

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?“⁽¹⁾

(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

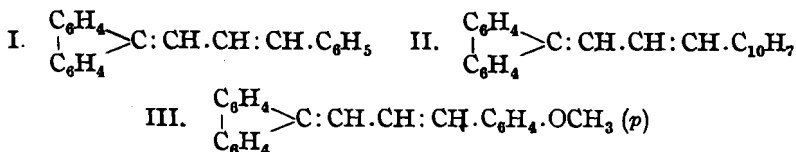
⁴⁶⁾ Ausgeführt von Leo Engel.

¹⁾ B. 63, 1262 [1930].

²⁾ A. 347, 303 [1905].

³⁾ A. 479, 56 [1930].

kondensiert und endlich Kuppelung mit Fluoren eintritt.“ Auf ganz analoge Weise könnte bei der Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd bzw. *p*-Anisaldehyd Cinnamyliden- und [*p*-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren (III) als Nebenprodukt entstehen. Die Farbe der „ β -Verbindungen“ und deren auffallende Fähigkeit, bei der katalytischen Hydrierung vier



Wasserstoffatome aufzunehmen, würde damit zu einer Selbstverständlichkeit werden. Auch die Bildung von Fluorenon und Anisaldehyd bei der Spaltung des „ β -Anisal-fluorens“ mit Ozon wäre mit dieser Auffassung wohl in Einklang zu bringen; denn das Glyoxal, das bei der Spaltung von dem Mittelstück des [*p*-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren-Moleküls hätte geliefert werden müssen, konnte sich der Beobachtung entzogen haben⁴⁾. Analytisch sind Benzal- und Anisal-fluoren von den entsprechenden Cinnamylidenverbindungen nicht mit Sicherheit zu unterscheiden. Das Gleiche gilt von den Tetrahydroderivaten. Die Unterschiede betragen beim Kohlenstoff-Gehalt nur 0.06–0.40%, beim Wasserstoff-Gehalt 0.06–0.21%; die Molekulargewichte differieren um weniger als 10%.

Eine Mischprobe hat nun tatsächlich ganz zweifellos die Identität von „ β -Benzal-fluoren“ mit 9-Cinnamyliden-fluoren ergeben. Ein Vergleich der Pikrate hat das Resultat bestätigt. Hr. Ziegler hatte die Freundlichkeit, uns ein Präparat von [*p*-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren, dessen Bereitung er demnächst beschreiben wird, zur Verfügung zu stellen. Dadurch waren wir in die angenehme Lage versetzt, uns ohne Umstände und Zeitverlust auch von der Identität des „ β -Anisal-fluorens“ mit 9-[*p*-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren überzeugen zu können.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich zugleich die Natur der von uns dargestellten Hydrierungsprodukte: Die vorläufig als „Dihydro-benzyl-“, „Dihydro-anisyl-“ und „Dihydro-*p*-oxybenzyl-fluoren“ bezeichneten Verbindungen sind damit als 1-Biphenylen-4-phenyl- und 1-Biphenylen-4-[*p*-methoxy- bzw. -oxy-phenyl]-butan erkannt.

⁴⁾ Die bei dem Versuch angewandte Ozon-Menge war ausreichend, um auch [*p*-Methoxy-cinnamyliden]-fluoren vollständig zu spalten.