

## 292. Fluorenacene und Fluorenaphene. Synthesen in der Indeno-fluorenreihe<sup>1)</sup>.

### II. Endo-cis-Fluorenaphen (Indeno-(2',1':1,2)-fluoren) und trans-Fluorenacen (Indeno-(1',2':2,3)-fluoren)

von Werner Deuschel.

(6. X. 51.)

#### 1. Endo-cis-Fluorenaphen (VII) aus endo-cis-Fluorenaphendion (VI).

Das Diketon VI wurde bereits von *Weizmann* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> durch doppelten Ringschluss des 3,6-Diphenyl-phthalsäureanhydrids (IV) erhalten, das mittels einer Diensynthese aus Maleinsäureanhydrid (I) und 1,4-Diphenyl-butadien (II) über das 3,6-Diphenyl-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (III)<sup>3)</sup> durch Aromatisierung mit Schwefel leicht zugänglich ist. Bei Wiederholung dieser Versuche konnte ebenfalls kein befriedigendes Verfahren zum gleichzeitigen Ringschluss der beiden Carboxyle gefunden werden. Allein konzentrierte Schwefelsäure ist dazu bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad unter beträchtlichem Materialverlust (Sulfurierung?) in der Lage. Zur präparativen Darstellung von VI aus IV bleibt daher das abgeänderte Zweistufenverfahren von *Weizmann* das günstigste. Auf diese Weise ergibt sich das Diketon VI mit einer Gesamtausbeute von 61% aus dem Diphenyl-phthalsäureanhydrid IV.

Die Reduktion des Diketons VI wurde zunächst nach *Wolff-Kishner*<sup>4)</sup> versucht. Nach wenigen Std. Reaktionsdauer entsteht jedoch ein orangeroter Niederschlag, der nicht mehr weiterreagiert. Wahrscheinlich entzieht sich das Diketon VI durch Phtalazinbildung<sup>5)</sup> der normalen *Wolff-Kishner*-Reaktion; denn der Niederschlag lässt sich wie die Phtalazine durch Zink und Essigsäure in siedendem Pyri-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: *Helv.* **34**, 168 (1951). Wie nachträglich festgestellt wurde, erhalten *M. Nierenstein & C. W. Webster*, *Am. Soc.* **67**, 691 (1945), aus Rückständen der Ellagsäure-Darstellung durch Destillation über Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 197°, dessen Struktur sie ohne näheren Beweis dem cis-Fluorenacen (Indeno-(2',1':2,3)-fluoren) vom Smp. 216° zuordnen.

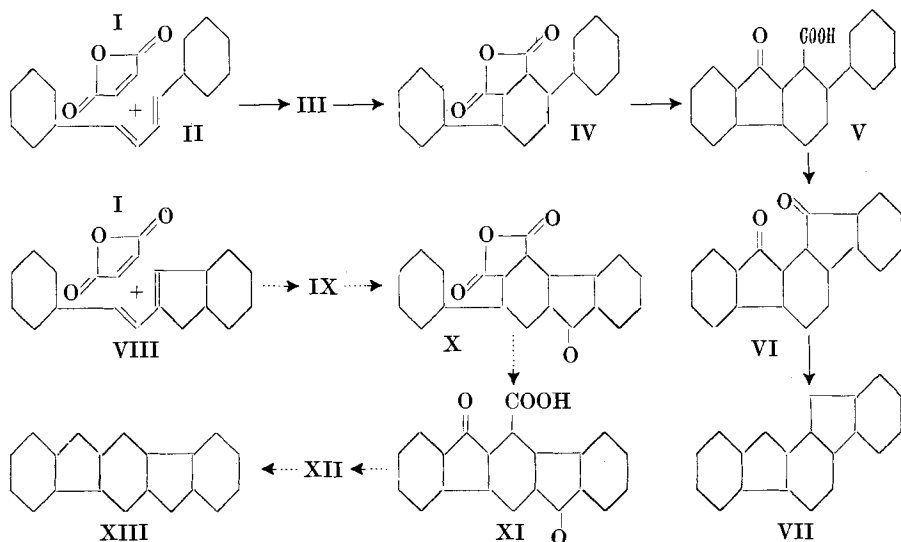
<sup>2)</sup> *Ch. Weizmann, E. Bergmann & L. Haskelberg*, *Soc.* **1939**, 391.

<sup>3)</sup> *O. Diels & K. Alder*, *B.* **62**, 2081 (1929); *R. Kuhn & Th. Wagner-Jauregg*, *B.* **63**, 2662 (1930); *H. Lohaus*, *A.* **516**, 295 (1935); *K. Alder & M. Schumacher*, *A.* **571**, 87 (1951).

<sup>4)</sup> In Äthylenglykol bei 190° nach *G. Anner, J. Heer & K. Miescher*, *Helv.* **29**, 1078 (1946).

<sup>5)</sup> Phtalazine entstehen leicht aus Phtalaldehyd oder 1,2-Dibenzoylbenzol-Derivaten und Hydrazinhydrat durch Erwärmen in Alkohol (evtl. unter Alkalihydroxyd-Zusatz); sie lassen sich mit Zink und Salzsäure zu den entsprechenden Diaminen reduzieren. *S. Gabriel & G. Pinkus*, *B.* **26**, 2210 (1893); *A. Guyot & F. Valette*, *Ann. chim.* [8] **23**, 376, 390 (1911).

din reduzieren. Es entsteht dabei allerdings kein Diamin, sondern der Kohlenwasserstoff endo-cis-Fluorenaphen (VII) vom Smp. 286,5 bis 287,5°, welcher einfacher durch Destillation des Diketons VI über Zinkstaub erhalten wird. Besonders auffallend bei VII ist der hohe Smp. und die geringe Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die direkte Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf VI in siedendem Pyridin führt selbst bei längerer Reaktionsdauer zu tiefer schmelzenden Produkten (wahrscheinlich mit Fluorenolcharakter), welche sich beim Erhitzen bis zum Smp. an der Luft leicht zu VI oxydieren:



## 2. Trans-Fluorenacen (XIII).

Versuch durch Diensynthese das Ringsystem XIII aufzubauen.

Da sich in den beiden Isomeren VII und XIII die äusseren Benzolkerne mit ihren Diphenylbindungen in Parastellung am mittleren Benzolkern befinden, ist es naheliegend, den Aufbau des Ringsystems XIII in Analogie zu VII ebenfalls mittels Diensynthese zu versuchen. Jedoch muss dann an Stelle von II ein anderes 1,4-Diphenylbutadien-System Verwendung finden, welches durch Diensynthese mit I zu einer Additionsverbindung führt, deren Aromatisierungsprodukt nur noch einem seiner beiden Carboxyle den Ringschluss ermöglicht. Würde man als Dienkomponente z. B. 2-Styryl-inden (VIII)<sup>1)</sup> verwenden, in dem das Butadiensystem noch extra-intra-

