

0.1160 g Sbst.: 0.1017 g AgJ.

$C_{19}H_{20}N_2J_2$. Ber. J 47.21. Gef. J 47.34.

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren der Hauptsache nach schon im Sommer 1907 beendet; sie wurden dann — mit Ausnahme der Spaltungsversuche — mit frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Ausgangsmaterial ganz wiederholt und durch verschiedene Kontrollanalysen mit den neuen Präparaten ergänzt. Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. P. Kober danke ich auch an dieser Stelle für die hierbei geleistete wertvolle Hilfe. E. Wedekind.

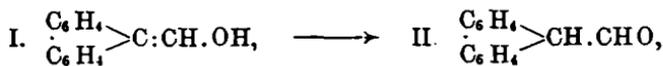
Straßburg i. E. Chem. Universitäts-Laboratorium im September 1910.

486. Wilhelm Wislicenus und Karl Ruß: Über das 9-Formyl-fluoren oder den Diphenylen-acetaldehyd. II.¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Formyl-fluoren oder Diphenylen-acetaldehyd entsteht leicht durch Kondensation von Ameisensäureester und Fluoren mittels alkoholfreien Kaliumäthylats. Wendet man reine und trockne Materialien an, so beträgt die Ausbeute über 90 % der berechneten Menge. Das erste Reaktionsprodukt ist die (nicht isolierte) Kaliumverbindung, welche in Wasser leicht löslich ist, sich aber in dieser Lösung allmählich zersetzt. Man beobachtet eine langsam zunehmende Trübung, indem sich neben ameisensaurem Salz Fluoren und (durch Luftoxydation) Fluorenon abspalten. Beim Ansäuern können je nach dem Verfahren zwei Formen des Formylfluorens gefällt werden — die ölige, meist gelb gefärbte » α -Form« und die farblose, krystallisierende, unscharf bei 70° schmelzende » β -Form«. Die naheliegende Vermutung, daß es sich hier um ein Desmotropen-Paar,



handle, hat sich nicht bestätigt. Wir müssen vielmehr annehmen, daß in reinem Zustande nur der farblose wahre Aldehyd (II.) — die » β -Form« — und ein bernsteinähnliches Polymeres mit dem doppelten Molekulargewicht isolierbar ist. Jene meist gelb gefärbte, in frischem Zustande jedoch fast farblose, zähölige » α -Form« ist, wenn sie aus der noch ätherhaltigen wäßrigen Lösung der Kalium-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 42, 785 [1909].

verbindung frisch gefällt ist, wohl nur die β -Form, die durch geringe Mengen von Beimengungen, namentlich aber durch den Gehalt an Lösungsmitteln am Krystallisieren verhindert wird. Daß dieses Öl im Exsiccator nicht erstarrt, liegt daran, daß es bald etwas von dem amorphen Polymeren enthält und dann zähflüssig wird. In der Kälte erfolgt die Polymerisation langsam, beträchtlich rascher bei höherer Temperatur. Deshalb sind auch destillierte Präparate niemals frei von der polymeren Form und krystallisieren nicht. Das Formylfluoren ist bei vermindertem Druck zwar unzersetzt destillierbar, der Dampf also offenbar monomolekular. Beim Abkühlen des Destillates werden aber Temperaturgebiete passiert, in welchen die Polymerisationsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß ist. Das harzartige Polymere selbst ist so gut wie nicht destillierbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen zum größten Teil unter Verkohlung. Da die Polymerisation auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam fortschreitet, so sind ältere Präparate zu weiteren Versuchen nicht mehr zu gebrauchen. Man tut also gut, sich das Formylfluoren, wenn man es als Ausgangsmaterial braucht, jedesmal frisch zu bereiten. Zur Reinigung kann man in manchen Fällen die Destillation bei hohem Vakuum benutzen, wenn man kleinere Portionen von ungefähr 10 g rasch destilliert und die Dämpfe schnell und ausgiebig kühlt. Dann enthält das frische Destillat wenig polymeres Produkt. Für die meisten Versuche haben wir es aber vorgezogen, die feste β -Form nach dem früher geschilderten Verfahren¹⁾ darzustellen. In einem an der Hochvakuumpumpe ausgepumpten Exsiccator hält sie sich 1—2 Tage, wenn sie rein ist und in der Kälte auch wohl noch länger.

Bald aber wird sie schmierig, zerfließt zu einem sehr zähen Öl, das nach längerer Zeit ganz in das harte, durchsichtige, bernsteinähnliche Harz übergeht, womit die Umwandlung in das Polymere vollständig geworden ist. Dieses löst sich in Alkohol und kann daraus durch Wasser als gelbliches, amorphes Pulver ausgefällt werden. Beim Erhitzen zeigt es um 70° die Erscheinung des Sinterns, wird bei 100° zu einer durchsichtigen zähen Masse, die bei 115° zusammenfließt.

0.1333 g Sbst. in 17 g Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression von 0.103°. Mol.-Gew. = 389, für $(C_{14}H_{10}O)_2$ berechnet = 388.

