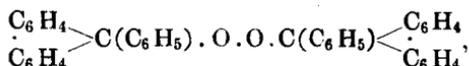


489. H. Staudinger: Ueber die Chlor-Entziehung aus einigen α -chlorirten Fluorenderivaten.

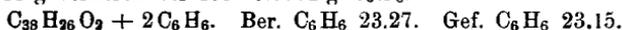
(Eingegangen am 14. August 1906.)

Im Winter 1904/1905 versuchte ich, aus Fluorenderivaten Verbindungen mit 3-werthigem Kohlenstoff darzustellen; ich hoffte, dass in dieser Körperklasse derartige Verbindungen beständiger (z. B. gegen Luftsauerstoff unempfindlich) wären, da sich das 3-werthige Kohlenstoffatom dann in einem dem Benzol ähnlichen 5-Ring befände. Bei der Chlorentziehung aus Phenylfluorencchlorid mit Zink in Aether unter Luftzutritt wurde aber ein dem Triphenylmethylperoxyd entsprechender Körper, das Phenyl-diphenylenmethylperoxyd, erhalten, und deshalb sah ich von einer weiteren Untersuchung ab; erst die Mittheilung Gomberg's¹⁾, dass er durch Entchlorirung des Phenylfluorencchlorids mit Silber zu einem Kohlenwasserstoff gekommen sei, veranlasst mich zu dieser Notiz²⁾.

Das schon von Kliegl³⁾ aus Phenylfluorencarbinol mittels Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid und ebenso das Bromid, das Kliegl³⁾ aus Phenylfluoren und Brom gewonnen hat, kann einfacher durch Verestern des Carbinols mit Salzsäure oder Bromwasserstoff in Eisessiglösung erhalten werden. Bei 1—2-tägigem Stehen des Chlorids unter Zutritt von Luft mit amalgamirten Zinkspähnen scheidet sich das in Aether unlösliche Peroxyd des Phenyl-diphenylenmethyls,



ab. (Feuchtigkeit muss abgehalten werden, da sonst durch Reduction des Chlorids sich Phenylfluoren, Schmp. 145⁰, bildet.) Das Peroxyd wird nach dem Abgiessen des Aethers mit Chloroform ausgezogen und beim Umkrystallisiren aus Benzol in compacten, 2 Mol. Krystallbenzol enthaltenden Krystallen erhalten. Das Krystallbenzol geht beim Stehen an der Luft, schneller im Vacuum oder bei 105⁰, weg. 0.2522 g verlieren bei 105⁰ 0.0584 g C₆H₆.



Das Peroxyd schmilzt scharf bei 194⁰ unter Veränderung, ohne aber bedeutend an Gewicht zu verlieren.

¹⁾ Gomberg, diese Berichte 39, 1469 [1906].

²⁾ Nach der Werner'schen Anschauung, diese Berichte 39, 1278 [1906], müsste das Phenyl-diphenylenmethyl sogar unbeständiger als das Triphenylmethyl sein, da im Gegensatz zu Tetraphenyläthen Bidiphenyläthen Brom addirt.

³⁾ Kliegl, diese Berichte 38, 292 [1905].

0.1938 g werden 5 Minuten auf 195° erhitzt und wiegen dann 0.1921 g.
 0.0909 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 0.5132 g
 CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 0.3633 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₃₈H₂₆O₂. Ber. C 88.68, H 5.10.

Gef. » 88.51, 88.81, 88.23, » 5.13, 5.08, 5.05.

Mol.-Gew. nach Beckmann in Chloroform.

0.7144 g Sbst.: 28.55 g Chloroform, T₂ - T₁ = 0.181.

C₃₈H₁₀O₂. Ber. 514.2. Gef. 497.7.

Dagegen wurde bei der Chlorentziehung aus α-Fluoren in ätherischer Lösung mit amalgamirtem Zink ein Kohlenwasserstoff Bidiphenylenäthan erhalten (Schmp. 239° nach dem Umkrystallisiren aus Benzol).

0.1070 g Sbst.: 0.3697 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₂₆H₁₈. Ber. C 94.50, H 5.49.

Gef. » 94.23, » 5.51.

