

Es verblieb schließlich noch die Frage nach der Natur des Spiegels. Es wurden zwei weitere Reduktionen mit darauffolgender Zersetzung vorgenommen. Bei der spektralanalytischen Untersuchung des entstehenden Gases bekamen wir ein unzweideutiges Phosphor-Spektrum. Der innere Flammenkegel des entzündeten Gases zeigte zudem die für Phosphor charakteristische grünliche Färbung. Auch der früher erwähnte Geruch des Gases läßt auf Phosphorwasserstoff schließen. Die entstehenden Gase des zweiten Reduktionsproduktes wurden wie bisher in der Marshschen Röhre zersetzt. Der entstandene Spiegel wurde zuerst mit rauchender Salpetersäure in der Wärme oxydiert, dann mit Königswasser behandelt und aus der Röhre herausgespült. Der Spiegel war farblos geworden, hatte sich aber nur zu Bruchteilen gelöst. Er wurde aus der Röhre herausgekratzt und mehrmals mit konz. Salzsäure abgedampft. Beim Abrauchen mit Flußsäure verflüchtigte sich der Rückstand restlos. Der größte Teil des Spiegels, wenn nicht überhaupt der gesamte Spiegel, war somit als Silicium-Spiegel erkannt. Klauber und Mell von Mellenheim beschreiben einen weißen Silicium-Spiegel. Nach unseren Beobachtungen bei der Zersetzung von Siliciumwasserstoff (aus Magnesiumsilicid) entsteht immer nur ein brauner Spiegel, und zwar gerade in der bei unserer Arbeit so charakteristischen Absetzungsform. Die nie beobachtete Selbstentzündlichkeit an der Luft schreiben wir der großen Verdünnung zu. Im Filtrate des unlöslichen Spiegelrückstandes konnten wir noch Spuren von Schwefel und Phosphor nachweisen. Hiermit klärt sich dann auch der eigenartige Geruch des entstehenden Gases als Gemisch von Schwefel-, Phosphor- und Siliciumwasserstoff auf.

**240. A. Sieglitz und H. Jassoy: Studien in der Fluoren-Reihe. (6. Mitteilung<sup>1</sup>.)**

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

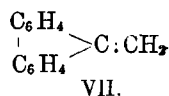
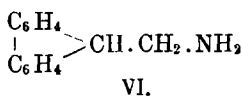
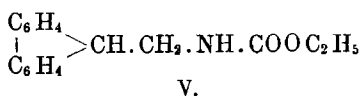
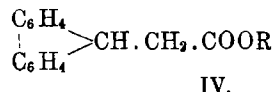
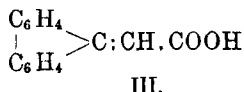
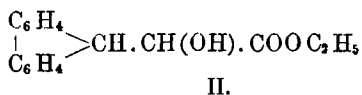
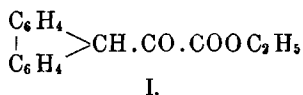
Vor einiger Zeit wurde berichtet<sup>2</sup>), daß sich Fluoren-oxal-ester (I.) gleich anderen ähnlich gebauten Oxal-ester-Verbindungen der Inden- und Fluoren-Reihe<sup>3</sup>) mit Aluminium-amalgam zum Fluoren-[oxy-essigester] (II.) reduzieren läßt, und daß dieser bei der Behandlung mit alkoholischem Kali die Dibenzofulven-carbonsäure (III.)

<sup>1</sup>) 5. Mitteilung: B. 54, 2072 [1921].

<sup>2</sup>) A. Sieglitz, B. 53, 2242 Fußnote [1920]. Vergl. auch W. Wislicenus und H. Weitemeyer, B. 54, 978 [1921].

<sup>3</sup>) A. 347, 279, 285, 288 [1906]; B. 53, 2244 [1920].

liefert. Die Ester dieser Säure sind auch aus Fluorenon durch Einwirkung von Zink und Brom-essigester erhältlich. Sie lassen sich leicht mit Aluminium-amalgam zu den bereits bekannten<sup>1)</sup> Estern der Fluoren-essigsäure (IV.) reduzieren.



