

Chem. Ber. 64, 917-925 (1931)

133. A. Wanscheidt und B. Moldavski: Über die Reduktion der aromatischen Carbinole mit Gemischen von Zinnchlorür und Jodwasserstoff.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Medizin. Instituts in Leningrad.]
(Eingegangen am 10. Februar 1931.)

Wie vor kurzem mitgeteilt wurde¹⁾, lassen sich manche Triaryl-carbinole durch Zinnchlorür in kochender essigsaurer Lösung reduzieren, wobei die entstehenden Radikale entweder sich dimerisieren oder in stabilere Umwandlungs-Produkte übergehen:



So erhält man z. B. aus *g*-Aryl-fluorenolen Diaryl-di-biphenylen-äthane und aus Triphenyl-carbinol *p*-Benzhydriyl-tetraphenylmethan.

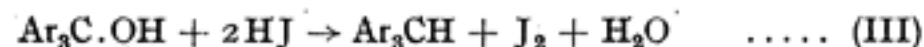
Läßt man jedoch SnCl_2 auf *g*-Aryl-xanthenole einwirken, so bleibt die Reaktion auf der Stufe der Komplexsalz-Bildung stehen, und nur Xanthidrol selbst wandelt sich dabei leicht in Dixanthyl um. Ferner werden Diaryl-carbinole vom Benzhydriol-Typus von SnCl_2 gar nicht reduziert, und andererseits beobachtet man bei der Einwirkung desselben Reduktions-Mittels auf manche Triaryl-carbinole (z. B. Triphenyl-carbinol) oder *g*- α -Naphthyl-fluorenol die Bildung nicht unbedeutlicher Mengen Triaryl-methane. Zinnchlorür ist also imstande, die Triaryl-

¹⁾ B. 63, 1362 [1930].

carbinole, wenn auch selten und nur bei längerem Kochen, auch nach der Gleichung:



zu reduzieren. Will man dagegen aromatische Carbinole schnell und glatt in Di- bzw. Triaryl-methane überführen, so gelingt dies am leichtesten auf dem von Tschitschibabin vorgeschlagenem Wege²⁾, und zwar durch kurze Behandlung der Carbinole mit überschüssigem Jodwasserstoff-Eisessig:



Diese Reaktion verläuft nämlich so leicht, daß man z. B. Triphenyl-carbinol schon in der Kälte quantitativ in Triphenyl-methan verwandeln kann. Die Ausscheidung von freiem Jod hindert jedoch die bequeme Verfolgung der Reduktion und führt zur Verunreinigung der durch wäßriges Bisulfit abgeschiedenen Triaryl-methane durch absorbiertes Jod, zu dessen Entfernung eine Behandlung des Äther-Auszugs mit Alkalilauge nötig erscheint. Andererseits würde eine solche Reduktions-Methode, infolge des hohen Jod-Preises, bei Anwendung von größeren Mengen von Carbinolen zu kostspielig sein.

Wir fanden nun, daß man diese Nachteile des an und für sich sehr guten Verfahrens auf folgendem Wege umgehen kann: Stellt man sich vor, daß in der Lösung ein Carbinol, SnCl_2 und HJ gleichzeitig zugegen sind, so sollte das Carbinol (da die Reaktion III viel leichter als die Reaktionen I und II verläuft), nicht mit Zinnchlorür, sondern in erster Linie mit Jodwasserstoff reagieren. Da aber andererseits freies Jod sich leicht durch SnCl_2 nach dem Schema:



