

31. August 1904 bestätigt, wie man auf dem Umschlag des am 5. October 1904 herausgekommenen Heftes (*Gazz. chim. ital.* 34, II, Heft 3) liest. Ein ausführliches Referat über unsere Arbeit ist in den *Rendiconti della Società Chimica di Roma* über die Sitzung vom 23. October (II. Jahrgang, Heft 16, S. 162) erschienen.

Wenn auch die HHrn. Stollé und Hofmann unsere Arbeit nicht kennen konnten, bitten wir sie doch, unsere Priorität anzuerkennen und uns zu gestatten, das Studium der erhaltenen Producte fortzusetzen.

Genua, Allgem. chem. Univ.-Inst.

54. A. Kliegl: Ueber Phenyl-fluoren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. December 1904.)

Von den bei Beginn der vorliegenden, auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath v. Baeyer unternommenen Arbeit (1902) bekannten Darstellungsmethoden des Kohlenwasserstoffes erschien, nachdem Triphenylchlormethan durch Gomberg's Synthese¹⁾ so leicht zugänglich geworden war, am zweckmässigsten die Destillation äquimolekularer Mengen von Triphenylchlormethan und Triphenylcarbinol²⁾. Indess ergaben die angestellten Versuche so geringe Ausbeuten, dass die Gewinnung grösserer Mengen Materials auf diesem Wege unmöglich war³⁾. Dagegen wurde in der Destillation von Triphenylcarbinol mit krystallisirter Phosphorsäure eine handliche Methode gefunden, die Phenylfluoren mit guter Ausbeute liefert.

Im Verlauf der Untersuchung wurde ferner zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes auch von der Reducirbarkeit des Carbinols Gebrauch gemacht. Das Carbinol selbst kann synthetisch erhalten werden durch Condensation von Fluorenon und Brombenzol mittels Magnesium⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3144 u. f. [1900].

²⁾ E. u. O. Fischer, *Ann. d. Chem.* 194, 259 [1878].

³⁾ Eine Notiz Gomberg's (diese Berichte 37, 3545 [1904]) veranlasst mich, zu muthmaassen, dass das von E. u. O. Fischer verwendete Triphenylchlormethan — dargestellt aus Triphenylcarbinol und Phosphorpentachlorid — durch Phosphoroxychlorid verunreinigt war. Daher ihre bessere Ausbeute.

⁴⁾ Die vorliegende Arbeit erschien in München im Sommer 1903 als Dissertationsschrift. Eine Mittheilung darüber in diesen Berichten hat sich leider bis jetzt verzögert. Inzwischen haben Ullmann und v. Wurstemberger (diese Berichte 37, 73 u. f. [1904]) die Darstellung von Phenylfluorenon

Schon der Umstand, dass man sowohl vom Fluoren wie vom Triphenylmethan ausgehend in gleich bequemer Weise zu Phenylfluoren gelangen kann, weist darauf hin, dass es als ein Homologes zu beiden Kohlenwasserstoffen zu betrachten ist: In der Mehrzahl der Fälle reagirt Phenylfluoren wie Fluoren. Immerhin aber zeigen sich bei ihm auch Eigenschaften ähnlich denen des Triphenylmethans. So ersetzt z. B. Halogen im directen Sonnenlicht ebenso wie beim Triphenylmethan¹⁾ das am Methankohlenstoff befindliche Wasserstoffatom, während solches beim Fluoren auf unmittelbarem Wege und ohne dass Halogen auch an eine der Phenylgruppen tritt, bekanntlich bis jetzt unausführbar war. Die Halogenderivate des Phenylfluorens zeigen überdies mit denen des Triphenylmethans²⁾ darin Uebereinstimmung, dass sie beim Erwärmen mit Alkoholen Halogenwasserstoff abspalten und in die entsprechenden Aether übergehen. Dagegen sind sie dem Erhitzen mit Wasser gegenüber ausserordentlich beständig, und zu ihrer quantitativen Ueberführung in Phenylfluorenol bedarf es mehrstündigen Kochens mit ziemlich concentrirter Alkalilauge. Weitaus leichter gelingt die Umwandlung in das Carbinol auf dem Wege über das sehr leicht verseifbare Acetat.

Auch das durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid erhaltene Phenylamido-phenylfluoren erwies sich in seinem Verhalten verschieden von Phenylamido-triphenylmethan: Es liefert in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat, während das Anilid des Triphenylcarbinols unter denselben Bedingungen wieder Anilin abspaltet³⁾.

Von den Versuchen, das Carbinol mit Phenol, Anilin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin in ähnlicher Weise zu condensiren, wie Baeyer und Villiger⁴⁾ dies beim Triphenylcarbinol ausgeführt haben ist nur der Erste gelungen⁵⁾.

