

Lösung mit verdünnter Schwefelsäure wieder ab Schliesslich wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Darstellung der *p*-Chlor-diphensäure aus *p*-Amido-diphensäure.

3 g *p*-Amidodiphensäure werden in salzsaurer Lösung in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazoniumsalzlösung wird in eine Lösung von 6 g Cuprochlorid in concentrirter Salzsäure eingegossen. Unter lebhafter Stickstoff-Entwickelung fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Sodalösung aufgenommen und daraus mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgetrennt, schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so die *p*-Chlordiphensäure in weissen Nadeln vom Schmp. 237°, welche in allen Eigenschaften mit der aus Chlorphenanthrenchinon gewonnenen Verbindung volle Uebereinstimmung zeigt.

0.2256 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.2293 g Sbst.: 0.1172 g AgCl.

C₁₄H₉O₄Cl. Ber. C 60.76, H 3.28, Cl 12.84.

Gef. » 60.67, » 3.05, » 12.65.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Aether, Eisessig, Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak giebt mit Baryum-, Calcium-, Magnesium-Salzen keinen Niederschlag, dagegen mit Eisenchlorid ein dunkelgelbes, schwer lösliches Eisensalz, mit Bleiacetat ein weisses, unlösliches Bleisalz.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie an der Techn. Hochschule.

623. Julius Schmidt und Robert Mezger:

Ueber Stereoisomerie beim 9-Acetoxy-fluoren und über das 9-Dioxy-fluoren.

(Eingegangen am 10. November 1906.)

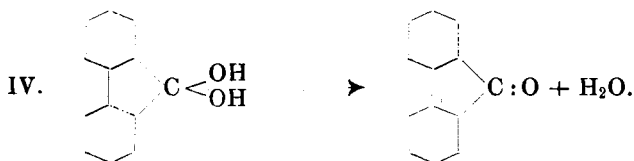
Wie J. Schmidt und K. Bauer vor einiger Zeit¹⁾ mittheilten, ergaben sich gelegentlich der Herstellung von 9-Oxyfluoren-9-carbonsäure oder Diphenylenglykolsäure (I) aus Phenanthrenchinon Vermuthungen dafür, dass diese Säure in zwei stereoisomeren Formen

¹⁾ J. Schmidt und K. Bauer, diese Berichte 38, 3757 [1905]. Zu dieser Abhandlung mögen hier einige Bemerkungen gestattet sein.

Das auf S. 3754 angeführte Phenylhydrazon des 2.7-Dibromfluorenonns wurde als Hydrazon des β -Dibromfluorenonns und das auf S. 3747

sind. Es liegt also hier ein Fall von *cis-trans*-Isomerie im Sinne der v. Baeyer'schen Theorie vor, wie das die Formeln II und III zum Ausdruck bringen sollen. Er entspricht vollkommen der Raumisomerie, wie sie neuerdings für Tropin und Pseudotropin, sowie Borneol und Isoborneol¹⁾ sichergestellt worden ist. Wir unterscheiden die beiden isomeren 9-Acetoxyfluorene als α -Verbindung vom Schmp 69—70° und β -Verbindung vom Schmp. 208—209°. Die Erstere entsteht in weit überwiegender, die Letztere dagegen in so geringer Menge, dass ihre Untersuchung sehr erschwert war.

Ein überraschendes Resultat ergab sich bei der Verseifung des α -9-Acetoxyfluorens. Es wurde nämlich hierbei nicht der erwartete Fluorenalkohol vom Schmp. 153°, sondern eine um ein Sauerstoffatom reichere Verbindung vom Schmp. 94° erhalten, die nichts anderes als das 9-Dioxy-fluoren (IV) ist, da sie durch Wasserabspaltung leicht in Fluorenon übergeht.



Es handelt sich demnach um eine jener wenigen Verbindungen, in welcher 2 Hydroxylgruppen an einem und demselben Kohlenstoffatom haften, und es ist wahrscheinlich, dass der Einfluss der beiden negativen Phenylgruppen die Existenzfähigkeit der sonst so unbeständigen Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ bedingt, ähnlich wie dies im Chloralhydrat der Einfluss der negativen Chloratome verursacht.

Darstellung von Diphenylglykolsäureestern und ihren Acetylderivaten.

Diphenylenglykolsäuremethylester²⁾ (9-Oxyfluoren-9-carbonsäuremethylester), $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$, erhält man am besten folgendermaassen:

10 g Diphenylenglykolsäure werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst. Die Lösung wird mit 50 ccm rauchender Salzsäure vermischt und das Gemisch 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Eindampfen der Flüssig-

¹⁾ Bredt, Festschrift Wüllner, S. 92; A. Hosse, diese Berichte **39**, 1132 [1906].