reduzieren läßt, so sollte ein Gemisch von SnCl_2 mit HJ Triaryl-carbinole ebenso leicht wie HJ allein, aber ohne Jod-Ausscheidung, zu den betreffenden Triaryl-methanen reduzieren, was die Beobachtung der Halochromie und somit die Verfolgung der Reaktion ermöglichen dürfte. Ferner ließ sich erwarten, daß die Reduktion auch mit ungenügenden Mengen HJ in derselben Richtung quantitativ verlaufen würde, falls in der Lösung pro Mol. Carbinol 1 Mol. SnCl_2 vorhanden wäre. Der Jodwasserstoff sollte deswegen einen katalytischen Einfluß auf die Reduktion der Carbinole durch SnCl_2 ausüben; andererseits aber müßte die Reduktion durch SnCl_2 in Gegenwart von HJ, sofern letzteres Carbinole zu Triaryl-methanen reduziert, ausschließlich nach Schema II verlaufen. In Wirklichkeit aber wäre die Reduktion in diesem Falle aus den Reaktionen III und IV zusammengesetzt, denn dabei wäre ja von der Reduktion des Carbinols nur mittels HJ bzw. SnJ_2 und nicht mittels SnCl_2 zu sprechen.

Diese Ausführungen ließen sich nun leicht durch das Beispiel des Triphenyl-carbinols bestätigen: Vermischt man nämlich eine kalte Lösung von Triphenyl-carbinol in Eisessig mit einer klaren Lösung von SnCl_2 in rauchender Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich gelb-orange, und diese Färbung ist tagelang haltbar. Gibt man jedoch ein paar Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure oder einen Jod-Krystall hinzu, so entfärbt sich die Lösung auch dann rasch, wenn die Menge des HJ nur einen kleinen Bruchteil

der zur Reduktion des vorhandenen Carbinols theoretisch erforderlichen Menge ausmacht. Versetzt man endlich die Lösung mit Wasser, so scheiden sich weiße Krystalle von reinem Triphenyl-methan ab, das man mit fast quantitativer Ausbeute isolieren kann.

Die Reduktion des Carbinols durch SnCl_2 in Gegenwart von HJ verläuft also in derselben Richtung und ebenso leicht wie die Reduktion des Carbinols mittels HJ allein. Die Frage nach dem Mechanismus der Reaktion könnte auch durch das Studium der Kinetik derselben beantwortet werden, denn falls die Reduktion des Carbinols nur mittels HJ stattfände, sollte die Reaktion, der Unveränderlichkeit der HJ-Konzentration wegen, monomolekular verlaufen; im Falle einer Reduktion nach Gleichung II wäre dagegen ein polymolekularer Verlauf der Reaktion zu erwarten. Wir bereiteten daher Lösungen von Carbinol, SnCl_2 und HJ bestimmter Konzentration und verfolgten die Reduktion, indem wir aus der Lösung von Zeit zu Zeit Proben entnahmen und sie mit einer 0.1-n. Jod-Lösung titrierten. Dabei fanden wir, daß die Reduktion nur in Gegenwart von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ Mol. HJ pro Mol. Carbinol und SnCl_2 in der Kälte genügend langsam verläuft, um ihre Geschwindigkeit messen zu können, und daß man dabei tatsächlich befriedigende Konstanten erster Ordnung erhält. Wird jedoch die HJ-Konzentration bzw. die Temperatur erhöht, so ist die Reaktion schon in wenigen Augenblicken beendet.