Mit wenig concentrirter Schwefelsäure und Eisessig färbt sich das Carbinol wie Triphenylcarbinol orange. Als bald jedoch — sehr rasch beim Erwärmen — fällt, ganz analog dem Verhalten des Fluorenal-

aus Fluorenon und Phenylmagnesiumbromid, die Reduction desselben zum Kohlenwasserstoff, sowie die Condensation des Carbinols mit Phenol schon beschrieben. Ich theile deshalb darüber im Folgenden nur diejenigen Versuchsergebnisse mit, die zur Ergänzung der Angaben von Ullmann und v. Wurstemberger dienen können.

1) Schwarz, diese Berichte 14, 1520 [1881].

2) Hemilian, diese Berichte 7, 1208 [1874].

3) K. Elbs, diese Berichte 17, 703 [1884]; W. Hemilian u. H. Silberstein, diese Berichte 17, 747 [1884].

4) Diese Berichte 35, 3015 u. f. [1902].

5) Siehe Fussnote 4 auf S. 284.

Die Spaltung der Oxybenzoyl-benzoësäure beim Schmelzen mit Aetznatron in Benzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure entschied für Formel 1. So tritt denn die Nitrogruppe beim Phenylfluoren ebenso wie beim Fluoren in Parastellung zur Diphenylbindung (nicht wie beim Triphenylmethan in Parastellung zum Methankohlenstoff)

Beide Nitrokörper geben wie Dinitrofluoren, sowie Trinitro- und Hexanitro-Triphenylmethan mit alkoholischem Kali intensive, unbeständige Färbungen¹⁾, die vermuthlich in der vorübergehenden Entstehung von nitrosauen Salzen ihre Ursache haben.

Für die Bildung einer Acetylverbindung aus Carbinol und Essigsäureanhydrid ist ebensowenig beim Triphenylmethan wie beim Fluoren Analoges zu finden. Denn Triphenylcarbinol reagirt mit Essigsäureanhydrid überhaupt nicht, Fluorenol wird durch Erwärmen damit in Fluorenäther übergeführt²⁾.

Zum Schluss sei mir bezüglich der Arbeit von Hanriot und Saint-Pierre³⁾ über Triphenylmethankalium und den daraus erhaltenen Kohlenwasserstoff C₁₉H₁₄, noch die Bemerkung gestattet, dass ich mich bereits vor mehr als Jahresfrist von der Identität dieses Kohlenwasserstoffs mit Phenylfluoren überzeugt habe und die kürzlich von Werner und Grob⁴⁾ darüber gemachte Angabe bestätigen kann.

Experimenteller Theil.

Phenyl-fluoren.

Zur Darstellung von Phenylfluoren aus Triphenylcarbinol bediente ich mich des folgenden Apparates:

Eine Retorte⁵⁾ von 250 ccm Inhalt, deren Hals soweit verkürzt ist, dass er an seinem Ende etwa 2.5 cm Durchmesser misst, wird durch einen Kork mit einem 22 cm langen, 4.5 cm weiten geraden Vorstoss verbunden, dessen ausgezogenes 15 mm weites Ende in das Kühlrohr eines Wasserkühlers eingefügt wird.

Die Retorte wird mit 40 g Triphenylcarbinol und 80 g krystallisirter, gröblich zerflossener Phosphorsäure gefüllt und unter beständigem Bewegen

¹⁾ Vergl. Schwarz, diese Berichte 14, 1522 [1881].

²⁾ Barbier, Ann. chim. phys. [5] 7, 504.

³⁾ Bull. Soc. chim. [3] 1, 775 u. f. [1889].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 2887 [1904].

⁵⁾ Es empfiehlt sich, zu jeder Destillation eine neue Retorte zu benutzen, da sie einen mehrmaligen Gebrauch in den meisten Fällen nicht aushält, auch ihre Reinigung unverhältnissmässig viel Zeit und Lösungsmittel erfordert. Für den einmaligen Gebrauch aber zeigen auch Retorten aus gewöhnlichem deutschen Glas vollständig genügende Widerstandsfähigkeit. Zu vermeiden jedoch sind Retorten aus sog. Wiener Normalglas, da deren Boden durch die Phosphorsäure schon bei kurzem Erhitzen förmlich aufgelöst wird.

der Flamme vorsichtig erhitzt, bis der gesammte Inhalt der Retorte geschmolzen ist. Sodann heize man allmählich stärker mit einem Dreibrenner oder gut functionirenden Teclu-Brenner.