Die Rückumwandlung in das einfache Formylfluoren gelingt beim Destillieren nur sehr unvollkommen und in sehr kleiner Menge. Auch Kaliumäthylatlösung vermag das Polymere nicht aufzuspalten,

¹⁾ a. a. O., S. 787. Vergl. die Dissertation von Ruß, Tübingen 1910, S. 25 f.

das überhaupt fast nicht mehr reaktionsfähig ist und von dem auch weiter keine Derivate erhalten worden sind.

Der Polymerisationsvorgang des Formyl-fluorens wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen verfolgt. Ein frisch dargestelltes und im Vakuum rasch destilliertes, schwach gelb gefärbtes, zähliges Präparat ergab bei der Gefrierpunktsbestimmung in Benzol nach etwa halbstündigem Stehen ein Mol.-Gew. von 220—239 (für $C_{14}H_{10}O$ berechnet: 194). Nach einem Monat war es in ein gelbes, durch Fingerdruck noch deformierbares Harz verwandelt und zeigte das Mol.-Gew. 323—346. In 3 Monaten war es vollkommen fest wie Bernstein, Mol.-Gew. 360—370.

Auch in Benzollösung geht die Polymerisation vor sich. Krystallisiertes Formyl-fluoren ($\alpha\beta$ -Form^e) löst sich in Benzol vollkommen farblos und zeigt das einfache Molekulargewicht (gef. 197). Am zweiten Tage ist die Lösung schwachgelb, am dritten citronengelb gefärbt. Die Färbung nimmt dann nicht mehr zu und hat mit der Polymerisation wohl nichts zu tun.

Das Molekulargewicht wurde nach 2 Tagen zu 236, nach 5 Tagen zu 250, nach 12 Tagen zu 290, nach 4 Wochen zu 300, nach 6 Wochen zu 310 gefunden. Zu dieser Zeit war also die Polymerisation noch nicht vollständig.

Die Enolform des Formyl-fluorens ist augenscheinlich unbeständig. Bei der Abscheidung durch Säuren aus der Enol-Kaliumverbindung, die bei der Synthese zuerst gebildet wird, tritt eine rasche Umlagerung in die Aldoform ein. Damit stimmt auch das Ausbleiben einer Färbung beim Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung überein. Nur unter besondern Umständen kann man eine Farbenreaktion beobachten. Wenn man nämlich eine kalte alkoholische Lösung des öligen, noch nicht vollständig polymerisierten oder des krystallisierten Formyl-fluorens zuerst mit einer Spur Natronlauge¹⁾ versetzt und dann eine wäßrige oder besser noch ätherische Lösung von Eisenchlorid hinzutropft, so färbt sich die Flüssigkeit momentan, aber nur vorübergehend intensiv blau.

Wir halten diese Färbung für die normale Eisenchlorid-Reaktion der Enolform, die sich durch die Spur Alkali in kleiner Menge gebildet hat. Die Färbung bleibt nur ganz kurz bestehen. In letzterer Hinsicht ähnelt das Verhalten dem des Fluoren-oxalesters²⁾, der in alkoholischer Lösung eine rote, auch rasch verschwindende Eisenchlorid-Reaktion zeigt. Der Grund für diese Erscheinung liegt in der Oxydationswirkung, welche Ferrisalze auf das Formyl-fluoren ausüben. Die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, sondern nur eine Fällung von Eisenhydroxyd, da sie infolge von starker Hydrolyse freies Alkali enthält.

¹⁾ Lösungen von Soda oder Natriumacetat tun den gleichen Dienst.

²⁾ Diese Berichte 33, 772 [1900].

In Lauge ist das Formyl-fluoren leicht löslich, indem sich offenbar wieder die Umlagerung in die Enolform vollzieht. Es ist somit eine Substanz vom Charakter des Acetessigesters. Dementsprechend wird es beim Kochen der alkalischen Lösung in Ameisensaures Salz und Fluoren gespalten. Auch das Verhalten gegen Diazobenzol ist dasselbe, indem der saure Formylrest verdrängt wird.

8 g Formyl-fluoren wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und in der Kälte zuerst mit einer Lösung von 6 g Natriumacetat und dann von 1.5 g diazotiertem Anilin versetzt. Nach einigem Stehen entstand ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 151–152° kristallisierte und sich als das bekannte Fluorenon-phenylhydrazon erwies.

0.1702 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{10}H_{14}N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.4.

Ausgezeichnet ausgeprägt ist die tautomere Natur des Formyl-fluorens. Typische Aldehydreaktionen, wie die Addition von Natriumbisulfit oder Blausäure, treten ebenso leicht ein, wie die eigentlichen Enolreaktionen (Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat).

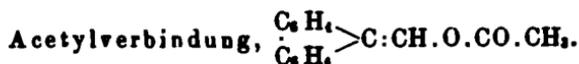


Schüttelt man eine Lösung von Formyl-fluoren in der gleichen Menge Alkohol (es wurde zu diesem Zweck das frisch destillierte Präparat benutzt) mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei. Aus Wasser, das nicht über 60° erwärmt ist, kristallisieren farblose flache Nadelchen, die bei 151–152° unter Zersetzung schmelzen.