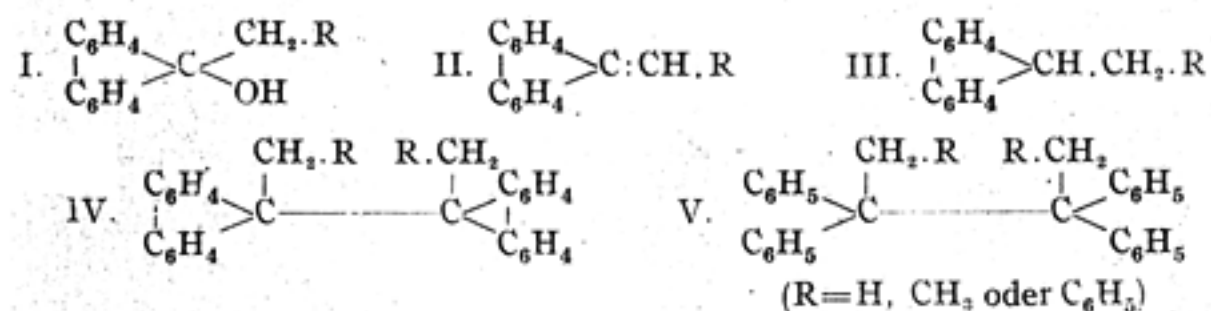
Besonders anschaulich läßt sich diese Erscheinung am Beispiel des α -Naphthyl-diphenyl-carbinols demonstrieren, dessen Lösungen in Gegenwart von SnCl_2 sehr dunkel gefärbt sind, jedoch nach Zugabe von HJ, schon nach wenigen Sekunden, farblos werden, wobei quantitativ α -Naphthyl-diphenyl-methan entsteht. Um so deutlicher aber tritt der Einfluß der HJ-Zugabe beim *o*-Phenyl-xanthenol hervor, denn dieses Carbinol bzw. dessen Chlorid ergibt, wie wir früher betonten, mit SnCl_2 ein rotes Komplexsalz, das sich nicht weiter verändert. Fügt man jedoch der Lösung etwas Jod hinzu, so verschwindet die rote Farbe nach kurzer Zeit, weil sich das Carbinol in *o*-Phenyl-xanthen verwandelt. Am Beispiele des Benzhydrols und anderer Carbinole gelang es uns schließlich zu zeigen, daß auch diejenigen Carbinole, die überhaupt nicht mit SnCl_2 reagieren, in Gegenwart von HJ ziemlich leicht in die betreffenden Methan-Derivate übergehen. Daraus und aus anderen, im Versuchs-Teil erwähnten Beispielen, ist ersichtlich, daß man zur Reduktion aromatischer Carbinole zu den betreffenden Methan-Derivaten statt Jodwasserstoff-Eisessig eine Lösung von SnCl_2 , die etwas HJ enthält, in zahlreichen Fällen mit Vorteil verwenden kann.

Dennoch ergab sich, daß in manchen Fällen die Darstellung der Polyaryl-methane aus Carbinolen auf diesem Wege nicht gelingt. So erhält man aus Xanthydrolyd und $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$ nur Dixanthylyl und kein Xanthen. Andererseits scheidet sich aus einer Lösung von *o*-Phenyl-fluorenol und SnCl_2 in Gegenwart von HJ sofort Diphenyl-di-biphenylen-äthan ab, und erst nach längerem Kochen mit überschüssigem $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$ gelingt es, dieses Zwischenprodukt in *o*-Phenyl-fluoren überzuführen.

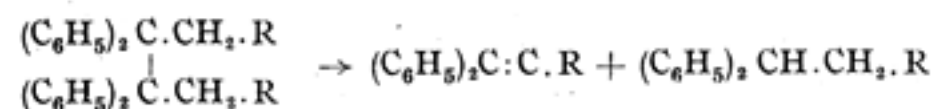
Was nun die *o*-Alkyl-fluorene der Formel I anbetrifft, so haben unsere Vorversuche mit *o*-Methyl-, *o*-Äthyl- und *o*-Benzyl-fluorenol erwiesen, daß derartige Carbinole durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ sehr leicht dehydratisiert werden, wobei Dibenzofulvene (II) entstehen, und daß auch HJ in kaltem Eisessig *o*-Äthyl-fluorenol in *o*-Äthyliden-fluoren verwandelt. Daher waren wir einigermassen überrascht, als sich nach Hinzufügen eines Gemisches

²⁾ B. 44, 441 (1911).

von $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$ zu den Lösungen der genannten Carbinole in Eisessig hochschmelzende Krystalle abschieden, die weder Fulvene, noch 9-Alkylfluorene darstellten. Die Analyse und die Ermittlung des Mol.-Gewichts haben gezeigt, daß die gewonnenen Substanzen noch unbekannte Dialkyl-dibiphenylen-äthane (IV) darstellen.



