zu prinzipiell anderen Resultaten geführt.



1. Bei der Umsetzung von Diphenylmethyl-natrium mit 9-Chlorfluoren entsteht jedesmal ein zweites Benzhydryl-fluoren vom Schmp. 187° — wenn auch nur in kleiner Menge neben dem Benzhydryl-fluoren vom Schmp. 217° und Tetraphenyl-äthan. Es ist eine völlig einheitliche, in watteartigen Aggregaten langer Nadeln krystallisierende Substanz. Besondere Versuche haben gezeigt, daß in ihr nicht etwa Mischkrystalle des Benzhydryl-fluorens vom Schmp. 217° und des Tetraphenyl-äthans vorliegen. Überraschend war, daß es nicht mehr gelang, das zweite Benzhydryl-fluoren vom Schmp. 187° als Hauptprodukt der in Rede stehenden Reaktion zu gewinnen.

Unter den Umsetzungen des Diphenylmethyl-natriums ist nach den Erfahrungen des hiesigen Laboratoriums noch eine zweite, ähnlich geartete, die nicht immer in reproduzierbarer Weise die gleichen Resultate geliefert hat. Es entstand nämlich bei wiederholten Versuchen der Einwirkung von Quecksilber auf Diphenylmethyl-natrium¹⁷⁾ neben Tetraphenyl-äthan (Schmp. 209°) ein wohlcharakterisiertes Isomeres vom Schmp. 232°. Seine Struktur-Aufklärung ist bisher nicht gelungen. Die naheliegende Annahme, daß es aus Diphenylmethyl-Radikalen so entsteht, wie aus Triphenylmethyl *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan sich bildet, daß ihm also die Formel eines *p*-Benzyl-triphenylmethans (XIII) zukommt:



bestätigte sich nicht. Ich habe letztere Substanz, ausgehend vom *p*-Benzoyl-triphenylmethan (XIV) — sowohl durch Reduktion als auch durch Stickstoff-Abspaltung aus dem Hydrazon nach L. Wolff¹⁸⁾ — dargestellt; sie schmilzt bei 78—79°. Die Darstellung des *o*-Benzyl-triphenylmethans (XV), das gleichfalls bei der fraglichen Reaktion durch Zusammenlagerung primär gebildeter Diphenylmethyl-Radikale entstehen könnte, ist bisher nicht geglückt, weil das als Ausgangsmaterial in Frage kommende *o*-Benzyl-triphenylcarbinol (XVI) zu leicht unter intramolekularer Wasser-Abspaltung in 9,6-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen (XVII) übergeht.

Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen wurde auch versucht, ein Paar isomerer 1-Biphenylen-2-phenyl-2-biphenyl-äthane

¹⁷⁾ Auf die den Tatsachen nicht entsprechende Angabe von Ziegler u. Colonius, A. 479, 142 [1930], daß Diphenylmethyl-natrium mit Quecksilber nicht reagiert, wird in anderem Zusammenhang noch einzugehen sein.

¹⁸⁾ A. 394, 86 [1912].

Äquivalentfähigkeit der beiden Formen bestimmt. Wie aus Figur 1 hervorgeht, in der die Leitfähigkeit gegen den Logarithmus der Konzentration (mg in 40 ccm Lösungsmittel) aufgetragen ist, zeigen auch die reinen Säuren einen deutlichen Unterschied.

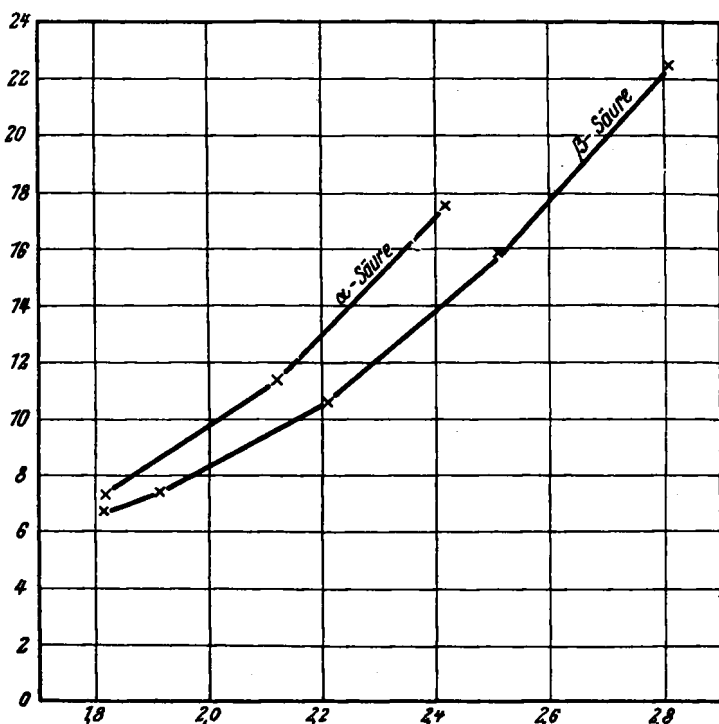


Fig. 1. 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäuren.