0.1634 g Sbst.: 0.0386 g Na_2SO_4 .

$C_{14}H_{11}O_4SNa$. Ber. Na 7.7. Gef. Na 7.6.

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung auf ca. 70° scheidet sich öliges, zum Teil bereits polymerisiertes Formyl-fluoren aus. Da die Bisulfitverbindung durch Säuren auch erst in der Wärme rasch zersetzt wird, wo die Polymerisation beträchtlich wird, so kann sie nicht zur Reindarstellung des monomolekularen Aldehyds benutzt werden.



Durch kurzes Kochen von Formyl-fluoren mit der doppelt molekularen Menge Essigsäureanhydrid entsteht dasselbe *O*-Acetat, welches früher¹⁾ aus der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung gewonnen

¹⁾ Diese Berichte 42, 789 [1909].

worden war. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisiert es in annähernd quantitativer Ausbeute in blättrigen, farblosen Krystallen mit dem Schmp. 132—133° aus. Der oben angeführten Konstitutionsformel entspricht die Tatsache, daß es in Chloroformlösung glatt 2 Atome Brom addiert. Verdampft man die Lösung, so hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus Alkohol in farblosen Blättchen (Schmp. 146—147° unter Zersetzung) krystallisiert. Die Substanz ist das Dibromid des Acetylproduktes,



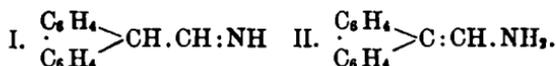
0.1731 g Subst.: 0.1652 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 40.4. Gef. Br 40.6.

Daß das Acetat, wie auch das *O*-Benzoat des Formyl-fluorens farblos sind, obwohl sie die sonst farbige Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C:C}$ enthalten, ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß auch das Benzal-fluoren, wenigstens in krystallisiertem Zustand, farblos ist, und daß den Acylgruppen eine farbaufhellende, »hypsochrome« Wirkung eigen ist¹⁾.

Einwirkung von Ammoniak auf Formyl-fluoren.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine etwa 40-prozentige, kalte Benzollösung von Formyl-fluoren, so scheidet sich zunächst nichts aus. Nach einer halben Stunde weiteren Einleitens erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Krystallbrei, der aus dünnen, verfilzten Nadelchen besteht. Aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther läßt sich die Substanz umkrystallisieren. In Alkohol, Äther, Chloroform ist sie leicht löslich, sintert bei 110° und schmilzt bei 148—149° unter Ammoniakabgabe und Gelbfärbung. Auch bei längerem Aufbewahren färbt sie sich allmählich dunkelgelb. Nach der Zusammensetzung ist sie entweder als Imino-methyl-fluoren (I) oder als Aminomethylen-fluoren (II) aufzufassen.



Die Farblosigkeit spricht zugunsten der ersten Formel.

0.1197 g Subst.: 0.3820 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.1386 g Subst.: 8.8 ccm N (18.5°, 736 mm).

¹⁾ Vergl. H. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution etc. Aus Ahrens Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 9, 819 [1904].

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.0, H 5.7, N 7.2.

Gef. » 87.0, » 6.1, » 7.2.

Wenn man dieses Ammoniakderivat über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es im Sinne der Gleichung



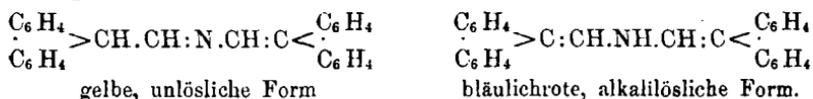
unter Ammoniakabgabe in einen neuen, intensiv gelben, schwer löslichen Körper über. Auch wenn man mit Eisessig erhitzt, erfolgt dieselbe Reaktion, und das gelbe Produkt krystallisiert aus. Schließlich kann man es auch direkt darstellen, wenn man eine etwa 20-prozentige Lösung des Formylfluorens in Äther mit Ammoniakgas sättigt. Die Lösung färbt sich dabei rotgelb. Wird nach einigem Stehen der Äther vertrieben, so hinterbleibt der gelbe Körper als Rückstand. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, obwohl er ihnen eine gelbe Farbe verleiht. Auch in siedendem Toluol löst er sich sehr schwer. Am besten krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um und erhält dann kleine goldgelbe Prismen, die bei 316—317° schmelzen.

0.1284 g Subst.: 0.4280 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.1247 g Subst.: 0.4174 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.1958 g Subst.: 6.9 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{28}H_{19}N$. Ber. C 91.0, H 5.1, N 3.8.

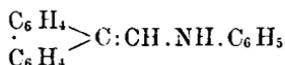
Gef. » 90.9, 91.3, » 5.2, 5.1, » 4.0.

