

0.2167 g Sbst.: 0.1919 g TIJ. — 0.3743 g Sbst.: 0.3310 g TIJ.

$C_5H_3O_2N_4TI$ (371.09). Ber. TI 54.97. Gef. TI 54.59, 54.51.

Phthalimid-Thallium. Wird eine 2-proz. alkoholische Lösung von Phthalimid mit 1 Mol einer titrierten Lösung von Thalliumalkoholat in Alkohol, die etwa 1.5 g Thallium in 100 ccm enthält, versetzt, so krystallisiert Phthalimid-Thallium in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute ist gut. Die Verbindung löst sich in heißem Wasser mit alkalischer Reaktion.

0.3382 g Sbst.: 0.3194 g TIJ. — 0.3313 g Sbst.: 0.3133 g TIJ.

$C_8H_4O_2NTl$ (350.08). Ber. TI 58.27. Gef. TI 58.22, 58.30.

Thallium-Fructosat. Die heiß bereitete Lösung von 2 g getrockneter Fructose in 20 ccm Alkohol wird nach dem Erkalten in einer Flasche mit der berechneten Menge einer etwa $\frac{1}{2}$ -normalen alkoholisch-ätherischen Thalliumalkoholat-Lösung versetzt. Der dicke, hell-rahmgelbe Niederschlag wird wiederholt mit reinem Äther dekantiert und rasch abgesaugt. Die im Vakuum-Exsiccator getrocknete Verbindung verändert sich nicht, wenn sie vor Feuchtigkeit geschützt wird. Die Thallium-Bestimmung ergab, daß zur Hauptsache Monothallium-Fructosat vorliegt, das mit wechselnden Mengen thalliumreicherer Verbindungen vermischt ist.

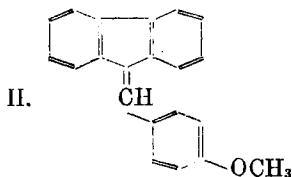
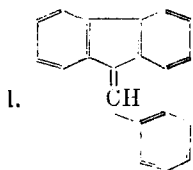
168. Adolf Sieglitz:

Studien in der Fluoren-Reihe. (I. Mitteilung.)

(Eingegangen am 26. Mai 1919.)

I. Theoretischer Teil.

Vor mehreren Jahren ist J. Thiele im Verlauf seiner Untersuchungen über die Fulvene durch Kondensation von Fluoren und Benzaldehyd mittels Natriumäthylats zum Benzal-fluoren (I.) gelangt¹⁾. Er dehnte die Reaktion auch auf Anisaldehyd aus, wobei er zum Anisal-fluoren [*p*-Methoxybenzal-9-fluoren] (II.) kam²⁾.



In vorliegender Arbeit sollte die Anwendbarkeit dieser Reaktion auf substituierte Benzaldehyde geprüft werden. Glatt

¹⁾ B. 33, 853 [1900]; A. 347, 296 [1906].

²⁾ A. 347, 300 [1906].

übertragbar ist die Reaktion auf halogen-substituierte Aldehyde. So wurden die drei Chlor-benzaldehyde und der *m*-Brom-benzaldehyd zu den entsprechenden halogen-substituierten Benzal-fluorenen kondensiert. Ebenso sind die Toluylaldehyde kondensierbar, nur lieferte der *m*-Toluylaldehyd ein bis jetzt nicht krystallisierendes Öl. Sehr glatt kondensiert auch Terephthalaldehyd. Die Untersuchungen wurden dann weiter auf Nitro-aldehyde ausgedehnt, doch gelang es bis jetzt nur amorphe Verbindungen zu erhalten. Die Untersuchung soll in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Schon J. Thiele hat auf die Farberscheinungen des Benzal-fluorens (I.) hingewiesen¹⁾. Es ist in festem Zustand farblos, löst sich jedoch in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und zeigt eine gelbe Schmelze. Die gleiche Erscheinung zeigen auch die farblosen Methylbenzal-fluorene.

Dagegen sind die neu dargestellten Halogenderivate durch den farbvertiefenden Einfluß des Halogens²⁾ gelb gefärbt. Das *p*-Chlor-benzal-fluoren ist schwach gelb, ähnlich dem Thieleschen Anisal-fluoren (II.) gefärbt, dagegen zeigt das *m*-Derivat rein-gelbe, das *o*-Derivat tiefgelbe Farbe, die trotz vielfachen Umlösens nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Bei den farblosen Methylbenzal-fluorenen überträgt sich diese Eigenschaft auf die Pikrate: das *p*-Methylbenzal-fluoren liefert ein gelbes, das *o*-Derivat ein oranges Pikrat. Mit konzentrierter heißer Schwefelsäure liefern sämtliche Körper Halochromie-Färbungen.