3. Die beiden, nach den Angaben von Schlenk und Bergmann¹³⁾ dargestellten Präparate der α- und β-Fluoren-9-carbonsäure (XII) zeigten zwar innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Leitfähigkeit (Figur 2)

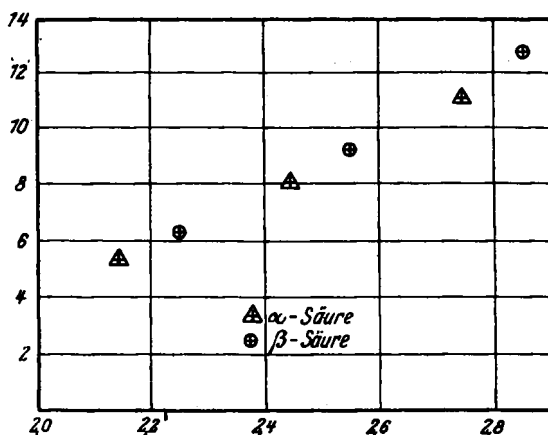


Fig. 2. Fluoren-9-carbonsäuren.

— es ist aber auch bei so feinen Unterschieden, wie sie hier vorliegen sollen²¹⁾, eine deutliche Verschiedenheit nicht unbedingt zu erwarten —; hingegen lassen sich einige Kriterien angeben, die gegen die Identität der beiden Formen sprechen.

Die α -Säure, durch 12-malige Krystallisation aus Propylalkohol gereinigt — die von Kliegl benutzte Krystallisation allein aus Benzol ist ungenügend — schmolz zwar ebenso wie die β -Säure, die gleichfalls durch wiederholte Krystallisation aus Propylalkohol rein erhalten wurde, scharf und ohne Sinterung bei $230-232^{\circ}$ ²⁰⁾; die Mischung beider sintert jedoch schon ab 215° deutlich.

Die α -Säure bildet Rosetten verkrümmter schmaler Täfelchen, die β -Säure watteartige Aggregate beiderseitig zugespitzter Nadeln.

Beide Fluoren-9-carbonsäuren sind in wäbrig-alkalischer Lösung autoxydabel²²⁾; die Lösungen trüben sich unter Abscheidung von Fluorenon. Man kann zeigen, daß unter gleichen Bedingungen die Lösung der α -Säure sich etwa 12-mal schneller trübt als die der β -Säure — eine Reaktion, die beim Arbeiten unter Stickstoff natürlich ausbleibt.

Ich möchte zum Schluß noch einige Tatsachen zusammenstellen, die zumindest in ihrer Gesamtheit zeigen, daß tatsächlich die Frage nach dem räumlichen Bau der aromatischen Ringsysteme, insbesondere des Fluorens, noch nicht abschließend beantwortet ist:

1. Während für 9-Amino-fluoren-Chlorhydrat der Schmp. im allgemeinen zu 257° angegeben ist²³⁾, entsteht nach Wieland u. Roseu²⁴⁾ bei der Reduktion von Fluorenon-ketazin ein Amino-fluoren, dessen Chlorhydrat bei $216-217^{\circ}$ schmilzt.

2. Nach K. Nakamura²⁵⁾ sollen *d*-Tartrat, *l*-Tartrat und *d,l*-Tartrat des 9-Amino-fluorens verschiedene Schmelzpunkte besitzen.

3. Nach R. Kuhn u. Winterstein²⁶⁾ sind die völlig aus der Reihe der Dibiphenylen-polyene herausfallenden Eigenschaften des Di-biphenylen-butadiens auf die „Eigenart des stereochemischen Baus“ zurückzuführen.

