

**99. A. Kliegl, Albert Wunsch und Reinhold Weigele:  
Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1926.)

In den Jahren 1905—1908 hat J. Schmidt mit seinen Mitarbeitern K. Bauer, R. Mezger und H. Stützel in diesen „Berichten“<sup>1)</sup> Mitteilungen über drei merkwürdige Fälle von Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten, nämlich bei der Diphenylen-glykolsäure, dem 9-Acetoxy-fluoren und dem 9-Amino-fluoren gemacht. Weiterhin haben H. Staudinger und A. Gaule<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzoesäure auf Diazo-fluoren in ätherischer Lösung ein Benzoylderivat des Fluorenalkohols vom Schmp. 100<sup>0</sup> erhalten, dessen Eigenschaften mit dem von J. Schmidt und Stützel<sup>3)</sup> beschriebenen, durch Benzoylierung von Fluorenalkohol gewonnenen Benzoesäure-fluorenylester (Schmp. 161<sup>0</sup>) nicht übereinstimmen. Endlich berichteten noch H. Wieland und Mitarbeiter<sup>4)</sup> vor kurzem über die Auffindung von Isomeren des 9-Methyl-fluorens und 9-Methyl-fluorensols.

Diese Isomerie wird von allen Forschern, die darüber gearbeitet haben, als Raum-isomerie gedeutet. Raumisomerie bei Fluoren-9-Derivaten ist aber nur denkbar, wenn entgegen der bisherigen allgemeinen Annahme die drei Ringe des Fluorens nicht in ein und derselben Ebene liegen<sup>5)</sup>. Die Bedeutung, die der Sache in theoretischer Beziehung zukommt, hat den einen von uns (Kliegl) schon vor dem Kriege veranlaßt, sich mit den von Schmidt und Mitarbeitern beschriebenen Isomeriefällen zu beschäftigen. Die Arbeit mußte infolge des Krieges unterbrochen werden; sie wurde nach Friedensschluß wieder aufgenommen und im wesentlichen Ende 1921 zum Abschluß gebracht. Rein persönliche Verhältnisse sind schuld daran, daß eine Veröffentlichung bis jetzt nicht erfolgt ist. Bei dieser Sachlage konnte es für uns gar nicht in Frage kommen, die erst Ende Mai vergangenen Jahres von Wieland und Krause mitgeteilte Isomerie beim 9-Methyl-fluoren und 9-Methyl-fluorensol in den Kreis unserer Untersuchung einzubeziehen; es liegt uns auch durchaus fern, aus den Ergebnissen unserer Arbeit irgend welche Schlüsse auf diese Isomeriefälle ziehen zu wollen. Dagegen wurden noch die Versuche über den Benzoesäure-fluorenylester im Winter 1924/25 von Hrn. R. Stroebel hinzugefügt, da wir auf die bezüglichlichen, sich widersprechenden Angaben in der Literatur erst nachträglich aufmerksam geworden sind. Endlich haben wir in allerletzter Zeit auf die Mitteilungen von R. Kuhn und P. Jacob<sup>6)</sup> über die Isomerie der 9-Amino-fluorene hin unsere früheren einschlägigen Versuche noch einmal nachgeprüft.

Das Isomere der Diphenylen-glykolsäure erhielten Schmidt und Bauer<sup>7)</sup> durch Erwärmen der längst bekannten Diphenylen-glykolsäure mit Essigsäure-anhydrid. Sie haben es aber nur einmal in Händen gehabt. Als Schmidt und Mezger<sup>8)</sup> den Versuch wiederholten, trat Acetylierung und Kohlendioxyd-Abspaltung ein, und es ergaben sich zwei isomere Acetoxy-fluorene. Wir müssen mit Bedauern feststellen, daß es auch uns trotz vieler Versuche und mannigfacher Variierung der Versuchsbedingungen nicht ge-

<sup>1)</sup> J. Schmidt und K. Bauer, B. **38**, 3757 [1905]. — J. Schmidt und R. Mezger, B. **39**, 3895 [1906]. — J. Schmidt und H. Stützel, B. **41**, 1243 [1908].

<sup>2)</sup> B. **49**, 1957 [1916].      <sup>3)</sup> A. **370**, 19 [1909].

<sup>4)</sup> H. Wieland und F. Reindel, B. **55**, 3316 [1922]. — H. Wieland und E. Krause, A. **443**, 132 [1925].