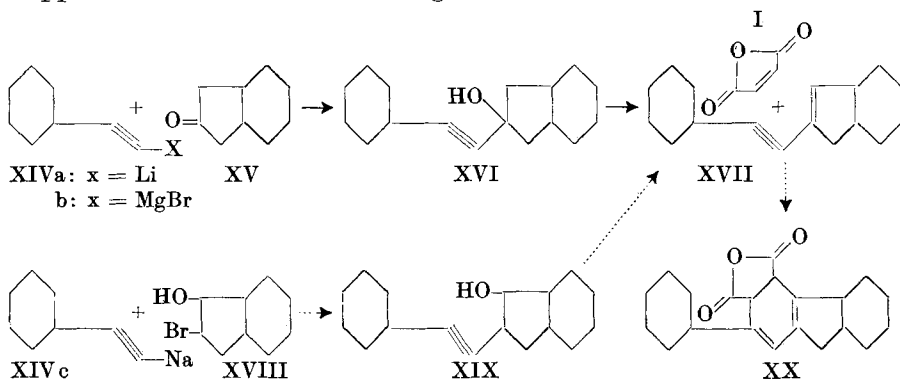
<sup>1)</sup> Eine andere Möglichkeit bestünde in der Diensynthese mit asymmetrischen Komponenten, z. B. mit 2-Methyl-1,4-diphenyl-butadien und Acrylsäureester, deren Verlauf aber nach den heutigen Kenntnissen noch nicht voll zu übersehen ist. Vgl. K. Alder, M. Schumacher & O. Wolf, A. 570, 230 (1950) und vorhergehende Mitteilungen.

cyclisch vorhanden und somit eine Diensynthese mit I zu 2-Phenyl-tetrahydro-fluoren-dicarbon säureanhydrid-(3,4) (IX) theoretisch möglich ist<sup>1)</sup>, so könnte nach Aromatisierung<sup>2)</sup> zu 2-Phenyl-fluorenondicarbon säureanhydrid-(3,4) (X) der Ringschluss nur noch nach einer Seite unter Entstehung der trans-Fluorenacendion-carbonsäure-(10) (XI) erfolgen<sup>3)</sup>. Decarboxylierung zum trans-Fluorenacendion (XII) und Reduktion führt dann eindeutig zum Kohlenwasserstoff XIII.

Die direkte Gewinnung des Diens VIII aus  $\omega$ -Bromstyrol und  $\beta$ -Hydrindon (XV) über 2-Oxy-2-styryl-hydrinden durch Wasserabspaltung ist wegen der schwierigen Herstellung von Styrol-magnesiumbromid<sup>4)</sup> und dessen schlechter Reaktionsfähigkeit mit Ketonen wenig aussichtsreich. Entsprechende Versuche wurden unternommen, verliefen aber völlig ergebnislos.

### Versuch einer Diensynthese mit 2-(Phenyl-äthynyl)-inden (XVII) und Maleinsäureanhydrid (I).

Da die Darstellung des Diens VIII an der schwierigen Gewinnung der *Grignard*-Verbindung von  $\omega$ -Bromstyrol scheiterte, wurde an deren Stelle Phenylacetylen-lithium (XIVa) oder die entsprechende *Grignard*-Verbindung XIVb verwendet. Damit kann die Umsetzung mit  $\beta$ -Hydrindon (XV) ohne weiteres durchgeführt werden. Es entsteht hierbei allerdings 2-Oxy-2-(phenyl-äthynyl)-hydrinden (XVI), welches durch Dehydratisierung mit p-Toluolsulfosäure in siedendem Benzol in 2-(Phenyl-äthynyl)-inden (XVII) übergeht. Das En-in XVII — farblose Nadeln vom Smp. 100° — wird bestenfalls mit 48-proz. Ausbeute aus XV erhalten und sollte mit seiner Konjugation von doppelter und dreifacher Bindung das Dien VIII ersetzen können.



<sup>1)</sup> Vgl. H. J. Baker & J. Strating, R. **60**, 391 (1941); E. Dane, Angew. Ch. **52**, 36 (1939), und A. **532**, 45 (1937).

<sup>2)</sup> Mit Selenioxyd in Essigsäureanhydrid; K. Alder & M. Schumacher, A. **570**, 181 (1950).

<sup>3)</sup> 2 anellierte Fünfringe, die gemeinsame Partner eines aromatischen Ringes sind, konnten bisher nicht festgestellt werden. Siehe Fluoranthren; J. v. Braun & E. Anton, B. **62**, 145 (1929).

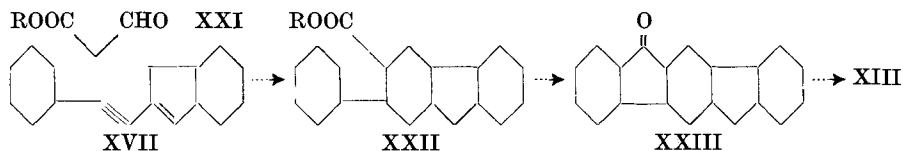
<sup>4)</sup> K. Ziegler, K. Richter & B. Schnell, A. **443**, 177 (1925); K. H. Meyer & K. Schuster, B. **55**, 817 (1922).

Die Durchführung der Reaktion von XV mit XIVa oder XIVb ist jedoch umständlich. Zudem muss XV aus 1-Oxy-2-brom-hydrinden (XVIII) in einer<sup>1)</sup> oder zwei<sup>2)</sup> Operationen unter beträchtlichem Materialverlust hergestellt werden. Deshalb würde der Übergang von XVIII zu XVII durch Ersatz des Bromatoms in XVIII gegen Phenyl-äthynyl und Wasserabspaltung eine wesentliche Vereinfachung bedeuten. So wie das Bromatom in XVIII mit Alkalihydroxyd gegen Hydroxyl und mit Alkalimethylat gegen Methoxyl ausgetauscht werden kann, sollte es ebenfalls möglich sein, dasselbe mit Phenylacetylen-natrium (XIVc) durch Phenyl-äthynyl zu ersetzen. Die Versuche zur Darstellung von 1-Oxy-2-(phenyl-äthynyl)-hydrinden (XIX) führten aber zu keinem eindeutigen Erfolg.

Es wurden nun zahlreiche, aber vergebliche Versuche angestellt, um Maleinsäureanhydrid (I) an 2-(Phenyl-äthynyl)-inden (XVII) zu 2-Phenyl-dihydro-fluoren-dicarbon-säureanhydrid-(3,4) (XX) zu addieren, welches nach Aromatisierung und Oxydation ebenfalls den Körper X ergeben müsste. Trotz mannigfaltiger Variationen der Lösungsmittel und Bedingungen kann auch nach Zusatz von Polymerisationsinhibitoren (Hydrochinon, Methylenblau<sup>3)</sup>) das Addukt XX nicht erhalten werden. Bei Temperaturen unter 140° tritt keine Reaktion ein, während bei höheren Temperaturen alles zu glasigen Schmelzen polymerisiert, die teilweise in Alkalien löslich sind. Den wahrscheinlichen Grund für die Reaktionsträgheit des En-ins XVII stellt sowohl das Vorhandensein der zahlreichen Substituenten als auch die Einbeziehung einer Doppelbindung des konjugierten Systems in den Fünfring des Indens dar. Deshalb wurde auf die Reduktion des En-ins XVII zum Dien VIII verzichtet, da für dessen Addition an I dieselben Schwierigkeiten zu erwarten sind.