²⁾ Die Verbindung ist vor kurzem von H. Staudinger (diese Berichte **39**, 3061 [1906]) zuerst beschrieben worden.

keit auf dem Wasserbade hinterbleibt ein orangerotes Oel, das nach dem Verreiben mit wenig Aethylalkohol nach mehrstündigem Stehen zu einem Krystallkuchen erstarrt. Der Ester wird zur Reinigung zwei Mal aus 60-procentigem Aethylalkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in weissen, rhombischen Säulen vom Schmp. 158—160°. Er löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol.

0.1817 g Subst.: 0.4987 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 74.97, H 5.04.

Gef. » 74.86, » 5.04.

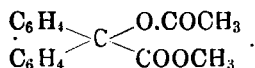
Diphenylen-glykolsäureäthylester¹⁾ (9-Oxyfluoren-9-carbonsäureäthylester), $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, wird nach dem analogen Verfahren, wie es eben für die Bereitung des Methylsters geschildert wurde, zunächst als Oel erhalten, das ganz allmählich zu Krystallen erstarrt. Aus 60-procentigem Alkohol krystallisirt er in weissen, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 96°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er noch leichter löslich als der Methylster.

0.1890 g Subst.: 0.5219 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.32, » 5.78

Acetylderivat des Diphenylen glykolsäuremethylesters
(9-Acetoxy-fluoren-9-carbonsäuremethylester),



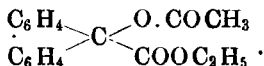
Der Diphenylenglykolsäuremethylester ist so beständig, dass er sich mit Essigsäureanhydrid acetyliren lässt ohne Abspaltung von Kohlendioxyd.

2 g des Esters wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid 5 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde alsdann mit Alkohol versetzt und die Flüssigkeit noch 1 Stde. am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dem Abdestilliren des Essigesters wurde der Rückstand zur Entfernung der letzten Menge Essigsäureanhydrid wiederholt mit Alkohol auf dem Wasserbade abgedunstet. Aus dem zurückbleibenden Oel scheiden sich nach dem Verreiben mit wenig Alkohol nach längerem Stehen reichlich Krystalle ab. Dieselben werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Acetylderivat bildet weisse Blättchen, welche bei 147—148° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol. Ausbeute 1.8 g.

¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte 10, 534 [1877].

0.1929 g Sbst.: 0.5085 g CO₂, 0.0872 g H₂O.
 C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.31, H 5.00.
 Gef. » 71.90, » 5.05.

Acetylderivat des Diphenylen-glykolsäureäthylesters
 (9-Acetoxy-fluoren-9-carbonsäureäthylester),



Die Verbindung wird in ähnlicher Weise bereitet wie die vorstehend beschriebene. Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, häufig drusenförmig vereinigten Prismen, schmilzt bei 103—104° und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auf.

0.2258 g Sbst.: 0.6068 g CO₂, 0.1100 g H₂O.
 C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.91, H 5.44.
 Gef. » 73.29, » 5.45.

Acetylderivate des Fluorenalkohols (9-Acetoxy-fluorene),
 siehe Formel II und III, S. 3896.

In der Beständigkeit der Säure und ihrer Ester ist, wie erwähnt, ein deutlicher Unterschied zu constatiren, da die Erstere beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Kohlendioxyd abspaltet und die Acetylderivate des Fluorenalkohols liefert.

Die Lösung von 10 g Säure in 100 ccm Essigsäureanhydrid wurde am Rückflusskühler während 5 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit Alkohol und Abdampfen des entstandenen Essigsäureäthylesters hinterbleibt ein gelbrothes Oel; dasselbe wird in ca. 170 ccm heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das hochschmelzende β-Acetylderivat ab. Ausbeute daran 0.4 g.

Die Mutterlauge hiervon wird auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingeengt.

Aus der concentrirten Lösung scheidet sich nach etwa eintägigem Stehen das α-Acetylderivat in röthlich gefärbten Krystallen ab. Ausbeute daran 6.2 g.

α-Acetylderivat: Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in fast farblosen, langen Prismen, welche scharf bei 169—170° schmelzen.

0.2235 g Sbst.: 0.6540 g CO₂, 0.1034 g H₂O. — 0.5768 g Sbst. ergaben in 20.9 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.65°.

C₁₅H₁₂O₇. Ber. C 80.32, H 5.39, Mol.-Gew. 224.0.
 Gef. » 79.80, » 5.17, » 216.5.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol. Von kalter con-

concentrirter Schwefelsäure wird sie mit stahlblauer Farbe aufgenommen. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen tiefblau; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge erhält man eine farblose Flüssigkeit.