4. Das endliche Dipolmoment des Naphthalins²⁷⁾ wäre mit der ebenen Formel¹ unvereinbar.

5. Die Fähigkeit des Naphthalins, mit 1,4-Dihydro-naphthalin eine außerordentlich stabile, scheinbar sogar in Lösung unverändert existierende Doppelverbindung²⁸⁾ zu geben, macht es wahrscheinlich, daß Naphthalin und 1,4-Dihydro-naphthalin räumlich ähnlicher gebaut sind als die üblichen Formeln erkennen lassen. Ebenso kristallisiert 9-Phenyl-anthracen (Schmp. 152°) mit 9-Phenyl-dihydro-anthracen (Schmp. 180°) in einer wohldefinierten Verbindung vom Schmp. 123° , wie schon von Haack²⁹⁾ vermutet worden ist und wie ich bei neuerlichen Versuchen sicherstellen konnte. Ganz besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die von Haack²⁹⁾ festgestellte, von Schlenk und Bergmann früher übersehene Tatsache, daß von den beiden möglichen 9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracenen nur eines mit

²¹⁾ Besonders, wenn man an eine Deutung mit Hilfe des gewellten Benzolrings denkt; vergl. Bergmann u. Mark, B. 62, 750 [1929].

²²⁾ Wislicenus u. Ruthing, B. 46, 2770 [1913]. — Schlenk u. Bergmann, A. 463, 188 [1928]. ²³⁾ vergl. A. 463, 295 [1928]. ²⁴⁾ A. 381, 232 [1911].

²⁵⁾ C. 1927, I 1958. ²⁶⁾ Helv. chim. Acta 11, 116, u. zw. 118 [1928].

²⁷⁾ Williams u. Ogg, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 94 [1928].

²⁸⁾ Bamberger u. Lodter, A. 288, 75 [1895]; Schlenk u. Bergmann, A. 463, 92 [1928]. ²⁹⁾ B. 62, 1771 [1929].

9.10-Diphenyl-anthracen zusammenkrystallisieren kann, nur eines also ihm besonders ähnlich gebaut ist³⁰⁾.

Die Untersuchung des Gebietes wird fortgesetzt³¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung von Benzal-fluoren (I).

2 g Benzal-fluoren wurden zusammen mit 1 g Pd-BaSO₄-Katalysator in 15 ccm siedendem Alkohol 2 Stdn. mit Wasserstoff behandelt. Aus der heiß filtrierte Lösung schieden sich beim Erkalten farblose Nadelchen vom Schmp. 130° aus. Die Hauptmenge des gebildeten 9-Benzyl-fluorens (V) vom Schmp. 131–132° wurde jedoch durch Auskochen der festen Reaktionsphase mit Propylalkohol erhalten.

Hydrierung des „β-Benzal-fluorens“ (9-Cinnamyliden-fluorens, III).

0.6 g Kohlenwasserstoff wurden mit 0.5 g Katalysator und 20 ccm siedendem Alkohol 2 Stdn. mit Wasserstoff behandelt. Nach dem Einengen fiel in der Kälte das Hydrierungsprodukt aus; es wurde abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert. Schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 75–76°, die durch Mischprobe als 9-[γ-Phenyl-propyl]-fluoren (VI) erwiesen wurden.

Synthese des 9-[γ-Phenyl-propyl]-fluorens (VI).

Nach der Vorschrift von Rupe und Bürgin³²⁾ wurden aus 100 g Hydrozimt alkohol und 100 g Phosphortribromid 117 g γ-Phenyl-propylbromid (Sdp.₁₇ 127°) erhalten. Fluoren-lithium, aus 5 g Fluoren nach Schlenk und Bergmann³⁷⁾ hergestellt, wurde mit 10 g γ-Phenyl-propylbromid 2 Tage auf 60° erhitzt (bei tieferer Temperatur trat keine Umsetzung ein). Dann wurde mit Wasser versetzt, getrocknet, abgedampft und der Rückstand im Vakuum (17 mm) destilliert. Nach einem dem Siedepunkt nach aus Phenyl-propylen und γ-Phenyl-propylbromid bestehenden Vorlauf wurden zwei Fraktionen aufgefangen: bei 210° ging Fluoren über (Schmp. und Mischprobe III⁰), bei etwa 260° ein zähes, gelbes Öl, das in möglichst wenig Petroläther aufgenommen wurde. Über Nacht bildete sich ein Krystallbrei, der abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Prächtige Prismen vom Schmp. 75–76°. Trocknung bei 55° (siedend. Aceton).

0.1563 g Sbst.: 0.5324 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₂₂H₂₀. Ber. C 92.9, H 7.1. Gef. C 92.9, H 7.0.