#### Kondensationsversuch von XVII mit Formyl-essigsäure-äthylester (XXI).

Sowohl Inden wie Fluoren besitzen infolge ihrer Methylengruppe die Fähigkeit, sich mit Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluss von Alkalien zu Fulvenen zu kondensieren<sup>4)</sup>. Könnte nun ein Aldehyd gefunden werden, dessen  $\alpha$ -Methylen durch eine ausgeprägte Prototropiefähigkeit ausgezeichnet ist, so könnte ausser der Kondensation seiner Carbonylgruppe mit dem Methylen im 2-(Phenyl-äthynyl)-inden (XVII) noch mit einem Ringschluss durch Addition des  $\alpha$ -Methylens des Aldehyds an die Dreifachbindung gerechnet werden. Einen derartigen Aldehyd stellt der Formyl-essigsäure-äthylester (XXI) dar, dessen Natriumsalz XXIa leicht zugänglich ist<sup>5)</sup>. Die Kondensation von XVII mit XXIa sollte über ein intermediäres Reaktionsprodukt durch Umlagerung zu 2-Phenyl-fluoren-carbonsäure-(3)-äthylester (XXII) führen, der nach Verseifung und Ringschluss trans-Fluorenacenon (XXIII) ergeben muss.



Die zahlreichen Kondensationsversuche in Alkohol, Äther und Pyridin bei 0–80° führten — trotz Auftreten der bei diesen Reaktionen charakteristischen Rotfärbungen — selbst nach langer Dauer entweder zur Rückgewinnung von XVII oder zu unbrauchbaren Schmierem.

Da weder die Diensynthese noch die Kondensation brauchbare Resultate ergaben, wurde ein völlig neuer Weg eingeschlagen, der schliesslich zum Kohlenwasserstoff XIII führte.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer & T. Hesse, J. pr. [2] **158**, 317 (1941).

<sup>2)</sup> N. Levin, B. E. Graham & K. G. Kolloff, J. Org. Chem. **9**, 385 (1944).

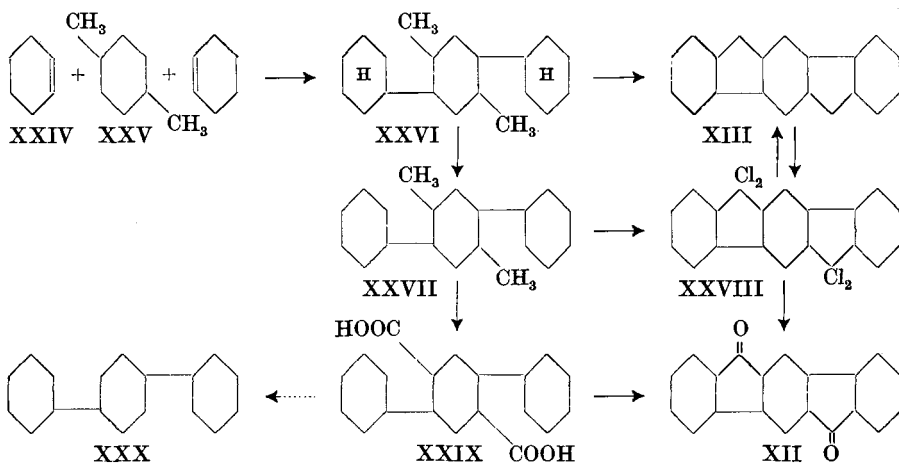
<sup>3)</sup> W. Flaig, A. **568**, 11 (1950).

<sup>4)</sup> Inden: J. Thiele, B. **33**, 3395 (1900); W. Bernthsen, A. **415**, 274 (1918). — Fluoren: J. Thiele & F. Henle, A. **347**, 290 (1906); R. Kuhn & A. Winterstein, Helv. **11**, 116 (1928).

<sup>5)</sup> L. Beer & P. Halbig, DRP 708513 (1938).

## Allgemeiner Synthesenweg von XIII.

*Bodroux*<sup>1)</sup> kondensierte Cyclohexen (XXIV) mit einem Überschuss von p-Xylol (XXV) nach *Friedel-Crafts* zu Cyclohexyl-p-xylol, wobei er geringe Mengen eines Dicyclohexyl-p-xylols gewann. Obwohl keine Beweise dafür vorliegen, ist aus rein räumlichen Gründen anzunehmen, dass sich die Cyclohexyle ebenfalls in Parastellung zueinander befinden, womit die zweifache Kondensation zu 1,4-Dimethyl-2,5-dicyclohexyl-benzol (XXVI) führt<sup>2)</sup>. Auf dem Wege der Aromatisierung sollte XXVI in 1,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-benzol (XXVII) übergeführt werden, in welchem sich die beiden Methylene zu Carboxylen oxydieren liessen, was 2,5-Diphenyl-terephthalsäure (XXIX) ergäbe. Doppelter Ringschluss derselben führte dann eindeutig zu trans-Fluorenacendion (XII) und dessen Reduktion zu trans-Fluorenacen (XIII).



Die Ausbeute bei der *Friedel-Crafts*-Kondensation steigt durch Änderung der Molverhältnisse auf 2 Mole XXIV und 1 Mol XXV auf 67%, womit XXVI bequem zugänglich ist.

Aromatisierung von XXVI zu 1,4-Dimethyl-2,5-diphenylbenzol (XXVII) und Aromatisierung von XXVI unter Ringschluss zu trans-Fluorenacen (XIII).

Der Versuch, XXVI mit Schwefel bei 190–260° zu XXVII zu aromatisieren, führt trotz Schwefelwasserstoffentwicklung nur zu polymeren Harzen. Ebenso verlaufen die Versuche mit Selenioxyd in Essigsäureanhydrid, sowie je 3 Brom- oder Chloratome in die Cyclohexyle einzuführen und mit Pyridin, methanolischer Kalilauge oder durch Erhitzen auf 200° je 3 Mole Halogenwasserstoff abzuspalten, erfolglos.

<sup>1)</sup> D. Bodroux, Ann. chim. [10] 11, 511 (1929); C. r. 186, 1005 (1928).

<sup>2)</sup> Die gleiche Annahme wird für die *Friedel-Crafts*-Kondensation von Cyclopenten mit p-Xylol von P. Cagniant, A. Deluzarche & G. Chatelus, C. r. 224, 1064 (1947), vgl. C. 1947, 729, gemacht.

Die Aromatisierung von XXVI gelingt zu etwa 40% mit dem weniger polymerisierend wirkenden Selen durch längeres Erhitzen in der Schmelze. Quantitativ kann die Aromatisierung auf katalytischem Wege mit 10-proz. Palladiumkohle durch Erhitzen in der Schmelze auf 280° durchgeführt werden. Arbeitet man dagegen bei 400° in der Dampfphase, so erfolgt Aromatisierung unter gleichzeitigem Ringschluss<sup>1)</sup> zu trans-Fluorenacen (XIII). Die Ausführung der Reaktion erfordert jedoch wegen der hohen Schmelz- und Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe die Überwindung grösserer apparativer Schwierigkeiten, die durch Verwendung eines neuartigen Dehydrierungsapparates mit innerem Kreislauf behoben werden können<sup>2)</sup>. XIII stellt farblose Blättchen vom Smp. 300—302° dar und ist auffallend schwerlöslich. Leider zwang das frühzeitige Erlahmen des Katalysators (Verstopfung der zu feinporigen Zylinderkohle) zur vorübergehenden Einstellung der Versuche in der Dampfphase.

Oxydationsversuche mit XXVII zur Darstellung der 2,5-Diphenyl-terephthalsäure (XXIX).