β -Acetylderivat: Die Verbindung wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet mikroskopisch kleine, weisse Prismen, welche häufig zu schmetterlingsförmigen Aggregaten verwachsen sind, zuweilen aber auch Drusen. Sie schmilzt scharf bei 208–209°.

0.1918 g Sbst.: 0.5634 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.2434 g Sbst. ergaben in 20.3 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.26°.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.32, H 5.39, Mol.-Gew. 224.1.

Gef. » 80.11, » 5.59, » 235.2.

Das Product löst sich in allen Lösungsmitteln schwerer als die niedrig schmelzende α -Verbindung. Es zeigt sich hier wieder die bekannte Gesetzmässigkeit, dass bei Isomerenpaaren die hoch schmelzenden auch die schwerer löslichen sind.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Substanz ganz ebenso wie es bei der α -Verbindung angegeben wurde.

Beim Erhitzen mit Aethylalkohol im geschlossenen Rohr auf 200° wird sie in die α -Verbindung umgelagert.

9-Dioxy-fluoren (siehe Formel IV, S. 3897).

3 g des eben beschriebenen α -Acetylderivats werden mit 40 ccm concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Verbindung schmilzt auf der Salzsäure zu einem dickflüssigen Oel. Um dasselbe mit der Salzsäure genügend in Berührung zu bringen, ist es erforderlich, häufig umzuschütteln oder durch die Reactionsflüssigkeit einen lebhaften Gasstrom zu leiten. Nach 4-stündigem Kochen wird das Reactionsproduct durch Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser isolirt, sowie der in den Kühler sublimirte Theil desselben gesammelt. Es wird aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und bildet dann weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 94°. Ausbeute 2 g.

0.1699 g Sbst.: 0.4890 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.2672 g Sbst. ergaben in 34.2 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.475°.

C₁₃H₁₀O₂. Ber. C 78.76, H 5.53, Mol.-Gew. 198.1.

Gef. » 78.50, » 5.75, » 193.5.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur mit blaugrüner, in der Hitze mit dunkelstahlblauer Farbe aufgenommen. Die stahlblaue Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge farblos.

Dass die Verbindung die angenommene Constitution besitzt, das heisst 2 Hydroxylgruppen am 9-Kohlenstoffatom gebunden enthält,

ergiebt sich, wie erwähnt, mit Sicherheit aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Wasser entziehenden Mitteln. Sie spaltet dabei ein Molekül Wasser ab und geht in Fluorenon über.

Man erhält aus diesem Grunde, wenn beim Verseifen des Acetyl-derivates das Kochen mit concentrirter Salzsäure lange Zeit fortgesetzt wird, nicht das 9-Dioxyfluoren, sondern das Fluorenon.

0.5 g vom Acetylderivat des α -9-Acetoxyfluorens wurden mit 20 ccm rauchender Salzsäure 20 Stunden am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln gekocht. Nach dem Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser wird das Reactionsproduct abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 84°. Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmt es vollkommen mit Fluorenon überein.

Beim Kochen des 9-Dioxyfluorens mit Essigsäureanhydrid tritt gleichfalls Bildung von Fluorenon ein. Wir erhielten durch 6 stündiges Erhitzen von 1 g 9-Dioxyfluoren mit 30 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler nach dem Zerstören des Essigsäureanhydrids mit Alkohol und Eindampfen der Flüssigkeit 0.6 g Fluorenon vom Schmp. 84°.

Versuche, aus dem 9-Dioxyfluoren ein Diacetyl- oder Dibenzoyl-Derivat, sowie den Dimethyläther herzustellen, waren bisher ohne Erfolg und sollen fortgesetzt werden.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie an der Techn. Hochschule.

624. Otto N. Witt und Alfred Utermann: Ein neues Nitirungsverfahren.

(Eingeg. am 14. November 1906, vorgetr. in d. Sitzung v. Hrn. O. N. Witt.)

Die Nitirung aromatischer Verbindungen geschieht in fast allen bekannt gewordenen Fällen durch die Einwirkung von Salpetersäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser. Aber nur äusserst selten vollzieht sich dieser Vorgang ohne die Mitwirkung wasserentziehender Mittel. Sehr häufig wirkt ein weit über das theoretisch erforderliche Maass gesteigerter Ueberschuss der Salpetersäure selbst als solches, noch häufiger wird (namentlich beim Arbeiten im grossen Maassstabe) Schwefelsäure als wasserbindendes Mittel zugesetzt.

Für die Reaction selbst sind derartige Zusätze nicht gleichgültig. Es hat sich vielmehr in solchen Fällen, wo verschiedene Arten der Nitirung auf eine und dieselbe Substanz angewandt und in ihrem Verlaufe genauer erforscht werden konnten, oft gezeigt, dass der Ort des Eintritts der Nitrogruppe in das Molekül der nitrirten Substanz