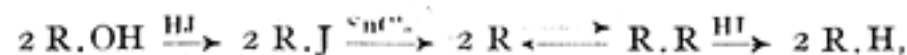
Letztere sind von gewissem Interesse für die Radikal-Chemie, denn die analogen, von Ziegler und Schnell³⁾ studierten Dialkyl-tetraphenyl-äthane (V) sind bekanntlich sehr unbeständig und werden leicht, manchmal schon bei Zimmer-Temperatur, nach der Gleichung:



zerlegt. Dagegen stellen die von uns isolierten Dialkyl-dibiphenylen-äthane gut krystallisierende und in festem Zustande anscheinend unbegrenzt haltbare Körper dar, deren Schmp. etwa gegen 200° liegt, und die beim Kochen mit Jodwasserstoff-Eisessig nicht verändert werden. Allerdings neigen auch sie zur Disproportionierung, denn die einmal geschmolzenen Substanzen weisen viel niedrigere und unscharfe Schmp. auf, und die Lösung des Dibenzylderivates in Brom-benzol färbt sich beim Kochen intensiv gelb, offenbar infolge der Bildung von Benzyliden-fluoren. Dennoch sind unsere Kohlenwasserstoffe viel beständiger als die Dialkyl-tetraphenyl-äthane, was in gutem Einklange mit der bekanntlich größeren Beständigkeit des Diphenyl-di-biphenylen-äthans gegenüber der des Hexaphenyl-äthans steht.

Die Bildung der Dialkyl- bzw. Diaryl-di-biphenylen-äthane aus 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-fluorenolen und die Entstehung von Dixanthyl aus Xanthhydrol, die in Eisessig in Gegenwart von $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$ stattfindet, veranlaßten uns zu prüfen, ob diese Carbinole ein abweichendes Verhalten auch gegen Jodwasserstoff-Eisessig aufwiesen. Wir fanden in der Tat, daß, wenn man zu einer heißen Lösung von 9-Phenyl-fluorenol Jodwasserstoff-Eisessig hinzufügt, auch hier eine Ausscheidung von Diphenyl-di-biphenylen-äthan stattfindet. Bei nachfolgendem Kochen in Gegenwart von überschüssigem HJ geht jedoch der Niederschlag unter Bildung von 9-Phenyl-fluoren wieder in Lösung. Läßt man dagegen eine Lösung von 9-Phenyl-fluorenol in siedenden Jodwasserstoff-Eisessig eintropfen, so geht das Carbinol direkt in 9-Phenyl-fluoren über. Mischt man schließlich kalte essigsäure Lösungen von 9-Phenyl-fluorenol und Jodwasserstoffsäure zusammen, so findet keine Reduktion statt, sondern es wird ein gelber Nieder-

schlag abgeschieden, der die Eigenschaften eines instabilen Jodids aufweist: er scheidet nämlich beim Erwärmen leicht Jod aus und liefert beim Kochen sogar in niedrigsiedenden Lösungsmitteln Diphenyl-di-biphenylen-äthan. Daraus kann man schließen, daß die Reduktion des 9-Phenyl-fluorenols mittels Jodwasserstoffs sich nach folgendem Schema vollzieht:



wobei die Diphenyl-di-biphenylen-äthan-Bildung bei Abwesenheit eines großen Überschusses an HJ und besonders in Gegenwart von SnCl_2 stattfindet. Dagegen wird das Radikal in Gegenwart von erheblichen Mengen HJ sofort hydriert.

Nach einem ähnlichen Schema findet wahrscheinlich auch die Umsetzung der 9-Alkyl-fluorenole mit $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$ statt, da vorhandenes Zinnchlorür die Abspaltung des Jods in der zweiten Stufe der Reaktion begünstigt. Die Umsetzung bleibt aber in diesem Falle auf der Stufe des dimolekularen Radikals stehen, denn letzteres wird, wie erwähnt, durch HJ-Eisessig nicht angegriffen.