Schon die ersten Versuche mit Permanganat-Lösung am Rückfluss scheiterten am hohen Smp. und der Schwerlöslichkeit von XXVII (selbst bei feinsten Verteilung von XXVII durch Adsorption an Aluminiumoxyd). Ergebnislos blieben ferner die Oxydationsversuche mit verdünnter Salpetersäure am Rückfluss<sup>3)</sup>, mit Salpetersäure, Dichte 1,09, bei 200° im Einschlussrohr, in Essigsäure und Schwefelsäure mit Chromtrioxyd oder Dichromat. Einzig die Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäureanhydrid<sup>4)</sup> bei 10—15° zum 1,4-Bis-diacetoxymethyl-2,5-diphenyl-benzol und anschließende Weiteroxydation mit Kaliumpermanganat führte zu wenig Säure (Zers. 250—260°), deren geringe Menge nicht zu eingehender Reinigung ausreichte. Jedoch konnte eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad zum Diketon XII ringgeschlossen werden, wie die violett-rote Ausfällung in Wasser zeigte (siehe unten). Die Darstellung der Säure XXIX hätte ausserdem zum Beweis der Richtigkeit der Synthese beitragen sollen, da sie durch Decarboxylierung in das bekannte Terphenyl (XXX) vom Smp. 210° übergehen muss.

Ringschluss von XXVII durch Chlorieren bei erhöhter Temperatur zu 9,9;12,12-Tetrachlor-trans-fluorenacen (XXVIII) und Verseifung zu trans-Fluorenacendion (XII).

*De Diesbach* und Mitarbeiter<sup>5)</sup> zeigten in mehreren Untersuchungen, dass o-Methyl-benzophenon-Systeme durch Chlorieren bei 180° nach dem Verfahren von *Thörner & Zinke*<sup>6)</sup> leicht in die entsprechenden meso-Dichlor-anthrone übergeführt werden. Ähnlich

<sup>1)</sup> Vgl. *M. Orchin & E. O. Woolfolk*, Am. Soc. **67**, 122, 499 (1945).

<sup>2)</sup> Die genaue Beschreibung der Anordnung und ihrer Wirkungsweise befindet sich im experimentellen Teil.

<sup>3)</sup> *E. Clar*, B. **81**, 67 (1948).

<sup>4)</sup> *J. Thiele & E. Winter*, A. **311**, 355 (1900).

<sup>5)</sup> *H. de Diesbach & K. Strebel*, Helv. **8**, 556 (1925); *H. de Diesbach & P. Döbelmann*, Helv. **14**, 369 (1931).

<sup>6)</sup> *W. Thörner & Th. Zinke*, B. **10**, 1477 (1877).

sollte es bei o-Methyl-diphenyl-Systemen zur Schliessung eines Fünfringes kommen. Wird XXVII einem 8–10stündigen, trockenen Chlorstrom bei 185° ausgesetzt, so erhält man Tetrachlor-trans-fluorenacen (XXVIII) in Form gelber Kristalle (Zers. bei 330°), die sich unter den gleichen Bedingungen auch aus trans-Fluorenacen (XIII) bilden. Durch Behandeln von XXVIII mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad entsteht unter Chlorwasserstoffabspaltung trans-Fluorenacendion (XII), das beim Verdünnen als violett-roter Niederschlag ausfällt. Da die Feinheit des Niederschlages und seine Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln die Abtrennung von der wässrigen Schwefelsäure sehr erschwert, wurde die Verseifung von XXVIII in siedendem Nitrobenzol am Rückfluss unter Zusatz von etwas Wasser und Kupfer(II)-chlorid als Katalysator vorgenommen. Das Rohprodukt fällt direkt als violett-rote Nadeln (90% Ausbeute) an, die rein bei 346° schmelzen und durch ein Bis-phenylhydrazon charakterisiert sind.

Reduktion von XXVIII zu trans-Fluorenacen (XIII).

Das Tetrachlor-Derivat XXVIII lässt sich durch Erhitzen in Pyridin mit Zink und 90-proz. Essigsäure leicht zum Kohlenwasserstoff XIII reduzieren. Der Versuch, XIII mit Dichromat oder Chromtrioxyd in Eisessig zu XII zu oxydieren, schlug fehl. Ebenso war Selendioxyd in siedendem Amylalkohol nicht in der Lage, den Kohlenwasserstoff anzugreifen.

## Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

### 1. Endo-cis-Fluorenaphen (VII).

2-Phenyl-fluorenon-carbonsäure-(1) (V). In einem 250 cm<sup>3</sup> Schliffkolben werden 3 g AlCl<sub>3</sub> und 70 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> vorgelegt. Unter den Rückflusskühler hängt man an einen Glasstab eine Glasfilterhülse und beschickt sie mit 1 g 3,6-Diphenyl-phthalsäureanhydrid (IV)<sup>2)</sup>. Durch 4stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad wird das Anhydrid langsam in den Kolben gelöst, wobei es zur Umsetzung mit dem AlCl<sub>3</sub> gelangt. Man zerlegt den Kolbeninhalt mit verd. HCl und bläst das CS<sub>2</sub> mit Dampf ab. Der gelbe Niederschlag wird in Äther aufgenommen und die Säure mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Diese Lösung wird nach Abblasen des gelösten Äthers ½ Std. mit etwas Kohle geschüttelt und anschliessend filtriert. Die Säure V wird durch Ansäuern und Filtrieren isoliert. Durch Umkristallisieren aus Xylol ergeben sich 0,85 g (85%) V vom Smp. 198–200°.

endo-cis-Fluorenaphendion (VI). 1,4 g V, 10 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub>, 10 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> und 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden ½ Std. auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Danach besteht der Kolbeninhalt aus einem orangegefärbten Brei. Man saugt ab und wäscht portionsweise mit feuchtem Äther. Der Niederschlag ist dann orangegelb geworden. Er wird nach dem Trocknen bei 100° (Rohausbeute 1,15 g) aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausbeute 0,95 g (72%) orangegelbe Nadeln vom Smp. 298–300°.

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Mikroanalysen wurden im Untersuchungslaboratorium der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik* in Ludwigshafen a. Rh. unter Leitung von Herrn Dr. B. Wurzschnitt ausgeführt. Die Angaben der Ein- und Auswaagen ohne Wassermenge beziehen sich auf die Sauerstoffbestimmung.

<sup>2)</sup> Ch. Weizmann, E. Bergmann & L. Haskelberg, Soc. 1939, 391.

Nach Sublimation bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $220^\circ$  Blocktemperatur schmelzen sie scharf bei  $300^\circ$ .

endo-cis-Fluorenaphen (VII). 1 g VI und 5 g Zinkstaub werden in 3 Portionen bei 10 Torr und  $360^\circ$  Blocktemperatur im Röhrchen destilliert. Das leicht gelbliche Sublimat wird aus Toluol über Kohle 2mal umkristallisiert. Man erhält fast farblose Nadeln oder Blättchen vom Smp.  $285-287^\circ$ , Ausbeute 300 mg (33,5%).

Zur Analyse wird 2mal bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $180^\circ$  Blocktemperatur sublimiert. Fast farblose Blättchen vom Smp.  $286,5-287,5^\circ$ , die nur in siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich sind.

7,371 mg Subst. gaben 25,599 mg  $\text{CO}_2$  und 3,674 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$  (254,3) Ber. C 94,45 H 5,55 Gef. C 94,77 H 5,57%

## 2. Trans-Fluorenacen (XIII).

2-(Phenyl-äthynyl)-inden (XVII) aus Phenylacetylen (XIV) und  $\beta$ -Hydrindon (XV). 2-Oxy-2-(phenyl-äthynyl)-hydrinden (XVI) aus XIVa und XV: Die folgenden Operationen werden bis zum Zerlegen der Reaktionsprodukte mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in einer trockenen  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und unter ständigem Rühren ausgeführt.