Von alkoholischer Kalilauge oder Natriumäthylatlösung wird die Substanz mit intensiv bläulichroter Farbe aufgenommen, die der einer alkalischen Jodeosinlösung ähnlich ist. Beim Stehen verschwindet die Farbe langsam. Die Entstehung und das Verhalten dieser Substanz läßt sich am einfachsten durch folgende Formeln erklären, wobei mit der Salzbildung und dem Farbwechsel eine Umlagerung zu einer desmotropen Form wie bei den Indicatoren angenommen wird:



Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf Formyl-fluoren.

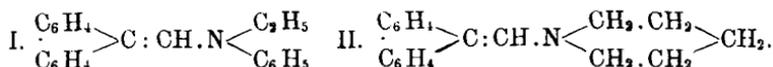
Die Anilin-Verbindung des Formyl-fluorens ist schon früher (a. a. O.) beschrieben worden. Ihrer intensiv gelben Farbe wegen muß sie als Enol-Derivat



aufgefaßt werden. Dem entspricht auch ihr Verhalten gegen Brom in Chloroformlösung. Sowohl die gelbe Farbe der Lösung, wie auch

die des Broms verschwinden beim Zusammengeben gleichmolekularer Mengen sofort. Der Bromaddition folgt allerdings eine Zersetzung auf dem Fuße, indem sich bromwasserstoffsäures Anilin ausscheidet.

Eine weitere Stütze für die obige Formel ist die Tatsache, daß sekundäre Amine ebenfalls intensiv gelbe Kondensationsprodukte liefern:



Formyl-fluoren wird in der berechneten Menge Äthyl-anilin gelöst. Nach kurzer Zeit erwärmt und trübt sich die Masse. Unter Ausscheidung von Wassertropfchen entsteht ein dickflüssiges Öl, das nach einigem Stehen beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Aus einer nicht zu heißen alkoholischen Lösung oder aus Petroläther krystallisiert das Mono-äthylanilid des Formyl-fluorens (I) in feinen kanariengelben Prismen vom Schmp. 95–96°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich.

0.1580 g Sbst.: 0.5130 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.2360 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 737 mm).

C₂₂H₁₉N. Ber. C 88.9, H 6.4, N 4.7.
Gef. » 88.6, » 6.5, » 4.7.

Das Piperidinderivat des Formyl-fluorens (II) wurde in alkoholischer Lösung (1:2) dargestellt. Beim Zusammengeben erwärmt sich die Lösung, trübt sich nach kurzer Zeit und erstarrt zu einem Krystallbrei.

Aus heißem Alkohol krystallisieren gelbe Täfelchen, die sich beim Erwärmen in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen.

0.1360 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.090 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 735 mm).

C₁₉H₁₉N. Ber. C 87.3, H 7.3, N 5.4.
Gef. » 86.9, » 7.4, » 5.5.

Die Oxime des Formyl-fluorens, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{OH})$.

Die beiden stereomeren Oxime des Formyl-fluorens bilden sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin neben einander, wie dies z. B. auch beim Zimtaldoxim¹⁾ der Fall ist. Doch ist die niedriger schmelzende Form (nach Analogie mit dem Zimtaldoxim würde dies die *anti*-Form sein) in größerer Menge vorhanden. Die Farblosigkeit der

¹⁾ Dollfus, diese Berichte 25, 1919 [1892]; Bamberger, Goldschmidt, ebenda 27, 3428 [1894].

beiden Oxime steht im Einklang mit obiger Formel. Sie sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Anilinderivaten Abkömmlinge der Aldoform.

Zur Darstellung der Oxime muß man reines krystallisiertes Formyl-fluoren benutzen, da eine Beimengung des Polymeren, das in flüssigen, destillierten Präparaten immer vorhanden ist, die Reinigung verhindert.

0.7 g Natrium wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser versetzt. Ohne Rücksicht auf das abgeschiedene Kochsalz wurde dann eine Lösung von 6 g Formylfluoren in der achtfachen Menge Alkohol hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde unter schwachem Erwärmen mit Wasser auf ca. 50° bis zur bleibenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt krystallinisch ab. Wenn man dieses mit leicht flüchtigem Ligroin (Sdp. 75—85°) kocht, so bleibt das höher schmelzende Isomere zurück, und aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten das α -Oxim in feinen farblosen Nadeln. Sie schmelzen bei 132—133°, die Schmelze färbt sich beim weiteren Erhitzen von ca. 166° an gelbrot. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform ist die Substanz leicht löslich. In warmer Natronlauge löst sie sich unter Gelbfärbung; aus der erkaltenden, mit überschüssiger Lauge versetzten Lösung krystallisieren farblose Blättchen — anscheinend das Natriumsalz — aus.

0.1394 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.2363 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 730 mm).

C₁₄H₁₁ON. Ber. C 80.3, H 5.3, N 6.7.
Gef. » 80.4, » 5.3, » 6.6.

Das isomere β -Oxim, wahrscheinlich die *syn*-Form, kann auch aus dem eben beschriebenen in bekannter Weise¹⁾ durch Umlagerung mit Chlorwasserstoff dargestellt werden.