Kocht man jedoch 9-Alkyl-fluorenole mit einem großen Überschuss an HJ-Eisessig, so werden sie glatt und rasch zu den betreffenden 9-Alkyl-fluorenen (III) reduziert. So erhielten wir ohne Mühe in reinem Zustande festes 9-Methyl- und 9-Benzyl-fluoren, sowie flüssiges 9-Äthyl-fluoren, die früher von Wislicenus und Mocker⁴⁾ auf komplizierterem Wege dargestellt worden sind. Andererseits stellten wir fest, daß die 9-Alkyl-fluorene ebenso leicht aus den entsprechenden Fulvenen und Jodwasserstoff-Eisessig dargestellt werden können. Berücksichtigt man jedoch, daß die 9-Alkyl-fluorenole vom Typus I in Gegenwart von kleinen Mengen Mineralsäuren, einschl. HJ, außerordentlich leicht Wasser abspalten, so kann man vermuten, daß die Reduktion derselben mittels HJ zu den 9-Alkyl-fluorenen über die Zwischenstufe der Fulven-Bildung verläuft.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von Polyaryl-methanen durch Reduktion der Carbinole mittels $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$.

Zur Darstellung von Triphenyl-methan wurde eine heiße Lösung von 2.6 g Triphenyl-carbinol (1 Mol.) in 25 ccm Eisessig mit 0.2 g Natriumjodid (0.2 Mol.) und einer Lösung von 3 g Zinnchlorür (1.3 Mol.) in 5 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) im CO_2 -Strom vermischt, wobei die Flüssigkeit sich augenblicklich entfärbte und teilweise den Kohlenwasserstoff in Form von öligen Tropfen ausschied, die nach Zugabe von 10 ccm Eisessig in Lösung gingen. Nach Eingießen dieser Mischung in 300 ccm Salzsäure wurde ein weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Letzterer wurde auf dem Glasfilter mit Salzsäure und dann mit Wasser gut ausgewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet. Er gab mit konz. H_2SO_4 keine gelbe Färbung, schmolz bei 92° und stellte fast völlig reines Triphenyl-methan dar. Ausbeute 2.35 g oder 96% d. Th.

Mit ebensoguter Ausbeute läßt sich auch α -Naphthyl-diphenyl-methan in der Kälte darstellen. Fügt man nämlich zu einer Lösung von

³⁾ A. 437, 227 [1921].

⁴⁾ B. 46, 2772 [1913].

0.9 g α -Naphthyl-diphenyl-carbinol in 25 ccm Eisessig bei 25° unter CO₂ eine salzsaure Lösung von 1 g SnCl₂ und 0.08 g HJ hinzu, so verschwindet die anfangs sehr starke Halochromie schon nach 5 Min. vollständig, wobei die Flüssigkeit sich entfärbt und farblose Krystalle ausscheidet. Nach dem Eingießen in Salzsäure erhält man etwa 0.82 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 150.5°, welcher konz. H₂SO₄ nicht färbt und reines α -Naphthyl-diphenyl-methan darstellt.

Läßt man dagegen auf α -Naphthyl-diphenyl-carbinol SnCl₂ allein einwirken, so entfärbt sich die Lösung bei 100° nach etwa 10 Min. zwar ebenfalls, jedoch bilden sich dabei Phenyl-chrysofluoren und ein unscharf bei etwa 130–140° schmelzender Körper, welcher weder α -Naphthyl-diphenyl-methan, noch eine Mischung des letzteren mit dem Fluoren-Kohlenwasserstoff darstellt.

Zur Gewinnung von 9-Phenyl-xanthen vermischt man eine heiße, gelbrote Lösung von 0.3 g 9-Phenyl-xanthenol in 35 ccm Eisessig und 1 ccm Salzsäure mit einer Lösung von 0.5 g Zinnchlorür und 0.04 g HJ, wobei eine leuchtend rote Färbung entsteht. Schon nach 1 Min. aber entfärbt sich die Lösung vollständig und scheidet beim Versetzen mit Wasser weiße Krystalle vom Schmp. 145.5° in einer Menge von 0.26 g ab. Die rote Verbindung des Phenyl-xanthylichlorids mit SnCl₂ ist also in Gegenwart von HJ unbeständig und wird fast quantitativ zu 9-Phenyl-xanthen reduziert.