Der Retorteninhalt theilt sich schon während des Schmelzens in zwei deutliche Schichten, an deren Färbung sich der Verlauf der Destillation trefflich beobachten lässt. Zu Beginn derselben ist die obere Schicht intensiv orange gefärbt (Bildung eines Phosphorsäureesters des Triphenylcarbinols) und grenzt sich von der unteren, heller gefärbten Schicht scharf ab. Alsbald beginnen sich Wasserdämpfe zu entwickeln — von der Zersetzung der Orthophosphorsäure herrührend —, die bereits geringe Mengen Phenylfluoren mit sich führen. Mit der Temperaturerhöhung wächst der Farbenunterschied beider Schichten; von dem Zeitpunkt an, da die untere farblos geworden ist, — das Orange der oberen ist inzwischen in Braun übergegangen —, beginnt die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs regelrecht überzudestilliren. Der grösste Theil des schwach röthlich gefärbten Destillates erstarrt sofort in dem Vorstoss krystallinisch, während geringe Antheile theils durch Sublimation, theils durch die sich immer noch entwickelnden Wasserdämpfe in den Kühler fortgeführt werden, an dessen Wandungen sie sich in langen, feinen Nadeln absetzen. Dabei verwischt sich die Grenze der Schichten mehr und mehr und verschwindet gegen Ende der Destillation vollständig; der gesammte Inhalt der Retorte nimmt eine schmutzig-schwarzbraune Farbe an.

Zum Umkrystallisiren grösserer Mengen bediente ich mich mit Vorliebe des Benzols (Zusatz von Thierkohle, Filtriren durch einen Heisswassertrichter!); die seideglänzenden Nadeln werden mit Aether gewaschen und so vollkommen farblos erhalten. In den Mutterlaugen wurden hie und da beträchtlichere Mengen Triphenylmethan beobachtet, das durch Auskochen des Verdunstungsrückstandes mit wenig 96-procentigem Alkohol leicht entfernt werden kann. Ausbeute 40 — 50 pCt. der Theorie.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenwasserstoffs sind bekannt; den Schmelzpunkt fand ich wie Hemilian¹⁾ bei 145.5°.

0.2215 g Sbst.: 0.7638 g CO₂, 0.1146 g H₂O.

C₁₉H₁₄. Ber. C 94.21, H 5.79.

Gef. » 94.05, » 5.75.

Phenyl-fluorenol²⁾.

Die Synthese wurde analog der Angabe von Ullmann und v. Würstemberger³⁾ ausgeführt. Das nach der Behandlung mit Wasserdampf verbleibende Rohproduct wurde durch Umkrystallisiren aus sehr wenig heissem Tetrachlorkohlenstoff gereinigt.

Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung C₁₉H₁₄O + ½CCl₄ in grossen, farblosen Krystallen von würfeligem Habitus ab, die an der Luft sehr rasch zu verwitern beginnen. Ausbeute 70 — 80 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt der Doppelverbindung ist sehr unscharf und

¹⁾ Diese Berichte 11, 202 [1878].

²⁾ Siche Fussnote 4 auf S. 284.

³⁾ Diese Berichte 37, 73, [1904].

nach der Art des Erhitzens verschieden. Im allgemeinen beginnt die Substanz bei 75° zusammenzusintern und schmilzt ungefähr zwischen 85—88°.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Tetrachlorkohlenstoff wurden die Krystalle eine Viertelstunde auf Thon getrocknet und sodann im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz auf etwa 100° erhitzt. Der Rückstand bleibt bei raschem Erkalten amorph, erstarrt sonst krystallinisch.

0.4150 g Subst. verloren an Gewicht 0.0966 g.

$C_{19}H_{14}O + \frac{1}{2}CCl_4$. Ber. CCl_4 23.28. Gef. CCl_4 22.99.

Eine ähnliche, noch ungenauer schmelzende Verbindung giebt Phenylfluorenl mit Benzol. Schmelzpunkt der von Krystalllösungsmitteln freien Verbindung (aus Ligroin) 107—107.5°.

0.2107 g Subst.: 0.6824 g CO_2 , 0.1031 g H_2O .

$C_{19}H_{14}O$. Ber. C 88.37, H 5.43.

Gef. » 88.33, » 5.44.

Phenyl-brom-flouren.

Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff lässt man 2 Atomgew. Brom, mit etwas Schwefelkohlenstoff verdünnt, im directen Sonnenlicht hinzutropfen. Das Brom wird ziemlich rasch entfärbt, gleichzeitig entweicht in Strömen Bromwasserstoff. Ohne die Abscheidung einiger weniger gelblichen Flocken zu berücksichtigen, wird, nachdem alles Brom absorbiert ist, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Rückstand durch Reiben mit einem Glasstab zur Krystallisation angeregt und nach kurzem Stehen auf Thon abgepresst.