Das Auftreten von Fluoren unter den Reaktionsprodukten erklärt sich daraus, daß γ-Phenyl-propylbromid zum Teil in Phenyl-propylen und Bromwasserstoff zerfällt, welch letzterer mit Fluoren-lithium unter Bildung von Fluoren und Lithiumbromid reagiert. Analoges ist von Schlenk und Bergmann³⁴⁾ bei der Einwirkung von Isopropylchlorid oder *tert.*-Butylchlorid auf Triphenylmethyl-natrium beobachtet worden.

³⁰⁾ Über die Frage nach dem Bau des Anthracens vergl. Barnett u. Wiltshire, B. 62, 423, u. zw. 425 [1929]; Barnett u. Goodway, B. 62, 3063, u. zw. 3065 [1929]; Barnett, B. 63, 1115 [1930]; Clar u. John, B. 62, 3021, u. zw. 3023 [1929].

³¹⁾ Auch das Naphth- und Iso-naphth-thioxin, vergl. Kuhn u. Jacob, B. 58, 2232 [1925], werden untersucht.

³²⁾ B. 43, 172, u. zw. 178 [1910]. ³³⁾ A. 463, 192 [1928]. ³⁴⁾ A. 464, 14 [1928].

Synthese des 9-[*p*-Methoxy-cinnamyliden]-fluorens (IV, „ β -Anisal-fluoren“).

p-Methoxy-zimtaldehyd wurde nach Scholtz und Wiedemann³⁵⁾ gewonnen. Die bei 170—185° unter 24 mm Druck übergehende Fraktion wurde nach dem Erstarren abgepreßt und schmolz dann bei 56°.

1 g Fluoren wurde in einer Lösung von 0.3 g Natrium in 15 ccm Alkohol aufgelöst und 1 g Aldehyd in 15 ccm Alkohol zugesetzt. Es entstand beim Reiben bald ein Niederschlag. Nach 3 Stdn. wurde er abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen (Ausbeute 0.9 g) und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Der gelbbraune Körper schmolz bei 142° und wurde durch Mischprobe als identisch mit „ β -Anisal-fluoren“ erwiesen.

0.0797 g Sbst.: 0.2612 g CO₂, 0.0414 g H₂O.

C₂₃H₁₈O. Ber. C 89.0, H 5.8. Gef. C 89.4, H 5.8.

Reduktion des 9-[Tetramethyldiamino-diphenyl-methylen]-fluorens (VII).

Das nach Bergmann und Hervey¹⁰⁾ hergestellte rote Äthylen-Derivat VII (0.2 g) wurde in 10 ccm siedendem Amylalkohol aufgelöst; dann wurden durch den Kühler 0.2 g Natrium eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, das mit Eisessig angesäuert war; das sofort vollständig sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Watteähnliche, farblose Nadeln mit schwach grünlichem Oberflächenglanz. Sie schmolzen bei 237—238° zu einer roten Flüssigkeit³⁶⁾. Das in ihnen vorliegende 9-[Tetramethyldiamino-diphenyl-methyl]-fluoren (VIII) war identisch mit dem nach Rodd und Linch⁹⁾ gewonnenen „Äthylen“.

0.1085 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.0130 g Sbst. in 0.1729 g Campher: $\Delta = 8^\circ$.

C₃₀H₃₀N₄. Ber. C 86.0, H 7.2, M 418. Gef. C 86.1, H 6.9, M 376.

Wiederholung der Umsetzung von 9-Chlor-fluoren mit Diphenyl-methyl-natrium¹³⁾.

Nach der Umsetzung fiel bereits ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Es wurde auf Ton getrocknet und aus Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Aus diesem wie aus Amylalkohol erhielt ich auch bei Krystallisation im Dewar-Gefäß ein polymorphes Gemisch von Prismen tafeln und Nadelbüscheln, die bei 216—217° schmolzen und zur Analyse bei 140° (siedend. Xylol) getrocknet wurden: 9-Benzhydryl-fluoren (X).

0.0709 g Sbst.: 0.2444 g CO₂, 0.0379 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 94.0, H 6.0. Gef. C 94.0, H 6.0.

Der beim Abdampfen des ätherischen Filtrats erhaltene feste Rückstand wurde nach dem Anreiben mit Benzin abgesaugt und aus Dioxan umkrystallisiert. So wurde ein Gemisch von schneeweißen oder glasklaren Krystallen mit einem gelblichen Krystallpulver erhalten, die durch Auslesen getrennt wurden. Die ersteren verwitterten an der Luft und wurden

³⁵⁾ B. 36, 853 [1903].