Etwas schwieriger gelingt die Reduktion des Benzhydrols zu Diphenyl-methan. Jedoch kann man leicht zeigen, daß sich gegebenenfalls die Reduktion des Carbinols auch in Gegenwart einer ungenügenden Menge HJ ausführen läßt, wenn die Lösung SnCl₂ enthält. Kocht man z. B. eine Mischung von 1.84 g Benzhydrol (1 Mol.), 2.9 g Zinnchlorür (1.3 Mol.), 1.3 g HJ (1 Mol.) und 6 ccm rauchender Salzsäure in 25 ccm Eisessig 1 Stde. im CO₂-Strom und extrahiert dann die sich nach Wasser-Zusatz bildende Mischung mit Äther, so erhält man nach dem Verdampfen des Äthers in der Kälte etwa 1.1 g einer krystallinischen Substanz, die den Schmp. 24° aufweist. Man gewinnt also dabei reines Diphenyl-methan mit einer Ausbeute von 70% d. Th., obgleich die Menge des vorhandenen Jodwasserstoffs nur zur Reduktion der Hälfte des Carbinols ausreichen kann, und obgleich Benzhydrol mit SnCl₂ allein überhaupt nicht reagiert.

Schließlich stellten wir noch fest, daß auch Benzilsäure, Di- α -naphthyl-carbinol, Fluorenol, 9- α -Naphthyl-fluorenol und 9- α -Naphthyl-xanthenol mittels eines Gemisches von SnCl₂ und HJ zu den betreffenden Methan-Derivaten quantitativ reduziert werden können.

II. Kinetik der Reduktion des Triphenyl-carbinols mit SnCl₂ + HJ.

Die Versuche wurden mit 0.05-n. Lösungen von reinem Triphenyl-carbinol in Eisessig und einer unter CO₂ filtrierten Lösung von 4.5 g kryst. Zinnchlorür, 10 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) und 0.254 bzw. 0.127 g Jod in 90 ccm Eisessig ausgeführt. Die Reduktion erfolgte in einem langhalsigen Rundkolben, der sich in einem Ostwaldschen Thermostaten befand und mit einem CO₂-Entwickler verbunden war.

Die quantitative Verfolgung der Reaktion gelang dadurch, daß man dem Reduktions-Gemisch vor der Reaktion und dem Gemisch mit dem Carbinol während

der Reaktion mittels einer Pipette unter Ausschluß der Luft, die durch CO₂ verdrängt wurde, Proben entnahm und diese mittels einer 0.1-n. Jod-Lösung titrierte. Zur Ausführung der Versuche wurden jedesmal 15 ccm Carbinol-Lösung und ebensoviele ccm Reduktions-Gemisch verwendet. Die Konstanten wurden nach der Formel $K = 1/t \ln a/a-x$ berechnet, wo x reduziertes Carbinol in % vom Ausgangsmaterial und t die Zeit in Min. bedeutet. Es wurden mehrere Versuche bei $t = 20^\circ$ bzw. 25° , mit einer 0.05-n. Anfangs-Konzentration des Carbinols und bei konstanter, 0.01- bzw. 0.005-n. HJ-Konzentration durchgeführt, von denen zwei nachstehend angeführt seien.

Versuch 1.			Versuch 2.		
$t = 20^\circ$	0.01-n. HJ		$t = 20^\circ$	0.005-n. HJ	
t	x	K	t	x	K
4'	23.16	0.0658	3'	6.98	0.0241
15'	65.26	0.0704	18'	32.56	0.0219
24'	81.05	0.0692	36'	55.81	0.0227
34'	90.53	0.0692	68'	82.56	0.0256
48'	94.74	0.0668	83'	88.37	0.0259
58'	97.89	0.0664	103'	93.02	0.0258
		0.0679	121'	95.35	0.0253
					0.0244

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß Triphenyl-carbinol in 0.05-n. Eisessig-Lösung in Gegenwart eines Überschusses an SnCl₂ und $1/10$ bzw. $1/20$ der theoretisch erforderlichen Jodwasserstoff-Menge schon nach etwa 1 bzw. 2 Stdn. bei 20° fast völlig reduziert wird, und daß die Reaktion monomolekular verläuft. Die Geschwindigkeit der Reduktion ist aber auch von anderen Faktoren abhängig; denn wir erhielten bei Wiederholung der Versuche Nr. 1 und Nr. 2 manchmal höhere Konstanten, z. B. 0.1228 und 0.0316. Andererseits fanden wir, daß dieselbe Reaktion bei 25° etwa 2–3-mal schneller als bei 20° verläuft, denn das Carbinol hatte sich bei 0.01-n. HJ-Gehalt schon nach 13 Min. zu 95% in Triphenyl-methan verwandelt.