Das Terephthalal-difluoren³⁾, welches sich von der obigen Reihe durch den Besitz einer zweiten Äthylen-Doppelbindung unterscheidet, ist goldgelb gefärbt.

Es soll versucht werden, die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution dieser Verbindungen durch spektroskopische Untersuchung zu klären und die Verbindungen, wie oben angedeutet, zu weiteren Synthesen zu verwenden.

Hrn. Prof. Dr. F. Mayer bin ich für die mir jederzeit gewährte Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

II. Versuche.

Die Darstellung der Körper geschah auf Grund der von Thiele angegebenen Vorschrift⁴⁾ folgendermaßen: In 200—250 ccm absolutem

¹⁾ A. 347, 296 [1906].

²⁾ Siehe Ley: Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 45.

³⁾ Benennung nach dem Vorschlag von H. Kauffmann, B. 50, 522 [1917].

⁴⁾ A. 347, 296ff. [1906].

Alkohol wurden erst 4 g Natrium, dann 16,6 g Fluoren ($\frac{1}{10}$ Mol.) heiß gelöst und bei 60—70° die berechnete Menge Aldehyd ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 100 ccm Alkohol zugegeben. Je nach Löslichkeit scheidet sich das Kondensationsprodukt — meist innerhalb einiger Stunden — aus und kann nach einmaligem Umkrystallisieren zur Analyse verwandt werden. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Verdunsten weitere Mengen gewinnen, die jedoch weniger rein sind. In einigen Fällen wurde die Bildung von tiefer gefärbten Nebenprodukten beobachtet, deren Untersuchung aus Mangel an Substanz noch aussteht.

Die Ausbeute an reinem Material beträgt im allgemeinen 50—70% der Theorie.

o-Methylbenzal-9-fluoren.

Flache, farblose Nadeln und Prismen aus Eisessig. Schmp. 109.5°. Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe.

0.1536 g Sbst.: 0.5298 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₂₁H₁₆ (268.24). Ber. C 93.99, H 6.01.

Gef. » 94.10, » 5.88.

Pikrat, C₂₁H₁₆, C₆H₃O₇N₃. Durch Zusammengeben der Komponenten in heißer, alkoholischer Lösung. Orange Nadeln aus Alkohol. Schmp. 138—139°.

0.1634 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

C₂₇H₁₉O₇N₃ (497.32). Ber. C 65.18, H 3.85.

Gef. » 65.11, » 3.98.

p-Methylbenzal-9-fluoren.

Flache, farblose Nadeln aus Eisessig, lange Prismen aus Alkohol. Schmp. 97.5°. Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

0.1595 g Sbst.: 0.5488 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₂₁H₁₆ (268.24). Ber. C 93.99, H 6.01.

Gef. » 93.87, » 6.15.

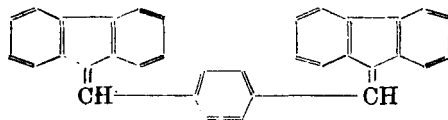
Pikrat, C₂₁H₁₆, C₆H₃O₇N₃. Wie beim *o*-Körper dargestellt. Gelbe Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 117—118°.

0.1295 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0470 g H₂O.

C₂₇H₁₉O₇N₃ (497.32). Ber. C 65.18, H 3.85.

Gef. » 65.01, » 4.06.

Terephthalal-di-
9.9'-fluoren,



Scheidet sich bei der Kondensation von $\frac{1}{10}$ Mol Fluoren und $\frac{1}{20}$ Mol Aldehyd nach wenigen Minuten aus der blutroten Lösung aus. Goldgelbe, schimmernde Blättchen, nach 3-maligem Umkrystallisieren

aus sehr viel Eisessig bei 209—210° schmelzend. Löst sich in heißer konz. Schwefelsäure mit olivegrüner Farbe. Gibt mit Pikrinsäure keine Doppelverbindung.

0.1330 g Sbst.: 0.4602 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₄H₂₂ (430.35). Ber. C 94.85, H 5.15.

Gef. » 94.40, » 5.51.

o-Chlorbenzal-9-fluoren.