2 g α -Oxim vom Schmp. 132—133° wurden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelt. Das ausgefallene salzsaure Salz wurde sofort mit konzentrierter Sodalösung, die mit Äther überschichtet war, zersetzt. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde in wenig warmem Toluol gelöst. Durch Zusatz von Petroläther ließ sich das neue Oxim zur Krystallisation bringen.

Das β -Oxim bildet ganz ähnliche, farblose Nadeln wie sein Isomeres. Es schmilzt unter Gelbfärbung bei 166—167°. In Äther und in Petroläther ist es schwerer löslich als die α -Verbindung. In warmer Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe. Aus der stark alkalischen Lösung krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln.

0.1372 g Sbst.: 0.4032 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 730 mm).

¹⁾ E. Beckmann, diese Berichte 22, 432 [1889].

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80.3, H 5.3, N 6.7.
Gef. » 80.1, » 5.2, » 6.7.

9-Cyan-fluoren (Diphenylen-acetonitril), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH.CN$.

Nach der von W. Steinkopf¹⁾ angegebenen Methode mittels Thionylchlorid kann man den beiden stereoisomeren Oximen Wasser entziehen und erhält so das Cyan-fluoren. Zur Unterscheidung von *syn*- und *anti*-Form läßt sich dieses Verfahren nicht benutzen — offenbar, weil die freiwerdende Salzsäure aus der *anti*-Form die der Wasserabspaltung allein zugängliche *syn*-Form durch Umlagerung zu erzeugen vermag.

4 g α - oder β -Formyl-fluoren-oxim wurden in 60 ccm absoluten Äthers gelöst und mit 2.2 g Thionylchlorid versetzt. Die Lösung erwärmte sich dabei öfters bis zum Sieden des Äthers, und es bildete sich ein krystallinischer Niederschlag. Es wurde nun bis zum Aufhören der Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff erwärmt und abgedunstet. Der Rückstand ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das auf diese Weise dargestellte 9-Cyan-fluoren bildet lange, glänzende, farblose Krystallnadeln von quadratischem Querschnitt, die nach vorherigem Sintern bei 151—152° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Petroläther, in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in der Kälte mäßig löslich.

0.2062 g Sbst.: 0.6627 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{14}H_9N$. Ber. C 87.9, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 87.6, » 4.9, » 7.4.

Die Substanz ist dadurch gut charakterisiert, daß sie sich — obwohl selbst farblos — mit hellgelber Farbe und auffallender bläulich-grüner Fluorescenz in warmer Natronlauge auflöst. Beim Ansäuern fällt unverändertes Cyan-fluoren aus. Die Substanz ist also zur Salzbildung befähigt, wobei wohl die Umlagerung in eine Imin-Form angenommen werden muß.

Durch Behandeln mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd wird Fluorenon gebildet.

Durch Verseifung mit Säuren kann man das Cyan-fluoren in die Diphenylen-essigsäure überführen.

1 g Cyan-fluoren wurde mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 107 [1910].

verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Natroulauge behandelt. Durch Ausschütteln mit Äther wurden kleine Mengen von Nebenprodukten entfernt und durch Ansäuern die Diphenylen-essigsäure (Schmp. 220–220°) gefällt.

0.1398 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.0, H 4.8.

Gef. » 79.6, » 5.0.

Es scheint noch nicht bekannt zu sein, daß die Diphenylen-essigsäure in alkalischer Lösung unbeständig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Fluoren.

Benzoyl-hydrazid des Formyl-fluorens,

[C₆H₄]₂CH.CH:N.NH.CO.C₆H₅ oder [C₆H₄]₂C:CH.NH.NH.CO.C₆H₅.

2 g Formyl-fluoren wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Benzoylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad krystallisierte das Kondensationsprodukt aus.

Aus Eisessig erhält man es in hellgelben, glänzenden Krystallnadeln (Schmp. 233–234°). Es ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform usw.

0.1311 g Sbst.: 0.3860 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 14.5 ccm N (16°, 722 mm).

C₂₁H₁₆ON₂. Ber. C 80.7, H 5.2, N 9.0.

Gef. » 80.3, » 5.5, » 9.0.

Das Phenylhydrazon des Formyl-fluorens

ist schon früher beschrieben worden (a. a. O., S. 788). Beim Stehen an der Luft färbt es sich rotgelb. Auch seine Lösungen verändern ihre Farbe, wenn sie an der Luft stehen, und nehmen beim Durchleiten von Luft rasch eine intensiv rote Farbe an. Beim Verdunsten solcher Lösungen erhält man ein Oxydationsprodukt, das sich rascher mit Hilfe von Eisenchlorid, Quecksilberoxyd oder Kaliumpermanganat darstellen läßt.