2,2 g (0,022 Mol) XIV und 40  $\text{cm}^3$  abs. Äther werden auf  $-15^\circ$  Innentemperatur abgekühlt und langsam mit 28  $\text{cm}^3$  einer ätherischen Phenyllithium-Lösung, entsprechend 0,154 g (0,022 Mol) Li, versetzt. Man lässt innerhalb 4 Std. auf etwa  $+5^\circ$  auftauen und erhitzt 15 Min. zum Sieden. Nach erneutem Abkühlen auf  $-15^\circ$  wird eine Lösung von 2,6 g (0,02 Mol)  $\text{XV}^1$  in 40  $\text{cm}^3$  abs. Äther innerhalb 30 Min. eingetropft, ohne die Temperatur über  $-10^\circ$  steigen zu lassen. Nach langsamem Auftauen (am besten über Nacht), werden 60  $\text{cm}^3$  abs. Äther hinzugefügt und 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Der Kolbeninhalt wird mit 20-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  unter Kühlung zerlegt und die ätherische Schicht mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Äthers unterzieht man den Rückstand so lange der Wasserdampfdestillation, bis kein XIV und XV mehr übergehen. Das verbleibende braune Öl wird in Petroläther aufgenommen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter Zusatz von Kohle getrocknet und auf 70  $\text{cm}^3$  eingedampft. Es kristallisieren über Nacht — zum Schluss noch 2 Std. in einer Kältemischung — 1,8 g (38% auf XV berechnet) XVI vom Smp.  $85-87^\circ$ .

Zur Analyse wird erneut aus Petroläther umkristallisiert und bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $80^\circ$  Blocktemperatur sublimiert. Farblose Nadeln, gut löslich in Benzol und Alkohol, wenig in Petroläther, Smp.  $86,5-87,5^\circ$ .

6,660 mg Subst. gaben 21,235 mg  $\text{CO}_2$  und 3,588 mg  $\text{H}_2\text{O}$

5,970 mg Subst. gaben 1,150 mg  $\text{CO}_2$

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$  Ber. C 87,16 H 6,02 O 6,84%  
 (234,3) Gef. „ 87,01 „ 6,02 „ 7,0 %

2-(Phenyl-äthynyl)-inden (XVII): 2,1 g XVI werden in 250  $\text{cm}^3$  abs. Benzol gelöst, mit einer Lösung von 100 mg im Vakuum entwässerter p-Toluolsulfosäure in 50  $\text{cm}^3$  abs. Benzol versetzt und 4 Std. unter kräftigem Sieden gehalten. Die erkaltete Lösung wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser neutral gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und das Benzol abgedampft. Der Rückstand (1,75 g) wird in siedendem Gasolin mit Kohle entfärbt und in einer Kältemischung zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 1,55 g (80%) vom Smp.  $98-100^\circ$ .

Zur Analyse wird 2mal bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $95^\circ$  Blocktemperatur sublimiert. Farblose Nadeln vom Smp.  $99-100^\circ$ , gut löslich in Benzol und Alkohol, wenig in Petroläther und Gasolin.

5,625 mg Subst. gaben 19,434 mg  $\text{CO}_2$  und 2,931 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$  (216,3) Ber. C 94,40 H 5,60% Gef. C 94,28 H 5,83%

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer & T. Hesse, J. pr. [2] 158, 317 (1941); N. Levin, B. E. Graham & K. G. Kolloff, J. Org. Chem. 9, 385 (1944).



XVII aus XIVb und XV: Die folgenden Operationen werden bis zum Abfiltrieren des Niederschlages in einer trockenen  $N_2$ -Atmosphäre und unter ständigem Rühren durchgeführt.

10,2 g (0,1 Mol) XIV werden in 25 cm<sup>3</sup> abs. Äther langsam mit 100 cm<sup>3</sup> einer 1-molaren ätherischen Äthylmagnesiumbromid-Lösung (entsprechend 2,4 g = 0,1 Mol Mg) bei Zimmertemperatur versetzt und anschließend 3 Std. am Rückfluss erhitzt. Die Lösung von XIVb wird mit 4 kg Eis und 1 kg NaCl auf  $-15^\circ$  Innentemperatur abgekühlt und innerhalb 1 Std. 6,6 g (0,05 Mol) XV in 40 cm<sup>3</sup> abs. Äther eingetropft. Das Ganze lässt man über Nacht in der Kältemischung stehen. Danach hat sich ein weisser Niederschlag gebildet, der noch  $\frac{1}{2}$  Std. am Rückfluss erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit abs. Äther gewaschen. Trocken ergeben sich 16 g der Additionsverbindung XVI in Form ihres Magnesiumsalzes.

Dieses wird unter 500 cm<sup>3</sup> Benzol mit  $NH_4Cl$ -Lösung zerlegt, die benzolische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Es werden dann 250 cm<sup>3</sup> trockenes Benzol zugesetzt und zum vollständigen Trocknen der Lösung wieder abdestilliert. Danach setzt man 1 g entwässerte p-Toluolsulfosäure zu und erhitzt 8 Std. am Rückfluss. Nach Ausziehen mit  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser, Trocknen über  $CaCl_2$  und Abdampfen des Benzols ergeben sich 6,5 g Rückstand, der aus Benzol-Petroläther (1:1) über Kohle umgelöst wird. Ausbeute 5,25 g (48,5% auf XV berechnet) vom Smp.  $98-100^\circ$ .

1,4-Dimethyl-2,5-dicyclohexyl-benzol (XXVI): 106 g (1 Mol) über Na destilliertes p-Xylol (XXV), 200 cm<sup>3</sup>  $CS_2$  und 20 g gepulvertes  $AlCl_3$  werden in einem 1-Liter-Dreihalskolben auf  $0^\circ$  abgekühlt und unter kräftigem Rühren langsam mit 164 g (2 Mol) Cyclohexen (XXIV) versetzt. Den über Nacht breiig gewordenen Kolbeninhalt nimmt man in 2 l Benzol auf und schüttelt 2mal mit 150 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl und ebensoviel Wasser durch. Die über  $CaCl_2$  getrocknete Lösung wird auf 250 cm<sup>3</sup> eingedampft. Ausbeute 182 g (67%) XXVI vom Smp.  $150-152^\circ$ . Durch Umkristallisieren aus 250 cm<sup>3</sup> Toluol steigt der Smp. auf  $152-154^\circ$ .

Zur Analyse wird 2mal bei 10 Torr und  $150^\circ$  Blocktemperatur sublimiert. Farblose Nadeln vom Smp.  $154-155^\circ$ , mässig löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut in Essigester.

5,420 mg Subst. gaben 17,760 mg  $CO_2$  und 5,222 mg  $H_2O$

$C_{20}H_{30}$  (270,4) Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 89,42 H 10,78%

1,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-benzol (XXVII). Aromatisierung mit Selen: 10,8 g (0,04 Mol) XXVI und 20 g (ungef. 0,24 Mol) Se werden 30 Std. auf  $340-350^\circ$  Innentemperatur gehalten. Die Schmelze zieht man mit 250 cm<sup>3</sup> Essigester aus und filtriert heiss vom unverbrauchten Se (annähernd 10 g) ab. Es ergeben sich 3,5 g farblose Nadeln vom Smp.  $178-181^\circ$ , die nach erneuter Kristallisation aus Essigester bei  $180-182^\circ$  schmelzen. Beim Einengen der Mutterlaugen auf 60 cm<sup>3</sup> wird noch eine weitere Fraktion (0,5 g) vom Smp.  $176-178^\circ$  erhalten.