Im Folgenden möchten wir über die Darstellung des [Fluorenyl-9-methyl]-amins (VI.) aus diesen Estern nach der Curtius'schen Methode berichten. Fluoren-essigester (IV.) läßt sich ohne Schwierigkeiten über Hydrazid und Azid hinweg in das Urethan (V.) verwandeln. Dessen Spaltung zum Amin (VI.) gelang jedoch erst nach einer Reihe vergeblicher Versuche durch Destillation mit Calciumoxyd. Das so erhaltene Amin, mit dessen Reindarstellung wir noch beschäftigt sind, ist ein sehr unbeständiges Öl. Es zersetzt sich beim Stehen an der Luft rasch unter Ammoniak-Verlust zu einem unlöslichen, festen Körper, der wohl ein Polymerisationsprodukt des zwischenhin entstehenden und nach Analogie mit dem Fulven<sup>2)</sup> und Benzofulven<sup>3)</sup> sehr unbeständigen Dibenzofulvens (Methylen-9-fluorens) (VII.) ist<sup>4)</sup>. Die Untersuchung dieses Zersetzungsproduktes als auch des Verhaltens des Amins gegen salpetrige Säure sowie gegen Jodmethyl befindet sich im Gang.

Anhangsweise berichten wir über eine Reihe von Reduktionsprodukten, welche durch Behandlung der früher beschriebenen Dibenzofulvene<sup>5)</sup> mit Aluminium-amalgam erhalten wurden.

### Versuche.

#### Fluoren-9-[oxy-essigsäure-äthylester] (II.)<sup>6)</sup>.

Man löst Fluoren-oxalester in der zureichenden Menge Äther und reduziert wie üblich mit Aluminium-amalgam bis zur Entfärbung.

<sup>1)</sup> B. 46, 2586 [1913]; 50, 261 [1917].

<sup>2)</sup> B. 33, 667 [1900]; A. 348, 12 [1906].

<sup>3)</sup> C. 1915, II 407; 1916, I 1241; A. 415, 314 [1918].

<sup>4)</sup> A. 337, 187 [1904]; C. 1916, I 1242.

<sup>5)</sup> B. 52, 1515 [1919]; 53, 1285 [1920].      <sup>6)</sup> Vergl. B. 54, 978 [1921].

Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl erstarrt und liefert, aus Alkohol umkrystallisiert, dicke, farblose Stäbchen vom Schmp. 81—82°.

0.1877 g Sbst.: 0.5220 g CO<sub>2</sub>, 0.1055 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (268.22). Ber. C 76.09, H 6.01.

Gef. » 75.87, » 6.29.

Daraus entsteht die

#### Dibenzofulven- $\omega$ -carbonsäure (III.)<sup>1)</sup>

bei einstündigem Kochen mit frisch bereiteter Natriumäthylat-Lösung. Einmal aus Toluol umkrystallisiert, bildet sie glitzernde, gelbe Nadelchen vom Schmp. 227—228° unter Aufblähen.

0.1509 g Sbst.: 0.4493 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (222.16). Ber. C 81.06, H 4.54.

Gef. » 81.23, » 4.62.

Ihr Methylester entsteht durch mehrstündiges Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint er in dünnen, leuchtend gelben Nadeln vom Schmp. 112—113°.

0.1416 g Sbst.: 0.4220 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (236.18). Ber. C 81.33, H 5.12.

Gef. » 81.30, » 5.18.

Durch Reduktion mit Aluminium-amalgam erhält man daraus den Fluoren-essigsäure-methylester in farblosen Nadelchen vom Schmp. 62° (Literatur<sup>2)</sup> 60°), welcher sich durch Kochen mit alkoholischem Kali zu Fluoren-essigsäure vom Schmp. 137° verseifen läßt.