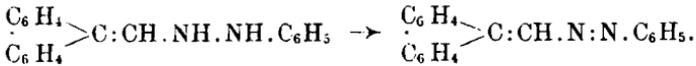
2 g Phenylhydrazon des Formylfluorens wurden in 15 ccm Aceton gelöst und durch Kochen mit 0.4 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat oxydiert. Nach dem Verdampfen des Acetons wird der Rückstand mit wenig Xylol erwärmt und die dunkelrote Lösung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dann feine, glänzende, alizarinrote Nadeln vom Schmp. 155–156°. In Alkohol, Äther, Benzol ist die Substanz leicht löslich, schwer in Petroläther. Die Lösungen zeigen etwa die Farbnuance des Kaliumbichromats. In konzentrierter Schwefel-säure lösen sich Spuren mit einem sehr intensiven Purpurrot.

0.1538 g Sbst.: 0.4938 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.0906 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 735 mm).

C₂₀H₁₄N₂. Ber. C 85.1, H 5.0, N 9.9.

Gef. » 85.0, 84.9, » 5.3, 5.0, » 10.3.

In dieser Substanz liegt offenbar eine Azoverbindung vor, die aus dem Phenylhydrazinderivat entstehen kann, wenn dieses in der tautomeren Form reagiert:



Die Azoverbindung addiert ein Molekül Brom und geht dabei in einen noch dunkler rot gefärbten Körper über, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe löst. Er läßt sich schwer rein darstellen, weil bei der Einwirkung von Brom etwas zu viel Brom aufgenommen wird. Bringt man zwei Moleküle Brom mit einem Molekül Azoverbindung in Chloroformlösung zusammen, so entwickelt sich Bromwasserstoff, in dem die Flüssigkeit sich blauschwarz färbt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Aceton in dunkelroten Nadeln (Schmp. 210—211°), ist in Alkohol nicht ganz leicht, in Chloroform, Äther, Benzol leichter löslich und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe aufgenommen. Es hat die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}_3$ und ist ein *p*-Brom-benzol-azo-methylen-fluoren-dibromid, dessen Konstitution daraus hervorgeht, daß man es glatter aus dem *p*-Bromphenylhydrazin gewinnen kann. Das eine Bromatom ist also substituierend in die *para*-Stellung des dem Phenylhydrazin angehörigen Benzolkerns eingetreten.

p-Brom-phenylhydrazon des Formyl-fluorens,
 $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ oder $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$.

Zu einer alkoholischen Lösung von 3 g reinem Formyl-fluoren wurde eine heiße Lösung von 3 g *p*-Bromphenylhydrazin gegeben. Nach kurzer Zeit schied sich das Kondensationsprodukt in sehr guter Ausbeute aus. Aus Aceton (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) krystallisieren gelbe bis bräunlichgelbe, glänzende Blättchen, die bei 158—159° unter Zersetzung schmelzen.

0.1600 g Subst.: 0.3867 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 0.1710 g Subst.: 0.0890 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}$. Ber. C 66.1, H 4.1, Br 22.0.
 Gef. » 65.9, » 4.2, » 22.1.

Die Substanz ist in warmem Aceton, Benzol, Chloroform, Äther leicht, etwas weniger in Alkohol löslich. An der Luft werden die Lösungen ebenso wie die des Phenylhydrazons rot.

p-Brom-benzolazo-methylen-fluoren,
 $[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des Formyl-fluorens wurde in derselben Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert, wie es beim Phe-

nylhydrazon beschrieben worden ist. Das Oxydationsprodukt krystallisiert in tiefroten, glänzenden Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (Schmp. 187—188°). Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver prachtvoll violetter Farbe.

0.1520 g Sbst.: 0.3751 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0838 g AgBr.

C₂₀H₁₃N₂Br. Ber. C 66.5, H 3.6, Br 22.1.

Gef. » 66.2, » 3.6, » 22.2.

Wenn man die Chloroformlösung dieses Körpers mit der einem Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt, so tritt sofort eine Blauschwarzfärbung ein. Krystallisiert man nach dem Verdunsten des Chloroforms den Rückstand aus Aceton um, so erhält man die schon oben beschriebenen tief dunkelroten, feinen Nadelchen vom Schmp. 210—211°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen.

[C₆H₄]₂CBr.CHBr.N:N.C₆H₄.Br.

0.1370 g Sbst.: 6.8 ccm N (12°, 743 mm). — 0.1176 g Sbst.: 0.1268 g AgBr.

C₂₀H₁₃N₂Br₃. Ber. N 5.4, Br 46.1.

Gef. » 5.8, » 45.9.

Hydrazon des Formyl-fluorens.

[C₆H₄]₂CH.CH:N:N:CH.CH[C₆H₄]₂

oder [C₆H₄]₂C:CH.NH.NH.CH:C[C₆H₄]₂.

Das Hydrazon erhält man am besten, indem man zu einer alkoholischen Lösung von reinem Formyl-fluoren Hydrazinhydrat, das in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst wurde, hinzufügt. In wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Brei feiner seidenglänzender Nadelchen, der sich in Berührung mit Luft bald rosa färbt. Die Substanz läßt sich aus Benzol umkrystallisieren, wenn man die Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschließt. Im andern Fall tritt allmählich immer intensiver werdende Rotfärbung auf. Auch beim Schmelzen (158—160°) färbt sich die Masse rot. Um das Oxydationsprodukt zu fassen, haben wir die Benzollösung mit Quecksilberoxyd gekocht. Die Lösung wird dunkelrot, und beim Erkalten krystallisiert das

Azo-methylen-fluoren,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C}:\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}:\text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$$

in mikroskopischen, tief dunkelroten, glänzenden Prismen mit blauem Oberflächenschimmer aus. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt es bei ca. 200°.