III. Einwirkung von SnCl₂ + HJ auf Xanthydrol und 9-Phenyl-fluorenol; Synthese von Dialkyl-di-biphenyl-äthanen.

Vermischt man eine heiße, essigsäure Lösung von 0.5 g 9-Phenyl-fluorenol mit einer siedenden Lösung von 1 g SnCl₂, 1 ccm rauchender Salzsäure und 0.1 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 in 5 ccm Eisessig, so fällt augenblicklich ein weißer, mikro-krystallinischer Niederschlag aus, der unter CO₂ bei 256° schmilzt und in kaltem Anisol farblos, in siedendem dagegen mit brauner Färbung löslich ist, wobei die Lösung beim Erkalten wieder farblos wird. Es ist also Diphenyl-di-biphenyl-äthan entstanden. Letzteres bildet sich auch, wenn man 0.4 g Jodwasserstoffsäure, also mehr als 2 Mol. HJ pro 1 Mol. Carbinol, zur Lösung von Carbinol und SnCl₂ hinzugibt; nur beim Kochen der Lösung verschwindet der zuerst ausgeschiedene Kohlenwasserstoff allmählich wieder und geht in 9-Phenyl-fluorenol über.

Läßt man jedoch eine kochende Lösung von SnCl₂ + HJ in Eisessig auf Xanthydrol einwirken, so bildet sich, auch im Falle eines großen Überschusses von HJ, nur Dixanthyl. Ferner liefern, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist, auch die 9-Alkyl-fluorene bei der Einwirkung

von $\text{SnCl}_2 + \text{HJ}$ die dimeren 9-Alkyl-fluorenyle, obgleich SnCl_2 allein und manchmal auch HJ wasser-bspaltend auf diese Carbinole wirkt.

Diäthyl-di-biphenylen-äthan (IV, $\text{R} = \text{CH}_3$): Gibt man zu einer warmen Lösung von 1.19 g 9-Äthyl-fluorenol in 20 ccm Eisessig 40 ccm einer Lösung von 10 g SnCl_2 , 20 ccm rauchender Salzsäure und 5 g Jod in 80 ccm Eisessig hinzu, so fällt nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag aus. Letzterer wird nach 1 Stde. abgetrennt und in Äther-Lösung mit Natronlauge behandelt. Nach Verdampfen des Äthers erhält man kleine, weiße Krystalle, die bei 190° schmelzen. Ausbeute 0.62 g. Nach dem Umlösen aus Ligroin-Benzol und bei rascher Schmelzpunkts-Bestimmung in einer zugeschmolzenen Capillare verflüssigt sich der Körper dagegen scharf bei 210° (korr.).

0.1471 g Subst.: 0.5012 g CO_2 , 0.0889 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}$. Ber. C 93.21, H 6.79. Gef. C 92.94, H 6.76.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast. 0.0122 g Subst. in 0.0966 g Campher: $\Delta = 14^\circ$. Ber. Mol.-Gew. 382. Gef. Mol.-Gew. 361.

Der Körper stellt also höchstwahrscheinlich Diäthyl-di-biphenylen-äthan dar. In der essigsäuren Lösung bleibt dagegen ein weißer Körper, der sich bei Wasser-Zusatz ausscheidet, bei 104° schmilzt, Brom leicht addiert und mit 9-Äthyliden-fluoren identisch ist.