Der analog dem Methylester darstellbare

#### Dibenzofulven-carbonsäure-äthylester

bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 77° Zur Darstellung in größeren Mengen erhitzt man 15 g trocknes Fluorenon, 16.6 g Brom-essigester, 5.9 g Zink und 45 ccm absolut trocknes Benzol am Rückflußkühler allmählich bis zum Einsetzen der Reaktion, erwärmt nach deren Ablauf noch 1 Stde. und destilliert dann den größeren Teil des Benzols ab. Nach weiterem 1/2-stündigem Erhitzen wird das Reaktionsgemisch in etwa 25-proz. eiskalte Schwefelsäure gegossen, mit Äther aufgenommen und getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Öl erstarrt — oft erst nach längerem Stehen — und wird alsdann zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 18 g. Sdp.<sub>13</sub> 248°.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 54, 978 [1921].

<sup>2)</sup> B. 46, 2586 [1913].

0.1302 g Sbst.: 0.3890 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250.20). Ber. C 81.57, H 5.64.

Gef. » 81.51, » 5.48.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht die Säure vom Schmp. 228°. Durch Reduktion erhält man in fast quantitativer Ausbeute den Fluoren-essigsäure-äthylester mit den in der Literatur<sup>1)</sup> verzeichneten Eigenschaften.

#### Fluoren-9-essigsäure-hydrazid.

10 g Fluoren-essigsäure-äthylester werden mit wenig absol. Alkohol und 3.2 g Hydrazinhydrat 12 Stdn. rückfließend gekocht. Lange, glänzende, farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 188°. Ausbeute 8 g.

0.1140 g Sbst.: 11.1 ccm N (14°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> (238.21). Ber. N 11.76. Gef. N 11.63.

Benzalverbindung. 1.2 g Hydrazid werden mit 0.53 g Benzaldehyd in 50 ccm absolutem Alkohol 3 Stdn. gekocht. Feine farblose Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 192°.

0.1287 g Sbst.: 9.16 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (326.27). Ber. N 8.59. Gef. N 8.44.

#### Fluoren-9-essigsäure-azid.

Die Lösung von 1 g Hydrazid in 5 ccm Eisessig wird auf etwa 20° abgekühlt und dann unter Rühren 1.7 ccm 5-n. Natriumnitrit-Lösung zugefügt, ohne 50° zu überschreiten. Das quantitativ ausfallende, hellgelbe, körnige Azid zersetzt sich bei 67—68°.

#### [Fluorenyl-9-methyl]-urethan (V.).

5 g Azid werden in 70 ccm absol. Alkohol 4 Stdn. gekocht. Es tritt bald lebhaftere Stickstoff-Entwicklung ein und die Lösung wird dunkelrot. Beim Abdunsten erhält man das Urethan, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 112—113° bildet.

0.1179 g Sbst.: 5.15 ccm N (15°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (267.24). Ber. N 5.24. Gef. N 5.19.

Das Urethan läßt sich weder durch konz. Salzsäure, noch 50-proz. Schwefelsäure, noch durch konz. Ammoniak zum [Fluorenyl-9-methyl]-amin (VI.) spalten. Dagegen liefert es, mit Calciumoxyd gemischt, beim Destillieren ein rotgelbes, zersetzliches Öl, welches sich sowohl beim Behandeln mit Lösungsmitteln, als beim Stehen an der Luft rasch unter Ammoniak-Abgabe in einen festen, unlöslichen, schwach gefärbten Körper umwandelt.

<sup>1)</sup> B. 50, 261 [1917].

Mehrfache Analysen des frisch dargestellten Öls lieferten Werte, welche ungefähr auf das Amin stimmten (86.9 C und 6.1 H statt 86.1 C und 6.7 H), nur der Stickstoffwert wurde stets zu niedrig gefunden (2.0 N statt 7.2 N). Die Analysen des nach mehrstündigem Stehen gebildeten festen Körpers ergaben 92.0 C und 6.0 H (ber. für Dibenzofulven (VII); 94.3 C und 5.7 H). Mit der Reindarstellung des Amins sind wir beschäftigt.

Die im Folgenden beschriebenen Körper wurden durch Reduktion der entsprechenden Fulvene mit Aluminium-amalgam erhalten.

*o*-Methylbenzyl-9-fluoren.