0.1236 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 730 mm).

C₂₈H₁₈N₂. Ber. C 87.9, H 4.5, N 7.5.

Gef. » 87.9, » 4.7, » 7.3.

Cyanhydrin des Formyl-fluorens (Diphenylen-milchsäure-nitril),
[C₆H₄]₂.CH.CH(OH).CN.

4 g krystallisiertes Formyl-fluoren wurden in 4 ccm Alkohol gelöst, 1.4 g pulverisiertes Cyankalium eingetragen und mit 6 cm ca. 15-prozentiger Salzsäure tropfenweise versetzt. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einer farblosen Masse, die mit Wasser angerührt, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Toluol umkrystallisiert wurde. Man erhält farblose, seidglänzende, dünne Nadelchen, Schmp. 142—143°, in quantitativer Ausbeute. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. Einige Grade über dem Schmelzpunkte spaltet sie die addierte Blausäure wieder ab.

0.1697 g Sbst.: 0.5068 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1658 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 740 mm).

C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.

Gef. » 81.5, » 5.0, » 6.0.

Durch Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd wird das Cyanhydrin in Fluorenon übergeführt.

Diphenylen-milchsäure, [C₆H₄]₂.CH.CH(OH).COOH.

Die Säure entsteht glatt aus dem Nitril, wenn man es mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 125° erhitzt. Aus Nitrobenzol krystallisiert die Säure in farblosen Blättchen vom Schmp. 194—195°. Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich. Setzt man zu der wäßrigen Lösung eine Eisenchloridlösung, die fast bis zur Farblosigkeit verdünnt ist, so beobachtet man eine deutliche Gelbfärbung, die namentlich für Oxy-säuren charakteristisch ist¹⁾.

0.1542 g Sbst.: 0.4222 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₃. Ber. C 75.0, H 5.0.

Gef. » 74.7, » 5.1.

Verhalten des Diphenylen-milchsäurenitrils gegen
Kaliumäthylat.

Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Diphenylen-milchsäurenitril beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von etwas Kaliumäthylat

¹⁾ Landwehr, diese Berichte 19, 2726 [1886].

(0.25 g Kalium auf 4 g Nitril). Die Lösung färbt sich dunkelbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser eine intensiv gelb gefärbte Substanz ab. Das gleiche Resultat findet man, wenn man Formylfluoren direkt mit Cyankalium behandelt.

3 g Formylfluoren in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, wurde mit einer Lösung von 1 g Cyankalium (1 Mol.) in 4 g Wasser versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraune Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei der erwähnten gelben Nadelchen.

Bei dieser Reaktion wird nur die Hälfte des Nitrils in diesen Körper übergeführt, die andere Hälfte verwandelt sich in die Kaliumverbindung des Formylfluorens.

Die gelbe Substanz läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, schmilzt bei 109—110° und ist in den organischen Medien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich.

0.1408 g Sbst. : 0.4584 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 10.4 ccm N (14.5°, 735 mm).

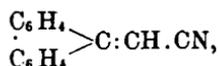
C₁₅H₉N. Ber. C 88.7, H 4.4, N 6.9.

Gef. » 88.8, » 4.5, » 6.7.

Mol.-Gewicht: 0.1380 g Sbst. in 15 g Benzol: $d = 0.240^\circ$. — 0.3133 g Sbst. in 15 g Benzol: $d = 0.513^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 203. Gef. 187, 197.

Der Körper ist aus dem Diphenylenmilchsäurenitril durch Wasserabspaltung entstanden und kann demnach als Cyanmethylenfluoren,



aufgefaßt werden. Auffallend ist die große Beständigkeit gegen verseifende Mittel. Stundenlanges Kochen mit 30-prozentiger Kalilauge, Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° lassen den Körper ganz unverändert. Ebenso wenig wird er durch Eisessig und Kaliumbichromat angegriffen; auch Brom wirkt nicht ein. Dagegen wird er durch Kaliumpermanganat in kochender Acetonlösung in Fluorenon übergeführt. Alkoholische Kalilauge löst ihn bei 150° allmählich unter Ammoniakabspaltung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, deren Farbe beim Stehen an der Luft verblaßt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein harziges Produkt ab, das nicht weiter untersucht worden ist.

Einwirkung von Brom auf Formylfluoren.

Wenn man zu einer Chloroformlösung des Formylfluorens Brom hinzufügt, so verschwindet die Farbe desselben sofort, und eine schwache Bromwasserstoff-Entwicklung macht sich bemerklich. Das

Bromierungsprodukt, das man durch Eindampfen der Lösung erhält, ist ein gelbes Öl, das sich nicht reinigen läßt, da es sich bei dem Versuch der Vakuumdestillation zersetzt. Mit Phenylhydrazin reagiert es unter Wärmeentwicklung. In Alkohol löst es sich leicht auf. Nach einigem Stehen krystallisierten farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 119—120° schmelzen.