³⁶⁾ Die Rotfärbung dürfte wie im Fall des Di-biphenylen-äthans (Schlenk u. Bergmann, A. 468, 63 [1928]) durch teilweise spontane Dehydrierung (zu VII) bedingt sein.

durch Schmp. und Mischprobe als Tetraphenyl-äthan erwiesen. Das Pulver wurde wiederholt aus Propylalkohol umkrystallisiert. So wurden Drusen von einheitlichen seidenweichen Nadeln erhalten, die bei 187–189° schmolzen, zur Analyse bei 140° (siedend. Xylol) getrocknet wurden — wobei ein Teil in prächtigen Nadeln absublimierte — und das zweite 9-Benz-hydril-fluoren darstellten.

0.1104 g, 4.918 mg Sbst.: 0.3796 g, 16.920 mg CO₂, 0.0592 g, 2.61 mg H₂O.
C₂₆H₂₀. Ber. C 94.0, H 6.0. Gef. C 93.8, 93.8, H 6.0, 5.9.

Isomeres des Tetraphenyl-äthans vom Schmp. 232°³⁷⁾.

Die — wie schon hervorgehoben, nicht immer reproduzierbare — Darstellung verlief folgendermaßen: Die aus 5 g Benzhydryl-methyl-äther dargestellte Lösung von Diphenylmethyl-natrium wurde mit 550 g Quecksilber geschüttelt, wobei sie hell orangegelb wurde, sodann mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt und der Äther nach dem Durchschütteln mit Wasser und Trocknen abgedampft. Der farblose krystalline Rückstand wurde mit Benzin ausgekocht. Aus dem Benzin schieden sich lange, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus, die trotz ihres einheitlichen Aussehens unscharf zwischen 200° und 220° schmolzen und fraglos ein Gemisch von Tetraphenyl-äthan, das in geringer Menge aus den Benzin-Mutterlaugen rein isoliert werden konnte, und dem in Benzin unlöslichen Kohlenwasserstoff darstellten. Letzterer wurde durch Krystallisation aus Propylalkohol in feinen, schimmernden, meist gekreuzten Nadelchen erhalten, die bei 232° schmolzen und bei 140° (siedend. Xylol) getrocknet wurden.

0.0795 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.0480 g H₂O.
C₂₆H₂₂. Ber. C 93.4, H 6.6. Gef. C 93.2, H 6.8.

Die Mischprobe mit 9.10-Diphenyl-phenanthren (Schmp. 234°), das ja auch vier Wasserstoffatome weniger enthält, ergab starke Depression.

Synthese des *p*-Benzyl-triphenylmethans (XIII).

1. 1.5 g *p*-Benzoyl-triphenylmethan (XIV)³⁸⁾ wurden in 30 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und durch den Kühler 2 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach dem Verbrauch des Metalls wurde die farblos gewordene Lösung in Wasser gegossen, das mit 10 ccm Eisessig angesäuert war, und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Das hinterbleibende Öl wurde in wenig Aceton gelöst, aus dem sich beim Reiben mit dem Glasstab bald ein Krystallbrei abschied. Aus Methylalkohol flache Tafeln vom Schmp. 78–78.5°. Trocknung bei 55°.

0.1152 g Sbst.: 0.3941 g CO₂, 0.0679 g H₂O.
C₂₆H₂₂. Ber. C 93.4, H 6.6. Gef. C 93.3, H 6.6.

2. Hydrazon: 3.8 g *p*-Benzoyl-triphenylmethan wurden mit 1 ccm Hydrazinhydrat und 2 ccm Propylalkohol 6 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Von der erhaltenen Schmiere wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und durch ein Gemisch gleicher Teile Aceton und Alkohol ersetzt. Es trat allmählich Lösung und Ausscheidung eines wohlkrystallisierten Körpers ein, dessen Menge sich bei 3-stdg. Stehen im Eisschrank noch vermehrte.

³⁷⁾ Nach Versuchen von H. Willstädt, vergl. dessen Dissertation, Berlin 1928.

³⁸⁾ Darstellung nach Tschitschibabin, B. 41, 2421 [1908].

Ausbeute: 2 g. Aus Propylalkohol ovale Täfelchen vom Schmp. 148° , die zur Analyse bei 100° (siedend. Wasser) getrocknet wurden.

0.1075 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.0596 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. C 86.2, H 6.1. Gef. C 86.0, H 6.2.

650 mg Hydrazon wurden mit einer Auflösung von 0.2 g Natrium in 2.5 ccm Alkohol 14 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt, wobei sich unter starker Druck-Entwicklung ein Öl bildete. Dieses wurde mit Äther und verd. Schwefelsäure aufgenommen. Der ölige Äther-Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Methylalkohol und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. und Mischprobe mit obigem Produkt $78-79^{\circ}$.