Beim Umkrystallisiren aus Ligroin schied sich das Bromid in schwach gelb gefärbten, concentrisch vereinigten, feinen Nadeln ab, die nach abermaligem Umkrystallisiren bei 99° schmolzen. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, weil es nicht ganz farblos erhalten werden konnte, auch bei öfterem Umkrystallisiren Spuren von Zersetzung zeigte. Doch ist seine Zusammensetzung und Constitution durch sein ganzes Verhalten, wie auch durch die Analysen des aus ihm gewonnenen Carbinols und Aethyläthers sichergestellt.

Löst man das Bromid in heissem Methyl- bzw. Aethyl-Alkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten die betreffenden Aether $C_{19}H_{13}.O.CH_3$ und $C_{19}H_{13}.O.C_2H_5$ ab. Sie wurden durch Umkrystallisiren aus den betreffenden Alkoholen vollkommen farblos erhalten. Der Methyläther krystallisirt in rautenförmigen Krystallen oder langen Prismen. Schmp. 92.5—93°. Der Aethyläther schmilzt bei 113° und krystallisirt in prismatischen Stäbchen.

0.1877 g Subst.: 0.6074 g CO_2 , 0.1089 g H_2O .

$C_{21}H_{18}O$. Ber. C 88.11, H 6.29.

Gef. » 88.26, » 6.45.

Da das Bromid gegen Kochen mit Wasser, Sodalösung, Alkalilauge ausserordentlich beständig ist, verfährt man zweckmässig zu seiner Ueberführung in das Carbinol auf folgende Weise:

Das Bromid wird in Eisessig gelöst und mit überschüssigem krystallwasserhaltigem Natriumacetat aufgeköcht. Die ursprünglich gelbliche Lösung entfärbt sich dabei nahezu momentan. Sie wird noch heiss in Wasser gegossen, die Ausscheidung in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Soda mit Glaubersalz getrocknet. Sie enthält bereits alles Acetat zu Carbinol verseift und wird in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet. Die durch Erhitzen auf etwa 100° bis zur Gewichtsconstanz vom Tetrachlorkohlenstoff befreite Substanz wurde der Analyse unterworfen.

0.1911 g Subst.: 0.6177 g CO_2 , 0.0952 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 88.37, H 5.43.

Gef. » 88.16, » 5.54.

Wie ich eingangs angegeben habe, kann das Carbinol auch auf unmittelbarem Wege aus dem Kohlenwasserstoff erhalten werden: 1 Theil Phenylfluoren, 1 Theil Natriumbichromat und 5 Theile Eisessig wurden 3 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die Lösung sodann in Wasser gegossen, das Carbinol in Aether aufgenommen und in bekannter Weise gereinigt.

Acetylverbindung des Phenyl-fluorens.

Bei dem soeben beschriebenen Verfahren der Ueberführung des Bromids in das Carbinol kann das Zwischenproduct, die Acetylverbindung, auch isolirt werden, wenn man statt Natriumacetat frisch geschmolzenes Kaliumacetat anwendet. Selbstverständlich muss dann das Ausfällen der völlig erkalteten Lösung mit Eiswasser geschehen. Bequemer indess gelangt man dazu durch Acetylierung des Carbinols: Fügt man zu einer Lösung desselben in möglichst wenig Essigsäureanhydrid eine Spur concentrirter Schwefelsäure, so krystallisirt das Acetat alsbald aus. Es kann durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig oder viel Alkohol in farblosen, gedrunge-n-prismatischen, in Aether ziemlich schwer löslichen Krystallen vom Schmp. $169-169.5^{\circ}$ erhalten werden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es sehr leicht wieder verseift.

0.2047 g Subst.: 0.6283 g CO_2 , 0.0981 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 84.00, H 5.33.

Gef. » 83.71, » 5.32.

Oxy-diphenyl-fluoren¹⁾.

Die Condensation des Carbinols mit Phenol wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie dies von Ullmann und v. Wurstemberger²⁾

¹⁾ Siehe Fussnote 4 auf S. 284.