Entsteht nur in schlechter Ausbeute (15%). Gelbe, verwachsene Nadeln aus Eisessig. Schmp. 176° nach viermaligem Umkrystallisieren. Trotzdem bei weiterem Umkrystallisieren der Schmelzpunkt nicht mehr stieg, konnten keine genau stimmenden Analysenwerte erhalten werden.

20.555 mg Sbst.: 63.140 mg CO₂, 9.010 mg H₂O. — 20.540 mg Sbst.: 63.155 mg CO₂, 9.070 mg H₂O. — 20.570 mg Sbst.: 63.130 mg CO₂, 9.435 mg H₂O. — 21.195 mg Sbst.: 10.145 mg AgCl. — 22.340 mg Sbst.: 10.705 mg AgCl.

C₂₀H₁₃Cl (288.66).

Ber. C 83.18, H 4.54, Cl 12.28.

Gef. » 83.80, 83.82, 83.73, » 4.91, 4.94, 5.13, » 11.84, 11.85.

o-Chlorbenzal-fluoren löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe. Es liefert kein Pikrat.

m-Chlorbenzal-9-fluoren.

Hellgelbe Prismen und Pyramiden aus sehr viel Methylalkohol. Leicht löslich in Äthylalkohol, Ligroin und Eisessig. Schmp. 90,5°. Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe.

0.1658 g Sbst.: 0.5052 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 0.1052 g AgCl.

C₂₀H₁₃Cl (288.66). Ber. C 83.18, H 4.54, Cl 12.28.

Gef. » 83.13, » 5.18, » 12.15.

p-Chlorbenzal-9-fluoren.

Schwach-gelbliche Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 149,5°. Färbt warme konz. Schwefelsäure tief dunkelblau.

0.1608 g Sbst.: 0.4904 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 0.0788 g AgCl.

C₂₀H₁₃Cl (288.66). Ber. C 83.18, H 4.54, Cl 12.28.

Gef. » 83.20, » 4.31, » 11.98.

m-Brombenzal-9-fluoren.

Gelbe Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 92—93°. Läßt sich auch aus Methylalkohol und Äthylalkohol umkrystallisieren. Gibt in der Wärme tiefgrüne Schwefelsäure-Reaktion.

0.1641 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1915 g Sbst.: 0.1074 g AgBr.

C₂₀H₁₃Br (333.12). Ber. C 72.08, H 3.93, Br 23.99.
Gef. » 71.97, » 4.30, » 23.87.

169. A. Schoeller: Über eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung aromatischer Selenverbindungen.

(Eingegangen am 14. Juni 1919.)

Aromatische Selenverbindungen ließen sich bisher aus den Diazoniumsalzen der entsprechenden Basen erhalten durch Einwirkung auf eine durch Einleiten von gasförmigem Selenwasserstoff in wäßriges Alkali bereitete Alkalihydroselenid- bzw. -selenid-Lösung¹⁾ oder auf eine Selencyankalium-Lösung²⁾.

Ich habe gefunden, daß Alkalipolyselenid-Lösungen, die sich in sehr einfacher und bequemer Weise durch Zusammenreiben von gepulvertem Kaliumhydroxyd mit überschüssigem rotem gefällttem Selen (wobei die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur unter ziemlich starker Erwärmung eintritt) oder besser durch Zusammenschmelzen mit schwarzem Selen bei etwa 140° (bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Reaktion) und Lösen der Schmelze in Eiswasser erhalten lassen, ebenso geeignet zur Umsetzung mit Diazoverbindungen sind.

Die Lösungen sind geruchlos, und alle Operationen lassen sich ohne die geringste Selenwasserstoff-Entwicklung in offenen Gefäßen ausführen; die Ausbeuten sind fast theoretisch und die erhaltenen Verbindungen sehr rein. So werden alle Schwierigkeiten, die mit dem Arbeiten mit gasförmigem Selenwasserstoff in einer indifferenten Gasatmosphäre verbunden sind, vermieden, und die Darstellung der Selenverbindungen gestaltet sich ebenso einfach wie die der entsprechenden Schwefelverbindungen. Zweckmäßig wird das Doppelte der berechneten Menge Selen angewandt; etwa 75% des Überschusses fallen während der Reaktion aus, 25% aus der Mutterlauge durch schweflige Säure, so daß er vollständig in einer sofort wiederverwendbaren Form zurückgewonnen wird.

¹⁾ R. Lesser und R. Weiß, B. 45, 1835 [1912] 46, 2640 [1913].

²⁾ H. Bauer, B. 46, 92 [1913].