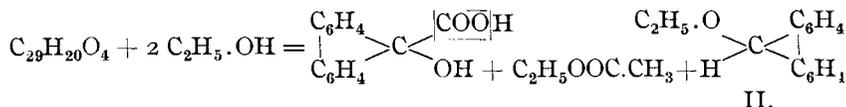
<sup>5)</sup> vergl. H. Wieland und E. Krause, A. **443**, 133 [1925]. — R. Kuhn und P. Jacob, B. **58**, 1434 [1925].

<sup>6)</sup> B. **58**, 1432, 2232 [1925].      <sup>7)</sup> B. **38**, 3757 [1905].      <sup>8)</sup> B. **39**, 3896 [1906].

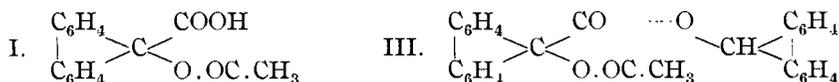
lungen ist, des Isomeren der Diphenylen-glykolsäure habhaft zu werden. Es stellte sich dabei heraus, daß Diphenylen-glykolsäure durch Essigsäure-anhydrid sehr leicht, schon bei Zimmertemperatur, acetyliert wird. Demgemäß ergab sich bei unseren Versuchen als erstes faßbares Reaktionsprodukt stets *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure (I). Es erscheint uns daher kaum denkbar, daß Diphenylen-glykolsäure beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid eine Isomerisierung erleiden könnte, ohne daß die alkoholische Hydroxylgruppe acetyliert wird.

Ähnlich erging es uns mit dem von Schmidt und Stützel<sup>3)</sup> beschriebenen Benzoessäure-fluorenylester. Auch hier haben wir wiederholt, aber stets erfolglos die Darstellung nach den Angaben der genannten Autoren unter Verwendung von Natronlauge verschiedener Konzentration versucht. Wir erhielten stets den angewandten Fluorenalkohol unverändert zurück. Wohl läßt sich Fluorenalkohol mit Benzoylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel leicht benzoylieren — unter Anwendung von Pyridin als chlorwasserstoff-bindendem Mittel; dabei entsteht aber nicht eine Benzoylverbindung vom Schmp. 161<sup>0</sup>, sondern die von Staudinger und Gaule<sup>9)</sup> beschriebene Substanz vom Schmp. 101–102<sup>0</sup>.

Von den beiden Acetoxy-fluorenen ist das niedriger schmelzende identisch mit dem schon vor langer Zeit von Ph. Barbier<sup>10)</sup> gewonnenen Produkt der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Fluorenalkohol. Die „ $\beta$ -Verbindung“ dagegen weist nach unseren Analysen gar nicht die Zusammensetzung eines Acetoxy-fluorens auf. Unsere Verbrennungen deuten auf die Formel  $C_{29}H_{20}O_4$  hin, womit auch die von uns ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmung übereinstimmt. Beim Verseifen mit alkoholischem  $n/_{10}$ -Alkali zerfiel die Substanz unter Verbrauch von 2 Äquivalenten Alkali (bezogen auf  $C_{29}H_{20}O_4$ ) in Fluorenalkohol, Essigsäure und Diphenylen-glykolsäure; bei der Spaltung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure erhielten wir *g*-Brom-fluoren und wiederum Diphenylen-glykolsäure; beim Erhitzen mit Alkohol auf 200<sup>0</sup> trat nicht, wie Schmidt und Mezger<sup>11)</sup> angeben, Umwandlung in die „ $\alpha$ -Verbindung“ ein, sondern Spaltung in Fluorenalkohol, Essigester, Kohlendioxyd und *g*-Äthoxy-fluoren (II), welches letzteres wir uns zum Vergleich aus *g*-Chlor-fluoren und alkoholischem Silbernitrat darstellten:



Die fragliche Substanz muß demnach der Fluorenylester der *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure (III) sein.



Dieses durch Analyse und Spaltungsreaktionen erzielte Ergebnis konnte durch die Synthese der Verbindung auf zweierlei Weise bestätigt werden. Das eine Mal wählten wir als Ausgangsmaterial das Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid. Durch seine Umsetzung mit Fluorenalkohol in

<sup>9)</sup> B. 49, 1957 [1916].

<sup>10)</sup> A. ch. [5] 7, 506 [1876].