Zur Analyse wird die Fraktion vom Smp.  $180-182^\circ$  3mal bei 10 Torr und  $170^\circ$  Blocktemperatur sublimiert. Farblose Nadeln vom Smp.  $182-184^\circ$ , mässig löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Essigester, schwer löslich in Petroläther.

5,568 mg Subst. gaben 19,058 mg  $CO_2$  und 3,392 mg  $H_2O$

$C_{20}H_{18}$  (258,3) Ber. C 92,97 H 7,03% Gef. C 93,40 H 6,81%

Aromatisierung mit Palladiumkohle: 10,8 g XXVI und 2 g 10-proz. Pd-Kohle<sup>1)</sup> werden in einem Langhalskölbchen auf  $280-290^\circ$  Innentemperatur erhitzt. Nach etwa 30 Std. haben sich ungefähr 5,4 l (710 Torr,  $20^\circ$ ) entwickelt, wonach die Reaktion so langsam verläuft, dass man abbrechen muss. Die Schmelze wird in insgesamt 300 cm<sup>3</sup> Essigester aufgenommen und vom Katalysator abgesaugt. Das auf 200 cm<sup>3</sup> eingedampfte Filtrat liefert 6,5 g farblose Nadeln vom Smp.  $179-182^\circ$  und nach Einengen der Mutterlaugen auf 60 cm<sup>3</sup> noch weitere 1,1 g vom Smp.  $176-179^\circ$ . Beide Fraktionen werden aus 150 cm<sup>3</sup> Essigester umkristallisiert. Ausbeute 6,5 g (63%), Smp.  $180-182^\circ$ .

<sup>1)</sup> Bereitet nach L. Gattermann, Manuel pratique de chimie organique, 28. Auflage, Paris 1946, Seite 371.

Der aus den Mutterlaugen erhaltliche Rückstand lässt sich erneut zur Aromatisierung verwenden.

trans-Fluorenen (XIII). Dehydrierungsapparat mit innerem Kreislauf für hochschmelzende Substanzen: Bei katalytischen Dehydrierungen in der Dampfphase sind im allgemeinen die Umsätze gering. Daher ist es erforderlich, das Reaktionsgut mehrmals über den Katalysator zu leiten. Zu diesem Zweck wird die Substanz verdampft, der Dampf durch Zumischen eines inerten Gases oder durch Vakuum verdünnt, das verdünnte Gemisch auf Reaktionstemperatur vorgeheizt über den Katalysator geleitet und anschliessend wieder kondensiert. Soll das Verfahren ausserdem kontinuierlich arbeiten, so muss das Kondensat wieder in den Verdampfer zurückfliessen können. Die bisher in der Literatur vorgeschlagenen Laboratoriumsapparate<sup>1)</sup> sehen zu diesem Zweck einen äusseren Kreislauf vor, was die im Laboratorium sehr unbequeme Aufheizung äusserer Teile bedingt. Es wurde deshalb ein neuer Dehydrierungsapparat konstruiert, bei dem alle Vorgänge innerhalb eines einzigen Reaktionsgefässes auf dem Wege eines inneren Kreislaufes stattfinden: Ein Tauchsieder verdampft an seinem unteren Teil das Reaktionsgut, die Dämpfe steigen zwischen ihm und einem Rohr hoch und müssen so vorgeheizt die weiter oben liegende Katalysatormasse durchstreichen, welche ebenfalls vom Tauchsieder auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt wird. Oberhalb des Katalysators zwingt dann eine Glocke die Dämpfe zur Umkehr, die sich an den luftgekühlten Wänden des äusseren Reaktionsrohres kondensieren und in den Boden desselben zurückfliessen, wo sie erneut verdampft werden können. Die Wärmeerzeugung erfolgt in einem Widerstandsdraht und die Temperaturmessung mit einem Thermoelement. Die ganze Apparatur muss vakuumfest sein und kann mit einfachen Laboratoriumsmitteln ohne Schliffe oder Einschmelzungen und ohne grosse Kenntnisse im Glasblasen hergestellt werden.

Der Tauchsieder (vgl. Fig. 1) besteht aus dem Heizstab (a) und der Glashülse (b). a wird aus einem Pyrex-Glasrohr von 4 mm Durchmesser und 360 mm Länge gefertigt. Auf die unteren 100 mm zieht man dünnes Asbestpapier feucht auf und rollt es zwischen zwei Glasplatten. Nach Ziehen durch eine Flamme ergibt sich so eine dünne Asbestschicht. Als Heizwiderstand dient ein Widerstandsdraht für maximal 100 Watt Leistungsaufnahme. Man steckt das eine Ende durch das Rohrinne und fixiert es unten mit einem Asbeststopfen. Auf die Asbestschicht wickelt man nun möglichst eng (12–15 Windungen pro 10 mm, je nach Stärke des Drahtes) den grössten Teil des Drahtes auf und führt das verbleibende Ende mit Windungen grosser Steigung nach oben. Dort wird es dann durch eine kleine Rohrschelle aus dünnem Blech befestigt. Die Verbindung mit den Drähten der Stromzuführung stellt man mittels einer Porzellanklemme her, die mit dem oberen Rohrteil von a durch Umwickeln mit Isolierband fest verbunden wird. b wird aus einem Pyrex-Glasrohr von 10 mm Durchmesser durch Zuschmelzen an einem Ende hergestellt und 50 mm vom zugeschmolzenen Ende durch Zusammenschieben in der Flamme etwas verdickt, so dass ein Wulst entsteht. Seine ganze Länge wird auf 350 mm abgestuft. a soll mühelos in b eingeführt werden können. Das Katalysatorrohr (c) wird aus einem 90 mm langen Pyrex-Glasrohr von etwa 22 mm lichter Weite durch Einbuchten bei 50 mm vom einen Ende an drei Stellen gefertigt. Dabei muss noch so viel lichte Weite bleiben, dass c mit seinem langen Ende nach unten leicht von oben über b gezogen werden kann und die Einbuchtungen von c das Gleiten über den Wulst von b verhindern. Die beiden Aluminiumblechringe (d) werden aus dünnem Blech so geschnitten und zurechtgefeilt, dass sie gerade zwischen c und b passen. Sie werden mit einem Dorn durchlöchert und sollen den granulierten Katalysator nicht durchfallen lassen. Das obere enthält ausserdem eine grössere Bohrung zum Durchlass der Kapillare (f) für das Thermoelement (g). Der Kondensator (h) wird aus einem weiteren (35 mm Durchmesser) und einem engeren (13 mm lichte Weite) Pyrex-Glasrohr durch Zusammensetzen hergestellt. Die Länge des weiteren

<sup>1)</sup> J. Tausz & N. v. Putnoky, B. 52, 1572 (1919); L. Ruzicka & M. Stoll, Helv. 7, 89 (1924); vgl. auch Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner, Helv. 34, 959 (1951).

Teils soll etwa 90–100 mm und diejenige des engeren etwa 160–170 mm betragen. Das engere Ende wird durch einen Gummistopfen (l) geführt, der ausserdem noch ein Ansatzrohr (m) aufnimmt. Das hervorragende Ende von h wird mit einem Stück dickwandigem Gummischlauch (i) überzogen, durch den die zwei Drähte des Thermoelements (g) führen.