²⁾ Diese Berichte 37, 77, [1904].

beschrieben wurde. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit Wasser ausgefällt und die ätherische Lösung der Ausscheidung in einem Kolben mit viel Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich die Natriumverbindung in weissen, fettig aussehenden Nadeln abscheidet, die nach kurzem Stehen an einer gutwirkenden Saugpumpe über Asbest abgesaugt werden. Die Zersetzung derselben gelingt auffallenderweise mit Salzsäure sehr schwierig. Selbst nach einstündigem Kochen der getrockneten und feingepulverten Substanz mit 20-procentiger Salzsäure war manchmal noch unzersetzte Natriumverbindung vorhanden. Sehr leicht dagegen ist das Phenol mit Eisessig freizumachen. Löst man die nur oberflächlich auf Thon getrocknete Natriumverbindung in sehr wenig heissem Eisessig auf, so krystallisirt beim Erkalten das freie Oxydiphenylfluoren aus. Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig 96-procentigem Alkohol erhält man es in kurzen, büschelförmig vereinigten, farblosen, krystallalkoholhaltigen Nadelchen, die rasch an der Luft zu einer kreideähnlichen Masse verwittern. Schmelzpunkt der durch Erhitzen auf 120° bis zur Gewichtconstanz vollständig vom Krystallalkohol befreiten Substanz $189.5-190^{\circ}$. Frei von Krystalllösungsmitteln erhält man den Körper durch Krystallisiren aus sehr wenig Eisessig.

0.1978 g Subst.: 0.6512 g CO_2 , 0.0967 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 89.82, H 5.39.

Gef. » 89.79. » 5.43.

Beim Behandeln der Verbindung mit wenig Essigsäureanhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhält man das Acetat $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ in äusserst feinen Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig oder viel Alkohol gereinigt werden können. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren 176° .

Diphenyl-fluorenäther.

Eine Lösung von Phenylfluorenol¹⁾ in Eisessig (1:10) wird tropfenweise mit einigen cem concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es tritt sofort dunkelorange Färbung ein, die aber beim Erwärmen nahezu vollständig wieder verschwindet, und es fällt der weisse, amorphe Diphenylfluorenäther aus, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit über Asbest abgesaugt und mit Eisessig sorgfältig ausgewaschen wird. Zur Reinigung wird er am besten nochmals in Chloroform gelöst, mit Alkohol ausgefällt und mit Aether gewaschen, wobei man darauf achte, dass die Lösung in Chloroform nur eine mässige Concentration besitze.

¹⁾ Dieselbe Reaction geben die Halogenderivate, die Aether und das Acetat.

In allen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform, nur wenig löslich, unlöslich in Alkohol und Eisessig. Beginnt beim Erhitzen von etwa 260° ab sich zu verfärben und zusammensintern, wird bei weiterer Steigerung der Temperatur braun, durchscheinend und halbweich und zersetzt sich dann ungefähr zwischen 320° und 360°, ohne dass sich ein auch nur einigermaßen genauer Zersetzungspunkt angeben liesse.

0.1515 g Sbst.: 0.5090 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.5354 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1828 g Sbst.: 0.6122 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₃₈H₂₆O. Ber. C 91.57, H 5.22.
Gef. » 91.63, 91.66, 91.34 » 5.01, 5.10, 5.13.

Phenyl-chlor-fluoren.

In eine Lösung von Phenylfluorenol (1 Mol.) in Benzol wurde die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol.) gegeben und schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem trat eine lebhaftere Salzsäureentwicklung ein. Um die Reaction vollständig zu machen, habe ich noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, sodann die erkaltete Lösung in Eiswasser gegossen, mehrmals damit sorgfältig gewaschen und das Benzol nach dem Trocknen abdestillirt. Der Rückstand erstarrte nach einigem Reiben mit dem Glasstab und Stehen im Vacuum zu einem Krystallbrei, der auf Thon abgepresst und mehrmals aus Gasolin umkrystallisirt wurde. Schmp. 78—79°.

0.1671 g Sbst.: 0.5052 g CO₂, 0.0724 g H₂O.
C₁₉H₁₃Cl. Ber. C 82.46, H 4.70.
Gef. » 82.45, » 4.81.

Gegen Alkalilauge und Alkohole verhält sich Phenylchlorfluoren wie das Bromid; gegen Wasser und Sodalösung ist es nicht ganz so beständig.

Phenyl-anilino-fluoren.

Phenylchlorfluoren (1 Mol.) wurde in Benzollösung mit überschüssigem (mehr als 2 Mol.) Anilin kurze Zeit gekocht. Alsbald schied sich eine reichliche Menge von salzsaurem Anilin ab. Hierauf wurden das Benzol und der Ueberschuss von Anilin mit Wasserdämpfen abgetrieben und der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rückstand nach dem Abpressen auf Thon einmal aus viel Ligroin und einmal aus viel Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 175°.

0.1632 g Sbst.: 0.5388 g CO₂, 0.0862 H₂O. — 0.2158 Sbst.: 8.6 ccm N (14.5°, 710 mm).

C₂₅H₁₉N. Ber. C 90.09, H 5.71, N 4.20.
Gef. » 90.04, » 5.87, » 4.29.