Das α-Fluoren-Chlorid resp. -Bromid, die durch directe Substitution nicht zu erhalten sind, können leicht durch Sättigen einer Eisessiglösung von Fluorenalkohol mit Salzsäure oder Bromwasserstoff dargestellt werden. Das Chlorid wird aus Petroläther umkrystallisirt, Schmp. bei 90°¹⁾, das Bromid aus Ligroïn, Schmp. 104°.

Bei dem Diphenylenchloressigester endlich führte die Chlorentziehung ebenso wenig zu dem Körper mit 3-werthigem Kohlenstoff, sondern zu Bidiphenylenbernsteinsäureester. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen der Werner'schen Arbeit²⁾. Schon dass sich beim Einleiten von Salzsäure in die methyl- oder äthyl-alkoholische Lösung der Diphenylenglykolsäure nur Diphenylenglykolsäuremethylester, Schmp. 160°, und Aethylester, 92—93°³⁾ bildet, zeigt die geringe Beweglichkeit der Hydroxylgruppe. Auch aus Diphenylenglykolsäure und Salzsäure in Eisessig konnte ich keine Diphenylenchloressigsäure erhalten⁴⁾. Der Diphenylen-chloressigsäureäthylester wird erst beim Behandeln des Diphenylenglykol-esters mit Phosphorpentachlorid erhalten. Das Oxychlorid wird im Vacuum abdestillirt, und der zurückbleibende Ester aus Petroläther umkrystallisirt, Schmp. 46—47°.

¹⁾ Werner, diese Berichte 37, 2896 [1904].

²⁾ Werner, diese Berichte 39, 1278 [1906].

³⁾ Friedländer, diese Berichte 10, 534 [1878].

⁴⁾ Ebenso entsteht aus Benzilsäure in methyl- oder äthyl-alkoholischer Lösung mit Salzsäure Benzilsäure-Methyl- oder Aethyl-Ester (vergl. Klinger und Standke, diese Berichte 22, 1212 [1889] und Bickel, diese Berichte 22, 1539 [1889], während Benzhydrol in Chlorid verwandelt wird. Auch Benzilsäure wird in Eisessiglösung weder durch Salzsäure noch Bromwasserstoffverändert.

Die ätherische Lösung von Diphenylenchloressigester reagirt nicht mit Zink. Beim Stehen mit molekularem Silber scheidet sich der oben erwähnte Bidiphenylenbernsteinsäureester ab. Er wird mit heissem Chloroform dem Silber entzogen und kann aus viel Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der Chloroform- oder Benzol-Lösung scheidet er sich in grossen, compacten Krystallen ab. Schmp. 168—169°.

0.1197 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₄. Ber. C 80.98, H 5.52.

Gef. » 80.84, » 5.44.

Mol.-Gew. nach Landsberger in Chloroform.

0.8744 g Sbst.: 29.63 g Chloroform, T₂—T₁ = 0.25.

C₂₂H₂₆O₄. Ber. 474. Gef. 425.

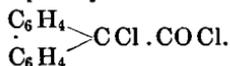
Der Ester wird langsam beim Kochen von alkoholischem Kali angegriffen, Säure konnte nicht erhalten werden, sondern nur harzige Producte.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E., 13. August 1906.

490. H. Staudinger: Ueber Ketene. 3. Mittheilung: Diphenylenketen¹⁾).

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Darstellung des Diphenylen-chloressigsäurechlorids,



Das Diphenylenketen entsteht aus dem Diphenylen-chloressigsäurechlorid durch Chlorentziehung. Die zur Darstellung dieses Chlorids nöthige Diphenylenglykolsäure wurde durch 1½-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad von 40 g technischem Phenanthrenchinon mit 1 L Doppelnormalnatronlauge dargestellt²⁾. Wenn man die überschüssige Lauge mit concentrirter Salzsäure genau neutralisirt und dann von den so gefällten harzigen Producten filtrirt, so scheidet sich beim Ansäuern sofort fast reine Säure aus. (Ausbeute 70—75 pCt.) Die frisch ausgefällte oder aus Wasser umkrystallisirte, krystallwasser-

¹⁾ Erste und zweite Mittheilung: diese Berichte 38, 1735 [1905]; 39, 968 [1906].

²⁾ Vergl. Julius Schmidt und Karl Bauer, diese Berichte 38, 3757 [1905].