Dimethyl-di-biphenylen-äthan (IV, $\text{R} = \text{H}$): Werden 1.8 g 9-Methyl-fluorenol in 15 ccm Eisessig mit 50 ccm des oben erwähnten Reduktionsmittels vermischt und der entstandene Niederschlag wie oben weiter behandelt, so erhält man mit einer Ausbeute von 0.5 g nach dem Umkrystallisieren aus Benzol kleine, weiße Krystalle, die bei raschem Erhitzen bei 209° (korr.) schmelzen und das dimere 9-Methyl-fluorenyl darstellen.

0.1256 g Subst.: 0.4313 g CO_2 , 0.0961 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$. Ber. C 93.81, H 6.19. Gef. C 93.65, H 6.15.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast. 0.0116 g Subst. in 0.1009 g Campher: $\Delta = 12.2^\circ$. Ber. Mol.-Gew. 358. Gef. Mol.-Gew. 377.

Dibenzyl-di-biphenylen-äthan (IV, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$): 2.2 g 9-Benzyl-fluorenol wurden in 20 ccm Eisessig mit 40 ccm der reduzierenden Mischung behandelt. Nach 1 Stde. wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Eisessig ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1.1 g. Der Körper stellt farblose Nadeln dar, die bei 203° (korr.) schmelzen. Beim Kochen einer Lösung der Nadeln in Brom-benzol im CO_2 -Strom färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb, offenbar infolge der Bildung von 9-Benzyliden-fluoren.

0.1987 g Subst.: 0.6852 g CO_2 , 0.1085 g H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}$. Ber. C 94.07, H 5.93. Gef. C 94.11, H 5.89.

IV. Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 9-Phenyl-fluorenol und Darstellung von 9-Alkyl-fluorenen.

Gibt man zu einer siedenden Lösung von 0.5 g 9-Phenyl-fluorenol in 10 ccm Eisessig 0.4 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) hinzu, so fallen sofort etwa 0.35 g Diphenyl-di-biphenylen-äthan aus, und nur bei nachfolgendem Kochen des Gemisches mit einem Überschuß von HJ geht der Niederschlag allmählich in das leicht lösliche 9-Phenyl-fluoren über.

Gießt man jedoch umgekehrt eine Lösung des Carbinols in die siedende HJ -Lösung ein, so entsteht kein Niederschlag, da das Carbinol unter diesen Umständen sich rasch in 9-Phenyl-fluoren verwandelt.

Läßt man andererseits Jodwasserstoffsäure in kleinem Überschuß auf die leicht wasser-bspaltenden 9-Alkyl-fluorene in essigsaurer Lösung in der Kälte oder beim Kochen einwirken, so erhält man meistens die betreffenden Fulvene. Fügt man dagegen zur Carbinol-Lösung einen großen Überschuß an HJ , z. B. zu einer Lösung von 0.5 g Alkyl-fluorenol in 5 ccm Eisessig 1 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 hinzu, so werden nach 1 Min. langem Kochen der Lösung die 9-Alkyl-fluorene mit guter Ausbeute erhalten. Zur Abscheidung der letzteren versetzt man die entstehende dunkelbraune Flüssigkeit bis zum Verschwinden der Jodfärbung mit einer Lösung von SnCl_2 in rauchender Salzsäure und dann mit so viel rauchender Salzsäure, daß die Flüssigkeit nur noch hellgelb erscheint. Falls der entstandene Kohlenwasserstoff hoch schmilzt, scheidet er sich dabei direkt in krystallinischem Zustande ab. So erhält man z. B. aus 9-Benzyl-fluorenol mit guter Ausbeute 9-Benzyl-fluoren, das ohne Umkrystallisieren den Schmp. 134° aufweist. Andernfalls wird aus der Lösung ein gelbes Öl abgeschieden, das beim Erkalten entweder erstarrt oder flüssig bleibt. Nach diesem Verfahren erhielten wir z. B. aus 0.5 g 9-Methyl-fluorenol 0.34 g 9-Methyl-fluoren vom Schmp. 44° und aus 0.5 g 9-Äthyl-fluorenol etwa 0.25 g 9-Äthyl-fluoren, das selbst bei 0° nicht erstarrte. Auch die zugehörigen Dibenzofulvene lassen sich auf diese Weise leicht zu den betreffenden 9-Alkylfluorenen reduzieren.