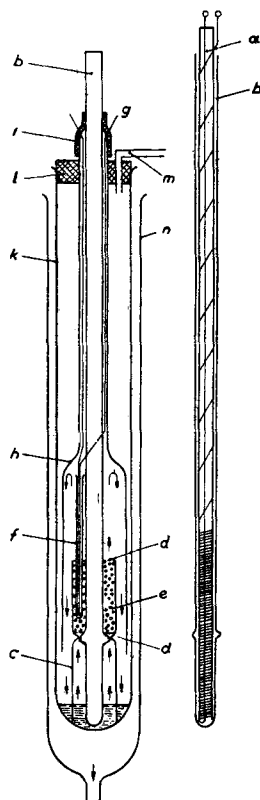


Fig. 1.

Dehydrierungsapparat  
mit innerem Kreislauf für  
hochschmelzende  
Substanzen.

- a Heizstab
- b Glashülse
- c Katalysatorrohr
- d Aluminiumblechringe
- e Katalysator
- f Kapillare für Thermoelement
- g Thermoelement
- h Kondensator
- i Gummischlauch
- k Reaktionsrohr
- l Gummistopfen
- m Ansatzrohr für Vakuum
- n Mantelrohr

Zu diesem Zweck durchsticht man i im mittleren Teil an zwei gegenüberliegenden Stellen und zieht die Drähte von g so weit durch, dass die Messlötstelle etwa 250 mm nach unten zu liegen kommt. b wird von unten in h eingeführt, wobei g in die Kapillare (f) gut eingleiten muss und sich die Drähte von g zwischen b und h nicht berühren dürfen. Das Reaktionsrohr (k) besteht aus einem einseitig zugeschmolzenen Pyrex-Glasrohr von 40 mm Durchmesser und 300 mm Gesamtlänge. Es passt gut in ein weiteres Mantelrohr (n), durch das ein Luftstrom von oben nach unten gesaugt werden kann.

Zusammensetzen des Apparates: Man steckt h und m in den Gummistopfen (l) und zieht das Schlauchstück (i) mit g über h. c wird von oben über b bis zur Auflage auf den Wulst geführt und ein Aluminiumblechring (d) eingesetzt. Der verbleibende Raum zwischen c und b wird mit dem granulierten Katalysator (etwa 2–2,5 g) gefüllt und mit dem anderen Aluminiumblechring (d) abgedeckt. Die Kapillare (f) wird durch die Bohrung in d gesteckt und b von unten in h eingeführt. Durch Einsetzen des ganzen Aggregates in das Reaktionsrohr (k) überzeugt man sich, dass die Glashülse (b) und das Katalysatorrohr (c) bis fast auf den Boden von k reichen. Man entfernt das Aggregat wieder und füllt in k etwa 2–10 g Substanz ein, die man über der Flamme zum Schmelzen bringt und führt das Aggregat wieder ein. Das Ganze wird im Mantelrohr (n) befestigt und der Heiz-

stab (a) eingesetzt. Man beginnt sofort mit der Stromzufuhr, die über einen Widerstand je nach Belieben reguliert werden kann. Sobald der Katalysator die gewünschte Temperatur erreicht hat, stellt man den Luftstrom ein und verringert den Druck auf mindestens 200 Torr. Sollte die Flüssigkeit zu stossen anfangen, so geht man mit dem Druck wieder etwas höher.

Zum Abstellen lässt man den Druck wieder ansteigen und stellt den Heizstrom ab. Das Aggregat soll dann bald, möglichst noch vor Beginn der Kristallisation des Reaktionsgutes, entfernt werden. Man bewahrt es in einer gleichen Röhre wie k auf. Etwa vorhandene Substanzreste im Aggregat können leicht durch Ausheizen im Vakuum und Kühlen der äusseren Röhre mit Wasser heraussublimiert werden.

Dehydrierung von XXVI in der Dampfphase zu XIII: Der Dehydrierungsapparat wird mit 2 g 20-proz. Pd-Zylinderkohle und 5,4 g XXVI beschickt und der Katalysator auf 400° geheizt. Sobald die Substanz im Reaktionsrohr vollständig durchgeschmolzen ist, legt man ein Vakuum von etwa 120 Torr an, während man durch das Mantelrohr einen kräftigen Luftstrom saugt. Diese Bedingungen werden 2 Std. lang aufrecht erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich langsam gelblich und zeigt bald eine leichte Fluoreszenz. Nach dem Erkalten nimmt man die Kristallmasse in 50 cm<sup>3</sup> siedendem Toluol auf und filtriert heiss über Kohle. Die blättchenförmigen Kristalle werden nochmals aus Toluol über Kohle umkristallisiert. Ausbeute 1 g (20%), Smp. 298—300°.

Zur Analyse wird 3mal bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr und 180—190° Blocktemperatur sublimiert. Farblose Nadelchen, die sich zu blättchenförmigen Aggregaten zusammenlegen, Smp. 300—302°, wenig löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Eisessig.

6,105 mg Subst. gaben 21,040 mg CO<sub>2</sub> und 3,209 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub> (254,3) Ber. C 94,45 H 5,55% Gef. C 94,05 H 5,88%

9,9; 12,12-Tetrachlor-trans-fluorenen (XXVIII). Chlorierungsanlage: Die Chlorierung wird in einer Umlaufapparatur vorgenommen, in der die verbrauchten Reaktionsgase (überschüssiges Cl<sub>2</sub> und HCl) von einer Pumpe abgesaugt und dem Cl<sub>2</sub>-Wäscher wieder zugeführt werden (vgl. Fig. 2). Auf diese Weise kann theoretisch fast das ganze Cl<sub>2</sub> zur Umsetzung gebracht und praktisch 90% vom sonst benötigten KMnO<sub>4</sub> eingespart werden.

XXVIII durch Chlorieren von XXVII: 500 mg XXVII werden bei 185° 8 Std. lang zunächst einem langsamen, dann einem kräftigen Chlorstrom ausgesetzt. Die Reaktionsmasse (von gelben Kristallen durchsetzt) wird in 5 cm<sup>3</sup> siedendem Xylol aufgenommen. Es ergeben sich 350 mg (46%) XXVIII vom Zersp. 330° (Sintern ab 300°). Die gelben Prismen lösen sich nur in hochsiedenden, aromatischen Lösungsmitteln. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst in der Wärme mit gelb-grüner Färbung unter HCl-Abspaltung.

Zur Analyse wird erneut aus Xylol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 100° Blocktemperatur 2 Std. lang getrocknet. Smp. 330° unter Zers.

6,020 mg Subst. gaben 13,535 mg CO<sub>2</sub> und 1,530 mg H<sub>2</sub>O

26,15 mg Subst. verbrauchten 12,70 cm<sup>3</sup> 0,02-n. AgNO<sub>3</sub>

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub> Ber. C 61,25 H 2,58 Cl 36,17%

(392,1) Gef. „ 61,35 „ 2,84 „ 34,4 %

XXVIII durch Chlorieren von XIII: 100 mg XIII werden in 0,5 cm<sup>3</sup> Trichlorbenzol wie oben chloriert. Nach dem Erkalten saugt man 75 mg XXVIII ab, die die gleichen Eigenschaften aufweisen wie oben.

trans-Fluorenenacendion (XII) durch Verseifung von XXVIII: 1 g XXVIII wird in 30 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol in einem Langhalskölbchen mit Einhängekühler unter Zusatz von wenig CuCl<sub>2</sub>-Lösung und Wasser 30 Min. zum kräftigen Sieden erhitzt. Die Lösung ist danach tief braunrot geworden. Nach Stehen über Nacht ergeben sich 0,7 g violett-rote, an KMnO<sub>4</sub> erinnernde Nadeln, die nur in hochsiedenden Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus Brombenzol umkristallisiert, ergeben sich 0,45 g (62,5%) vom Smp. 343—345°.