Versuche zur Darstellung von *o*-Benzyl-triphenylmethan (XV).

o-Benzyl-triphenylcarbinol (XVI)³⁹⁾ wurde nach Barnett, Cook und Nixon aus *o*-Benzyl-benzoesäure-methylester und 3 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ dargestellt. Der mittels Diazo-methans gewonnene Methylester zeigte den Sdp.₁₈ 181° .

0.1157 g Sbst.: 0.3378 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 79.6, H 6.2. Gef. C 79.6, H 6.2.

Das Carbinol schmolz nach dem Umlösen aus Benzin bei 133° . 2 g wurden mit 16 g ameisensaurem Natrium und 40 ccm wasser-freier Ameisensäure 3 Stdn. gekocht. Dabei wurde die Substanz zuerst ölig, bald aber wieder fest. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser gewaschen und aus viel Propylalkohol 2-mal umkrystallisiert. Büschel feiner Nadelchen vom Schmp. $194-195^{\circ}$, die bei 78° (siedend. Alkohol) getrocknet wurden und nach Schmp. und Mischprobe 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen (XVII)³⁷⁾ waren.

Dieselbe Substanz wurde bei dem Versuch der Verätherung des Carbinols mit 3-proz. methylalkohol. Salzsäure erhalten, ebenso einmal bei der Darstellung von Tetraphenyläthan aus Diphenyl-brom-methan und Zink nach Norris, Thomas und Brown⁴⁰⁾ als statt der vorgeschriebenen Zinkgranalien Zinkflitter angewendet wurden⁴¹⁾.

Phenyl-biphenyl-methylchlorid (XIX).

p-Phenyl-benzhydrol⁴²⁾: 36 g Phenyl-biphenyl-keton⁴³⁾ werden in einem Gemisch von 250 ccm gewöhnl. Alkohol und 30 ccm Wasser zum Sieden erhitzt; darauf werden 50 g amalgamiertes Aluminium zugesetzt. Nach dem Aufhören der sehr heftigen Reaktion kocht man 2 Stdn., saugt heiß ab, kocht den Rückstand noch mit 100 ccm Alkohol aus und dampft die vereinigten Flüssigkeiten ein. Das hinterbleibende Öl wird durch Anreiben mit Petroläther zur Krystallisation gebracht. Aus Methylalkohol 25–30 g Hydrol vom Schmp. $95-96^{\circ}$.

³⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **131**, 508 [1927].

⁴⁰⁾ B. **43**, 2959 [1910]; Vannino, II 351 [1914].

⁴¹⁾ Dieselbe Substanz dürften auch Standinger u. Pfenninger, B. **49**, 1941 [1916], bei ihren Versuchen über die Umsetzung von SO_2 und Diphenyl-diazo-methan in dem bei $194-194.5^{\circ}$ schmelzenden Isomeren des Tetraphenyl-äthylens in Händen gehabt haben.

⁴²⁾ vergl. Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 358 [1907].

⁴³⁾ Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 120.

15 g (bei 50° getrocknetes) Hydrol werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit 12 ccm (21 g = 3 Mol.) Thionylchlorid versetzt, die lebhaft HCl-Entwicklung und Bildung einer klaren Lösung bewirken. Man kocht 2 Stdn., dampft ab und bringt das hinterbleibende violettstichige Öl durch Reiben zum Erstarren. Aus Petroläther zu Sternen angeordnete Stäbe vom Schmp. 70–72°. Ausbeute: 13.5 g.

0.2496 g Sbst. verbrauchten (nach Baubigny aufgeschlossen) 8.9 ccm n_{10} -AgNO₃.
C₁₈H₁₆Cl. Ber. Cl 12.6. Gef. Cl 12.7.

p-Phenyl-benzhydrol-methyläther: 15 g *p*-Phenyl-benzhydrol werden mit 60 ccm Methylalkohol und 5 ccm rauchender Salzsäure 2 Stdn. gekocht; schon nach wenigen Sekunden setzt eine ständig fortschreitende Ölabscheidung ein. Man gießt in Wasser, nimmt mit Äther und etwas Essigester auf, trocknet und dampft ein. Es hinterbleibt ein Öl, das beim Kratzen schnell erstarrt. Aus Methylalkohol Drusen spröder, glitzernder Nadelchen vom Schmp. 80°. Ausbeute: 11 g.

0.2736 g Sbst.: 0.8758 g CO₂, 0.1559 g H₂O.
C₂₀H₁₈O. Ber. C 87.6, H 6.6. Gef. C 87.3, H 6.4.