0.1938 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 0.1134 g AgBr. — 0.1936 g Sbst.: 0.1034 g AgBr.

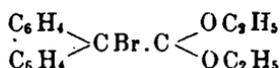
C₁₈H₁₉O₂Br. Ber. C 62.3, H 5.5, Br 23.0.

Gef. » 62.1, » 5.6, » 22.9, 22.7.

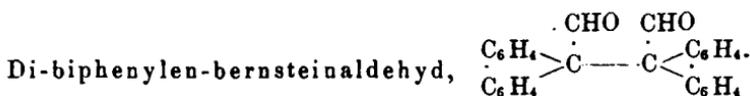
Mol.-Gewicht: 1.7969 g Sbst. in 17 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.166°.

Mol.-Gew. Ber. 347. Gef. 324.

Nach den Analysenresultaten ist es nicht zweifelhaft, daß das ölige Bromierungsprodukt durch Alkohol in das »Acetal« des Formyl-9-brom-fluorens übergeführt worden ist und daß der Substanz die Formel



zukommt.



Wenn man alkoholische Lösungen des Formyl-fluorens mit Eisenchlorid versetzt, so beobachtet man keine Färbung, sondern es entsteht ein farbloser Niederschlag, der das Produkt der Oxydationswirkung des Ferrichlorids ist. Dies geht daraus hervor, daß sich in der Flüssigkeit nachher Ferrochlorid vorfindet. Die gleiche Oxydation kann man mit Kupferacetatlösung erreichen. Kocht man Formylfluoren in alkoholischer Lösung damit, so fällt Kupferoxydul aus. Die Mutterlauge scheidet auf Wasserzusatz das Oxydationsprodukt in etwa 50-prozentiger Ausbeute ab. Als bestes Verfahren hat sich Folgendes bewährt:

Eine etwa 50-prozentige Eisenchloridlösung wird mit der zwei- bis dreifachen Menge Eisessig versetzt. Diese Lösung wird im Überschuß zu einer solchen von Formylfluoren in der fünf- bis sechsfachen Menge Eisessig zugesetzt und die Flüssigkeit einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten fällt Wasser einen feinen, gelblichen Niederschlag aus, der aus heißem Eisessig in farblosen, glänzenden Prismen krystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz erreicht ca. 70%. Der Körper schmilzt bei 215—216° und ist in Benzol, Chloroform und Aceton ziemlich leicht, in Alkohol und Äther weniger löslich. Die

Verbrennung dieser hochmolekularen Substanz machte Schwierigkeiten, die sich aber nach dem von R. Scholl¹⁾ angegebenen Verfahren leicht beseitigen ließen.

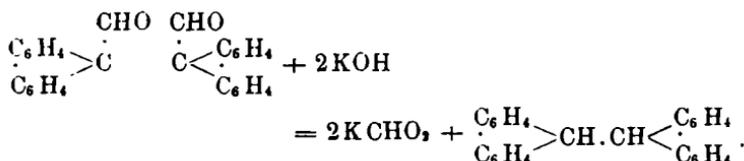
0.2824 g Sbst.: 0.9002 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.2272 g Sbst.: 0.7238 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₂. Ber. C 87.0, H 4.7.
Gef. » 86.9, 86.9, » 4.8, 4.8.

0.3422 g Sbst. in 20.1 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.245°. — 0.2630 g Sbst. in 15.6 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.330°.

C₂₈H₁₈O₂. Ber. Mol.-Gew. 386. Gef. Mol.-Gew. 354, 368.

Das bewegliche Wasserstoffatom des Formyl-fluorens wird also unter Verkettung zweier Reste aboxydiert. Es ist bemerkenswert, daß es beim Kochen der Eisessiglösung mit Zinkspänen ebenso leicht wieder unter Sprengung der Kohlenstoffbindung aufgenommen wird. Man erhält Formyl-fluoren zurück. Als Beweis für die oben angegebene Formel kann die Spaltung durch alkoholisches Kali in Kaliumformiat und Di-biphenylen-äthan angesehen werden.



Am besten bereitet man sich eine alkoholisch-ätherische Kalium-äthylatlösung, die mit einer Spur Wasser und der berechneten Menge des pulverisierten Oxydationsprodukts am Rückflußkühler gekocht wird. Die suspendierte Substanz wird bald durch einen krystallinischen Niederschlag ersetzt, den man mit Benzol auskocht. Im Rückstand bleibt dann ameisensaures Kalium, aus der filtrierten Lösung krystallisiert das bekannte Dibiphenylenäthan in farblosen Nadeln (Schmp. 244—245°, Ausbeute ca. 85% der theoretischen Menge).

0.1358 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.0684 g H₂O.
C₂₆H₁₈. Ber. C 94.5, H 5.5.
Gef. » 94.0, » 5.7.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 342 Anm. [1910].