Kleine, farblose Würfel aus Eisessig. Schmp. 71—72°.

0.1150 g Sbst.: 0.3931 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub> (270.25). Ber. C 93.29, H 6.71.

Gef. » 93.25, » 6.94.

*p*-Methylbenzyl-9-fluoren.

Farblose Spieße aus Eisessig. Schmp. 136—137°.

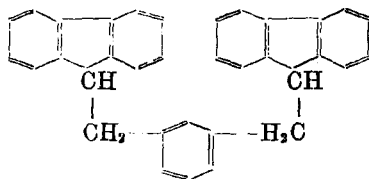
0.1776 g Sbst.: 0.6066 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub> (270.25). Ber. C 93.29, H 6.71.

Gef. » 93.18, » 6.55.

*m*-Xylylen-di-9.9'-fluoren,

Kleine, farblose, wollige Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 119—120°.



0.1952 g Sbst.: 0.6712 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub> (434.38). Ber. C 93.97, H 6.03.

Gef. » 93.81, » 6.28.

*p*-Xylylen-di-9.9'-fluoren.

Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit des Terephthalal-di-fluorens<sup>1)</sup> ist die Anwendung großer Äthermengen notwendig. Das Reduktionsprodukt befindet sich im Aluminiumhydroxyd-Schlamm. Er wird mit Salzsäure zersetzt, der ungelöste Rückstand filtriert, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Dieses enthält das Reduktionsprodukt, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol kleine, zugespitzte, farblose Stäbchen vom Schmp. 239—240° bildet.

0.1010 g Sbst.: 0.3468 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub> (434.38). Ber. C 93.97, H 6.03.

Gef. » 93.67, » 6.34.

<sup>1)</sup> B. 52, 1515 [1919].

*o*-Chlorbenzyl-9-fluoren.

Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmp. 67—68°.

0.2206 g Sbst.: 0.1068 g AgCl.

$C_{20}H_{15}Cl$  (290.68). Ber. Cl 12.20. Gef. Cl 11.98.

*m*-Chlorbenzyl-9-fluoren.

Winzige, farblose Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 122—123°.

0.1838 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

$C_{20}H_{15}Cl$  (290.68). Ber. Cl 12.20. Gef. Cl 12.11.

*p*-Chlorbenzyl-9-fluoren.

Zentimeterlange, farblose, glänzende Spieße aus Eisessig. Schmp. 150—151°.

0.1347 g Sbst.: 0.4074 g  $CO_2$ , 0.0646 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{15}Cl$  (290.68). Ber. C 82.60, H 5.20.

Gef.  $\triangleright$  82.51,  $\triangleright$  5.37.

*m*-Brombenzyl-9-fluoren.

Flache, farblose Blätter aus Eisessig. Schmp. 143—144°.

0.2411 g Sbst.: 0.1351 g AgBr.

$C_{20}H_{15}Br$  (335.14). Ber. Br 23.85. Gef. Br 23.85.

*m*-Jodbenzyl-9-fluoren.

Aus Eisessig. Federförmige, farblose Blättchen. Schmp. 134—135°.

0.1460 g Sbst.: 0.0899 g AgJ.

$C_{20}H_{15}J$  (382.14). Ber. J 33.21. Gef. J 33.29.

Aus Fluorenoxalester und Naphthylmethylbromid wurden dargestellt

## [Naphthyl-1'-methyl]-9-fluoren.

Farblose Stäbchen, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 133—134° schmelzend.

0.1088 g Sbst.: 0.3740 g  $CO_2$ , 0.0618 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{18}$  (306.26). Ber. C 94.08, H 5.92.

Gef.  $\triangleright$  93.78,  $\triangleright$  6.86.

## [Naphthyl-2'-methyl]-9-fluoren.

Zweimal aus Eisessig. Farblose, scharf abgeschnittene Stäbchen. Schmp. 164°.

0.1346 g Sbst.: 0.4618 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{18}$  (306.26). Ber. C 94.08, H 5.92.

Gef.  $\triangleright$  93.60,  $\bullet$  6.25.