Zur Analyse wird bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $230^\circ$  Blocktemperatur sublimiert. Smp.  $345\text{--}346^\circ$ .

5,370 mg Subst. gaben 16,760 mg  $\text{CO}_2$  und 1,850 mg  $\text{H}_2\text{O}$

6,342 mg Subst. gaben 1,955 mg  $\text{CO}_2$

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Ber. C	85,09	H	3,57	O	11,34%
(282,3)	Gef. „	85,17	„	3,85	„	11,2 %

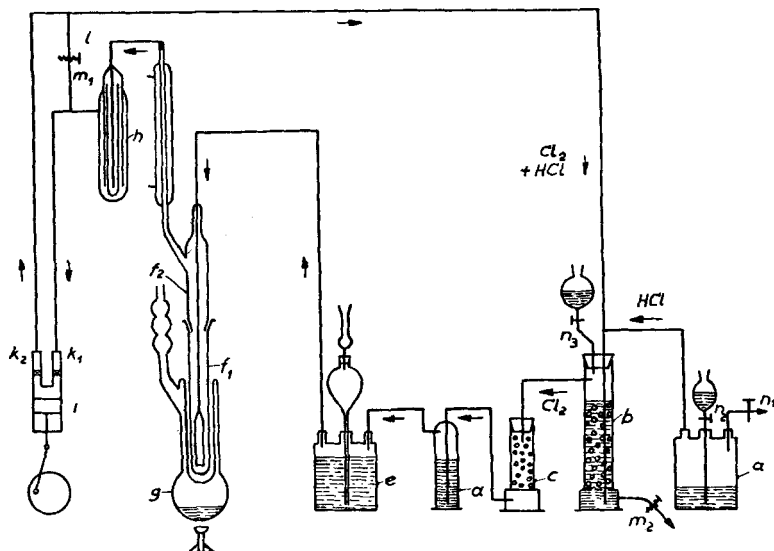


Fig. 2.

Umlaufapparatur zur Chlorierung bei erhöhter Temperatur.

- a HCl-Entwickler mit Entlüftungshahn  $n_1$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zufluss  $n_2$
- b  $\text{Cl}_2$ -Wäscher mit Füllkörpern,  $\text{KMnO}_4$ -Lösung-Zufluss  $n_3$  und Abfluss  $m_2$
- c  $\text{CaCl}_2$ -Trockenturm
- d  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Waschflasche
- e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -gefüllter Gasometer mit Druckgefäß
- $f_1$  Reaktionsrohr mit Einleitungsrohr und Kühlaufsatz  $f_2$
- g Heizgefäß mit Rückflusskühler
- h Abscheider
- i Pumpe mit  $k_1$  Einlass- und  $k_2$  Auslassventil
- l Kurzschlussleitung mit Schraubklemme  $m_1$  zur Regulierung des Gasstromes.

9,12-Bis-phenylhydrazon des trans-Fluorenacendions (XII): Zu 100 mg XII in  $50\text{ cm}^3$  n-Amylalkohol gibt man 10 Tropfen Eisessig und 150 mg Phenylhydrazin. Nach 4stündigem Erhitzen unter Rückfluss hat sich ein gelber Niederschlag gebildet, den man aus Phenetol umkristallisiert.

Zur Analyse wird 4 Std. im Hochvakuum bei  $120^\circ$  Blocktemperatur getrocknet. Smp.  $273\text{--}275^\circ$  (Zers.).

6,021 mg Subst. gaben  $0,674\text{ cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $26^\circ$ , 754 Torr)

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (462,5) Ber. N 12,11% Gef. N 12,13%

trans-Fluorenacen (XIII) durch Reduktion von XXVIII: 200 mg XXVIII und 200 mg Zinkstaub werden mit  $20\text{ cm}^3$  Pyridin und  $2\text{ cm}^3$  90-proz. Essigsäure 30 Min. am Rückfluss erhitzt. Die Lösung nimmt bald violette Färbung an und klärt sich wieder auf. Es werden dann nochmals 200 mg Zinkstaub und  $1\text{ cm}^3$  90-proz.

Essigsäure zugesetzt und erneut 30 Min. erhitzt. Durch Absaugen der heissen Lösung wird vom ungelösten Zn befreit und das gelbliche Filtrat in 100 cm<sup>3</sup> 2-n.HCl eingerührt. Den weissen Niederschlag sammelt man auf einem Faltenfilter, wäscht mit heisser, verdünnter HCl sowie Wasser aus und trocknet bei 70°. Die weisse, pulverisierte Masse (100 mg) wird aus 10 cm<sup>3</sup> Toluol über Kohle umkristallisiert. Ausbeute 80 mg (61,5%) fast farblose Blättchen oder Nadeln vom Smp. 298—300°, die mit dem katalytisch erhaltenen Produkt keine Smp.-Depression zeigen.

### Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren zum doppelten Ringschluss des 3,6-Diphenyl-phtalsäureanhydrids zum Keto-indeno-(2',1':1,2)-fluorenon und dessen Reduktion zum Indeno-(2',1':1,2)-fluoren (endo-cis-Fluorenaphen VII) angegeben.

2. Die Synthese des Indeno-(1',2':2,3)-fluorens (trans-Fluorenapen XIII), ausgehend von p-Xylol und Cyclohexen, wird mitgeteilt.

3. Ein Dehydrierungsapparat mit innerem Kreislauf für hochschmelzende Substanzen wird beschrieben.

4. Das in der Anthrachinon-Reihe bekannte Ringschlussverfahren der Chlorierung bei erhöhter Temperatur von o-Methyl-benzophenon-Systemen wird auf die Fluoren-Reihe für o-Methyl-diphenyl-Systeme übertragen und am 1,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-benzol (XXVII) erfolgreich durchgeführt. Zur praktischen Ausführung der Chlorierung bei erhöhter Temperatur wird eine Umlaufapparatur vorgeschlagen.

Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz).

---

## 293. Recherches sur quelques éthylnylcarbinols et la réactivité du méthyl-2-butyne-3-ol-2

par Fr. Moulin.

(6 X 51).

De nombreuses méthodes de synthèse d'éthylnylcarbinols ont déjà été décrites. Elles sont presque toutes basées sur une condensation d'acétylène avec un composé carbonylé, sous l'action d'un agent de condensation alcalin. L'utilisation de ces méthodes s'accompagne souvent de quelques difficultés, telles que l'emploi d'ammoniac liquide comme solvant ou d'amidure de sodium comme réactif. Pourtant l'une d'elles, préconisée pour la première fois par Faworski<sup>1)</sup> en 1934, et mise au point récemment par Vavon, Dulou & Lozac'h<sup>2)</sup>, peut être facilement réalisée et se révèle particulièrement apte à des synthèses de laboratoire. L'agent de condensation est la potasse caustique

<sup>1)</sup> Brevet russe 31017; C. 1934 I, 2488.

<sup>2)</sup> Vavon, Dulou & Lozac'h, «Manipulations de chimie organique» 1946, page 56.