Leitet man in die ätherische Lösung des Anilids trocknen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich ein Chlorhydrat ab, aus dem Wasser wieder Salzsäure abspaltet.

Benzyl-phenyl-fluoren.

6 g Phenylfluoren wurden mit 4 g Benzylchlorid und 10 g gröblich zerstoßenem Aetzkali 6 Stunden lang im Einschmelzrohr allmählich bis auf 230° erhitzt. Das Rohr wurde sodann zerstoßen, sein Inhalt mit Salzsäure ausgekocht und zur Beseitigung des Benzylalkohols mit Wasserdampf behandelt. Der nach dem Erkalten halb feste Rückstand wurde auf Thon getrocknet. Zum Umkrystallisiren eignen sich Eisessig und Ligroin, weniger Alkohol, da die Verbindung darin auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Gedrungen-prismatische Krystalle, die bei 136–137° schmelzen.

C. 2146 g Sbst.: 0.7382 g CO₂, 0.1183 g H₂O.

C₂₆H₂₀. Ber. C 93.98, H 6.02.

Gef. » 93.81, » 6.12.

Phenyl-2-nitro-fluoren.

Phenylfluoren wird in Portionen zu 15 g in je 150 ccm Eisessig gelöst und die Lösung unter lebhaftem Umschütteln rasch abgekühlt, wobei sich der Kohlenwasserstoff ausserordentlich fein vertheilt wieder ausscheidet. Dazu lässt man unter guter Kühlung mit Eiswasser und unter fortwährendem Umschütteln 25 ccm rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) zutropfen. Nach je einviertelstündiger Pause wird die Operation noch zwei Mal wiederholt. Der Kohlenwasserstoff geht dabei allmählich mit gelbrother Farbe in Lösung und nach etwa einstündigem Stehen hat sich ein Theil des Nitroderivats in kleinen Krystallen abgeschieden; sie werden abfiltrirt, mit Eisessig sorgfältig gewaschen und zusammen mit dem aus dem Filtrat gewonnenen Antheil umkrystallisirt. Das Filtrat wird in Eiswasser gegossen, wobei sich das gelöst gebliebene Nitroproduct in voluminösen, gelben Flocken abscheidet, die, abfiltrirt, so gut wie möglich mit Wasser ausgewaschen und mit Aether durchgeschüttelt werden, wobei alle entstandene Schmierer, allerdings auch ein Theil des Nitrokörpers, in Lösung gehen. Der ätherische Auszug wird sodann von dem Ungelösten ohne Anwendung der Saugpumpe abfiltrirt, dieses mit Aether gewaschen und mit dem zuerst erhaltenen Antheil aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Auch aus dem mit Wasser (nicht Alkalien!) gewaschenen und mit Glaubersalz getrockneten, ätherischen Auszug lässt sich hier und da eine noch lohnenswerthe Menge gewinnen: Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wird in sehr wenig heissem Eisessig gelöst, die filtrirte Lösung geimpft und mehrere Tage stehen gelassen. Die während dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle sind wenig gut ausgebildet und bedürfen noch mehrmaligen Umkrystallisirens. Ausbeute im Ganzen 60–70 pCt. der Theorie.

Phenylnitrofluoren krystallisirt aus Eisessig in gelben, annähernd rautenförmigen Krystallen oder in flimmernden Blättchen, aus Ligroin in concentrisch angeordneten Krystallaggregaten. Schmp. 135°. In Alkohol und Aether ist es namentlich in reinem Zustand ziemlich schwer löslich und giebt mit alkoholischem Kali eine unbeständige, intensiv grüne Färbung.

0.2036 g Sbst.: 0.5916 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1973 g Sbst.: 9.2 ccm N (18.5°, 717 mm).

C₁₉H₁₃O₂N. Ber. C 79.44, H 4.53, N 4.88.

Gef. » 79.25, » 4.61, » 5.06.

Tetranitro-phenylfluoren.

3 g Kohlenwasserstoff wurden unter Kühlung in 12 ccm rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) nach und nach eingetragen. Es trat unter starker Erwärmung sofort Lösung mit gelbrother Farbe ein. Ein Tropfen davon wurde durch Reiben mit einem Glasstab auf einem Uhrglase zum Krystallisiren gebracht und die mit den so erhaltenen Krystallen geimpfte Lösung im Exsiccator über Natronkalk einige Stunden stehen gelassen, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrt war. Dieser wurde über Asbest abgesaugt, sorgfältig mehrmals mit Eisessig und Alkohol gewaschen und aus sehr viel Eisessig umkrystallisirt.