Einwirkung von Phenyl-biphenyl-methylchlorid (XIX) auf Fluoren-lithium.

Fluoren-lithium aus 5 g Fluoren³¹) dargestellt, wurde mit 8 g Chlorid 12 Stdn. in der zugeschmolzenen Schlenk-Röhre geschüttelt. Dann wurde Wasser zugesetzt, wobei ein Teil (2.5 g) des Niederschlages ungelöst blieb. Aus Xylol voluminöse Nadelchen des 1-Biphenylen-2-phenyl-2-biphenyl-äthans (XVIII) vom Schmp. 253–254°. Aus dem benzolischen Filtrat wurde nur derselbe Körper erhalten.

0.1060 g Sbst.: 0.3657 g CO₂, 0.0527 g H₂O.
C₃₃H₂₄. Ber. C 94.1, H 5.9. Gef. C 94.1, H 5.6.

Einwirkung von 9-Chlor-fluoren auf Phenyl-biphenyl-methyl-natrium.

4 g Phenyl-biphenyl-carbinol-methyläther wurden 2 Tage mit Natrium geschüttelt; denn wurde die kirschrote Lösung mit 3 g Chlor-fluoren umgesetzt. Beim Durchschütteln mit Wasser schieden sich 5.2 g Substanz aus, die, in Methyl-äthyl-keton und Essigester unlöslich, zuerst aus Dioxan, dann aus Xylol umkrystallisiert wurden, bei 253–254° schmolzen und mit dem Produkt des vorangehenden Versuchs identisch waren. Die Dioxan-Mutterlauge hinterließ beim Abdunsten einen bei etwa 240° schmelzenden Rückstand, der, aus Xylol umkrystallisiert, bei 245–246° schmolz, den Schmp. des obigen Äthans auf 225° herabdrückte und durch Mischprobe als das hochschmelzende *symm.* Diphenyl-di-biphenyl-äthan (XX) erwiesen wurde.

Die ätherische Rohmutterlauge hinterließ einen rötlichen, etwas schmierigen Rückstand, der zunächst aus Benzol, dann aus Benzin im Dewar-Gefäß umkrystallisiert wurde, wobei die überstehende Flüssigkeit abgossen wurde, solange noch die harten, zu Drusen vereinigten Nadelchen einheitlich waren. Aus Propylalkohol Würfel und Quadern vom Schmp.

202—203°, in denen das niedriger schmelzende Diphenyl-di-biphenyl-äthan⁴⁴⁾ vorlag, Trocknung bei 55°.

4.748 mg Sbst.: 16.320 mg CO₂, 2.67 mg H₂O.

C₃₈H₃₀. Ber. C 93.8, H 6.2. Gef. C 93.7, H 6.3.

α-9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure.

Aus Benzol dicke Quadern vom Schmp. 189° unt. Zers. Der früher angegebene, tiefere Schmp. dürfte auf geringe Mengen eines bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigsäure entstehenden Zersetzungsprodukts zurückgehen. Trocknung bei 55°.

0.0762 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0353 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 75.0, H 5.0. Gef. C 75.1, H 5.2.

β-9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure.

Aus Benzol wollige Nadelbüschel, aus 50-proz. Essigsäure lange, dünne Stäbe vom Schmp. 132°. Trocknung bei 55°.

0.0940 g Sbst.: 0.2573 g CO₂, 0.0427 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 75.0, H 5.0. Gef. C 74.7, H 5.1.

Fluoren-9-carbonsäuren.

α-Säure, 10-mal aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 230° ohne Sinterung. Trocknung bei 55°.

0.0916 g Sbst.: 0.2678 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.0159 g Sbst. in 0.1507 g Campher: Δt = 21°.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.0, H 4.8, M 210. Gef. C 79.7, H 4.8, M 201.

β-Säure, 2-mal aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 232° ohne Sinterung. Trocknung bei 55°; bei 140° geringe Sublimation.

0.1125 g α-Säure wurden in einem gut ausgedämpften 50-ccm-Jenaer-Kölbchen mit 11 ccm n/10-KOH und 10 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser versetzt. Nach 5 Min. war die Lösung trüb.

0.1215, 0.0742 g Sbst.: 0.3560, 0.2166 g CO₂, 0.0521, 0.0318 g H₂O. — 0.0283 g Sbst. in 0.2903 g Campher: Δt = 20°.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.0, H 4.8, M 210. Gef. C 79.9, 79.6, H 4.8, 4.8, M 195.