Die Verbindung schmilzt ungenau unter Zersetzung bei etwa 235°. Der Zersetzungspunkt kann leicht höher, eventuell auch niedriger gefunden werden. Mit alkoholischem Kali dunkelviolette Färbung

0.1859 g Sbst.: 21.6 ccm N (12°, 723 mm). — 0.1935 g Sbst.: 22.4 ccm N (9°, 717 mm).

C₁₉H₁₀O₈N₄. Ber. N 13.27. Gef. N 13.11, 13.13.

o-Benzoyl-*p*-nitrobenzoesäure.

In eine Lösung von 10 g Phenylnitrofluoren in 60 ccm Eisessig trägt man — anfangs vorsichtig wegen der eintretenden lebhaften Kohlensäureentwicklung — unter Kühlung mit Wasser ein Gemenge von 80 g Kaliumbichromat (in 180 ccm Wasser gelöst) und 120 g concentrirter Schwefelsäure ein und kocht dann 7 Stunden am Rückflusskühler. Hierauf wird das Reactionproduct in etwa das gleiche Volumen Wasser gegossen, die ausgeschiedene Säure abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wird die Rohsäure unter Zusatz von etwas Thierkohle mit stark verdünnter Natronlauge oder Sodalösung ausgekocht und die filtrirte Lösung noch warm mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Dabei scheidet sich die Säure in Form kleiner Oeltröpfchen aus, die beim Erhitzen ziemlich rasch zu feinen, nadeligen, schwach gelblich gefärbten Krystallen erstarren. Ausbeute 65—75 pCt. der Theorie.

Zur weiteren Reinigung kann die Säure aus Benzol oder sehr viel Wasser umkrystallisirt werden. Sie ist in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich, weniger in Aether, löst sich dagegen schwer in Benzol und sehr schwer in Wasser. Schmp. 161.5 – 162°. Für die Analyse wurde der Methyl ester dargestellt:

In eine Lösung von 5 g Nitrosäure in 25 ccm Methylalkohol wurde unter Kühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung trockne Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Die nach 24-stündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren einmal aus Methylalkohol und einmal aus Aether gereinigt. Die ganz schwach gelblich gefärbten Prismen sind leicht löslich in Chloroform, nur mässig dagegen in Methylalkohol und Aether. Schmp. 104.5°.

0.2088 g Sbst.: 0.4856 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.2160 g Sbst.: 9.6 ccm N (10.5°, 715 mm).

C₁₄H₁₁O₅N. Ber. C 63.16, H 3.36, N 4.91.

Gef. » 63.43, » 3.30, • 4.99.

2-Nitro-anthrachinon.

3 g Nitrobenzoylbenzoesäure wurden in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde in einem siedenden Wasserbade erhitzt und sodann die Lösung in Wasser gegossen. Die nach dem Erkalten erstarrte Fällung wurde zur Entfernung noch unveränderter Säure möglichst fein zerkleinert und mit Sodalösung ausgekocht. Das Ungelöste wurde nach dem Trocknen aus Alkohol in gelben, flimmern den Schüppchen, aus Ligroin in moosartig verwachsenen Nadelchen erhalten, die bei 180.5—181° schmolzen.

0.2138 g Sbst.: 0.5189 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.2259 g Sbst.: 10.8 ccm N (5°, 716.5 mm).

C₁₄H₇O₄N. Ber. C 66.40, H 2.77, N 5.53.

Gef. » 66.19, » 2.79, » 5.51.

2-Nitroanthrachinon löst sich leicht in Chloroform und Aceton, weniger in Eisessig und ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Die Reduction zu 2-Amido-anthrachinon geschah durch Kochen der möglichst fein gepulverten Substanz mit überschüssiger, alkalischer Zinnchlorürlösung. Das Reactionsproduct wurde mit concentrirter Salzäure ausgekocht und die farblose Lösung von dem Ungelösten durch Asbest in viel kaltes Wasser filtrirt. Dabei schied sich das 2-Amidoanthrachinon in voluminösen, röthlich-gelben Flocken wieder aus, die aus Eisessig umkrystallisirt und durch Schmelzpunkt und Ueberführung in 2-Oxyanthrachinon¹⁾ identificirt wurden.

¹⁾ Liebermann und Bollert, diese Berichte 15, 229 [1882]. — Ann. d. Chem. 212, 62 [1882].

o-Benzoyl-*p*-amidobenzoësäure.