0.1129 g β-Säure wurden mit 11 ccm n/10-KOH und 10 ccm Wasser versetzt. Nach 1 Stde. trat Trübung ein. Diese Trübung bestand aus Fluorenon, das in beiden Fällen nach einiger Zeit isoliert und durch Mischprobe identifiziert wurde.

Polymorphe Modifikation des 9-Fluorenyl-diphenyl-carbinols.

Fluorenyl-diphenyl-carbinol⁴⁵⁾ krystallisiert normalerweise in Nadeln. Bei sehr langsamem Krystallisieren lassen aus Benzin (im Dewar-Gefäß) erhält man — zunächst neben den Nadeln, nach dem Auslesen und nochmaligem Umkrystallisieren rein — derbe, kurze Prismen vom Schmp. 218—219°. Trocknung bei 140° (siedend. Xylol).

4.775 mg Sbst.: 15.700 mg CO₂, 2.41 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O. Ber. C 89.7, H 5.7. Gef. C 89.5, H 5.6.

⁴⁴⁾ Schlenk u. Bergmann, A. 463, 122 [1928].

⁴⁵⁾ Schlenk u. Bergmann, A. 463, 215 [1928].

Leitfähigkeits-Messungen⁴⁶⁾.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise durchgeführt, und zwar bei 25°. Das Leitfähigkeitsgefäß, dessen Kapazität 0.3296 betrug, war so eingerichtet, daß 3 ccm Flüssigkeit für eine Messung genügten, daß es aber 50 ccm faßte. In dieses Gefäß wurde die Substanz eingewogen und das Lösungsmittel — 90-proz. Methylalkohol — einpipettiert. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels wurde täglich neu bestimmt und ist — wie allgemein üblich — in den Tabellen (und Kurven) von der gemessenen Leitfähigkeit der Lösungen subtrahiert. Sie betrug im Durchschnitt 1.71×10^{-6} reziproke Ohm.

1. β -9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure.

g Säure	ccm Lösungsmittel	korrig. Leit- fähigk. $\times 10^6$
0.0485	30	6.58
0.0807	5	22.54
0.0807	10	15.79
0.0807	20	10.47
0.0807	40	7.26

2. α -9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure.

g Säure	ccm Lösungsmittel	korrig. Leit- fähigk. $\times 10^6$
0.0656	5	27.33
0.0656	10	17.51
0.0656	20	11.26
0.0656	40	7.23

3. α -Fluoren-9-carbonsäure.

g Säure	ccm Lösungsmittel	korrig. Leit- fähigk. $\times 10^6$
0.1387	10	11.21
0.1387	20	8.06
0.1387	40	5.32

4. β -Fluoren-9-carbonsäure.

g Säure	ccm Lösungsmittel	korrig. Leit- fähigk. $\times 10^6$
12.83	5	12.83
9.23	10	9.23
6.24	20	6.24

242. A. Kliegl, F. Weng und G. Wiest: Berichtigung zu unserer Mitteilung „Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten?“⁴¹⁾

(Eingegangen am 22. Mai 1930.)

Hr. K. Ziegler hat uns brieflich auf die große Ähnlichkeit des von W. Schlenk und E. Bergmann aufgefundenen „ β -Benzal-fluorens“ (Schmp. 153–154°) mit dem von J. Thiele und F. Henle²⁾ dargestellten 9-Cinnamyliden-fluoren (I, Schmp. 154.5°) aufmerksam gemacht und die Vermutung geäußert, daß die beiden Stoffe identisch seien. Auf die gleiche Spur wurden wir durch eine Beobachtung von Schlenk und Bergmann gewiesen, über die sie in ihrer neuesten Veröffentlichung³⁾ berichten: Bei der Kondensation von Fluoren mit α -Naphthaldehyd mittels alkohol. Natriumäthylat-Lösung erhielten sie neben dem erwarteten 9-[α -Naphthyliden]-fluoren noch ein weiteres Reaktionsprodukt, das sie — wohl auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmung — für 1-Biphenylen-4-naphthyl-1.3-butadien (II) ansprechen. „Die Bildung dieses Körpers“ — so führen sie aus — „ist nur so zu deuten, daß der als Lösungsmittel dienende Alkohol bei Gegenwart von Äthylat zum Teil zu Acetaldehyd oxydiert wird, letzterer sich mit Naphthaldehyd zu einem Analogon des Zimtaldehyds

⁴⁶⁾ Ausgeführt von Leo Engel.

¹⁾ B. 63, 1262 [1930].

²⁾ A. 347, 303 [1905].

³⁾ A. 479, 56 [1930].