Eine Lösung von 7 Theilen Ferrosulfat wird heiss mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt und dazu 1 Theil Nitrobenzoylbenzoësäure in Ammoniak gelöst gegeben. Nahezu momentan färbt sich das Ferrohydroxyd braun. Man erhitzt noch 10 Minuten unter Zusatz von etwas Thierkohle und saugt dann die Lösung vom Ferrohydroxyd heiss ab; dieses wird nochmals mit Wasser ausgekocht. Nachdem die vereinigten Filtrate so lange erhitzt worden sind, bis alles überschüssige Ammoniak entwichen ist, wird die Amidosäure durch Kaliumalau¹⁾ in Freiheit gesetzt, die siedende Lösung vom Aluminiumhydroxyd abfiltrirt und dieses, falls nöthig, nochmals mit Wasser ausgekocht. Aus den Auszügen scheidet sich beim Erkaltèn die Säure in Nadeln ab, die durch weiteres Umkrystallisiren aus Wasser nahezu farblos erhalten werden können.

Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Aus Alkohol, worin sie nur mässig löslich ist, erhält man sie in goldgelben, an der Luft langsam verwitternden Prismen, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. Diese wurden nach kurzem Trocknen im Vacuum zur Analyse verwendet.

0.1810 g Sbst.: 0.4457 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1999 g Sbst.: 8.7 ccm N (10°, 726 mm).

C₁₄H₁₁O₃N + C₂H₆O. Ber. C 66.90, H 5.92, N 4.88.

Gef. » 67.16, » 6.05, » 4.97.

o-Benzoyl-*p*-oxybenzoësäure.

Die Amidosäure wurde in verdünnt schwefelsanrer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit in der üblichen Weise diazotirt und die Diazolösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Nachdem heiss von einer geringen Menge abgeschiedenen Harzes abfiltrirt worden war, fiel beim Erkalten die Oxysäure in flimmernde Blättchen aus. Durch mehrmaliges Auflösen in wässriger Soda, Kochen mit Thierkohle und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde sie vollkommen farblos erhalten. Der Zersetzungspunkt ist ganz unscharf und liegt etwa bei 220—222°. Es ist auffallend, dass sich auch die gereinigte Säure in Alkalien immer wieder mit gelber Farbe löste, obwohl die Analyse ein mit der Theorie gut übereinstimmendes Resultat ergab. Diese Färbung konnte durch Kochen mit Thierkohle nicht beseitigt werden, verschwand auch nicht, nachdem die Säure mit etwas Zinnchlorür und Salzsäure erhitzt worden war; sie scheint demnach der Säure eigen-

¹⁾ Auch salzsaures Hydroxylamin ist zur Abscheidung der Säure aus der ammoniakalischen Lösung gut brauchbar.

thümlich zu sein oder von Verunreinigungen herzurühren, die auf die Analyse keinen merklichen Einfluss haben.

0.1841 g Sbst.: 0.4683 g CO₂, 0.0709 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.13.

Gef. » 69.37, » 4.22.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser und ist unlöslich in Benzol und Chloroform. In alkalischer Lösung wird sie durch Kaliumpermanganat bereits in der Kälte zu Benzoësäure (Mischprobe!) oxydirt.

Die Spaltung in Benzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure wurde durch Schmelzen mit Aetznatron ausgeführt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, nach dem Ansäuern mit Wasserdampf behandelt und die im Destillat enthaltene Benzoësäure durch eine Mischprobe identificirt. Die nicht flüchtige *p*-Oxybenzoësäure, in Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben aus Wasser umkrystallisirt, wurde gleichfalls durch Schmelzpunkt und Mischprobe erkannt und überdies noch durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in Anissäure übergeführt.

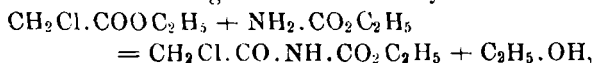
55. Otto Diels und Hans Heintzel: Ueber die Condensation einiger Ester mit Urethan und Glykocollester.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

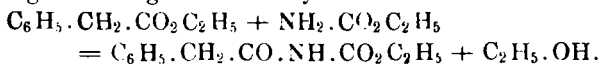
(Eingegangen am 7. Januar 1905.)

Im Urethan lässt sich ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzen, und die entstehende Natriumverbindung NHNa.CO₂C₂H₅ vermag mit den meisten Säurechloriden unter Austritt von Chlornatrium zu reagieren¹⁾.

Wesentlich anders verläuft die Einwirkung halogensubstituierter Fettsäureester auf Natriumurethan. So hat der Eine von uns bereits früher mitgetheilt²⁾, dass Chloressigester und Natriumurethan sich unter Alkoholaustritt leicht und glatt zum Chloracetylurethan,



condensiren, und es wurde ferner gezeigt, dass auch der Phenylessigester sich ganz analog in Phenacetylurethan:



verwandeln lässt.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 2786 [1890]; **36**, 736 [1903]; **37**, 3672 [1904].

²⁾ Diese Berichte **36**, 745 [1903].