<sup>11)</sup> B. 39, 3900 [1906].



und Mezger nur gering ist. Während der ersten beiden Reaktionsphasen, der Bildung von *O*-Acetyl-diphenyl-glykolsäure und „Estersäure“ entsteht ja Essigsäure. Verwendet man zudem nicht sorgfältig fraktioniertes Essigsäure-anhydrid, sondern das käufliche, stets essigsäure-haltige Produkt, so kann es nur in recht untergeordnetem Maße zur Bildung der „Estersäure“ und deren Zersetzung zu *O*-Acetyl-diphenyl-glykolsäure-fluorenylester kommen, und es überwiegt die Konkurrenzreaktion, die Spaltung der *O*-Acetyl-diphenyl-glykolsäure in *g*-Acetoxy-fluoren und Kohlendioxyd.

Bezüglich der Isomerie der *g*-Amino-fluorene haben bereits R. Kuhn und P. Jacob<sup>12)</sup> mitgeteilt, daß der von Schmidt und Stützel als  $\beta$ -Verbindung bezeichnete Stoff „kohlen säure-haltig“ ist. „ $\alpha$ -Amino-fluoren“ (Schmp. 61.5–62.5° nach unserem Befund) absorbiert in Lösung wie auch in festem Zustande lebhaft Kohlen säure, dabei entsteht — analog der Einwirkung von Kohlendioxyd auf trockenes Ammoniak — aus 1 Mol. Kohlendioxyd und 2 Mol. Amin „ $\beta$ -Amino-fluoren“, das *g*-Amino-fluoren-Salz der Fluorenyl-*g*-carbaminsäure (VI). Nun glauben aber Kuhn und Jacob ein neues *g*-Amino-fluoren vom Schmp. 46–46.5<sup>013)</sup> aufgefunden zu haben, das sie als  $\gamma$ -Verbindung bezeichnen.



Das Acetat dieses  $\gamma$ -Amino-fluorens stelle das von W. Kerp<sup>14)</sup> beschriebene Amino-fluoren vom Schmp. 161° dar<sup>15)</sup>. Man erhalte es durch Behandlung der Rohbase, die sich bei der Reduktion von Fluorenon-oxim mit Zinkstaub und Eisessig ergibt, mit Essigester<sup>12)</sup>. Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid gehe es in ein Acetyl-amino-fluoren über, das identisch sei mit dem bei der eben erwähnten Reduktion von Fluorenon-oxim zu Amino-fluoren auftretenden Nebenprodukt, aber verschieden von dem Acetylierungsprodukt des „ $\alpha$ -Amino-fluorens“. Auch das Chlorhydrat, das aus „Kerps Verbindung“ mit Salzsäure entstehe, unterscheide sich sehr wesentlich von dem Chlorhydrat des „ $\alpha$ -Amino-fluorens“.

Wir konnten uns von der Existenz eines  $\gamma$ -Amino-fluorens nicht überzeugen.

Wir haben das Amino-fluoren-Chlorhydrat, wie man es nach der Vorschrift von Schmidt und Stützel<sup>15)</sup> erhält, zunächst zwecks Entfernung von beigemengtem Fluorenalkohol mit Äther extrahiert<sup>16)</sup> und dann aus Wasser fraktioniert krystallisiert. Sämtliche Fraktionen erwiesen sich als ein und dasselbe. Es konnte weder mikroskopisch noch auf irgend eine andere Weise ein wesentlicher Unterschied festgestellt werden. Alle Fraktionen und auch die letzte Mutterlauge lieferten, mit Alkali behandelt, dieselbe Base, die nach dem Umlösen aus Petroläther unter Schutz vor der Kohlen säure der Luft bei 61.5–62.5° schmolz. Auch hier förderte die mikroskopische Untersuchung keine Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen zutage und sprach wie beim Chlorhydrat für die Einheitlichkeit der Substanz<sup>17)</sup>.

<sup>12)</sup> B. 58, 1436 [1925].    <sup>13)</sup> B. 58, 2232 [1925].

<sup>14)</sup> B. 29, 231 [1896].    <sup>15)</sup> B. 41, 1246 [1908].

<sup>16)</sup> In einem Falle erhielten wir dabei an Stelle von Fluorenalkohol *g*-Chlor-fluoren, das offenbar aus ersterem unter der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure entstanden war.

<sup>17)</sup> Nach Mitteilung von Hrn. Prof. J. Beger, der die Freundlichkeit hatte, die Krystallfraktionen des Chlorhydrates und der Base krystallographisch zu vergleichen, gehören die Krystalle von Base und Salz (beides langnadelige Prismen) wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Ebenso wenig konnten wir Verschiedenheiten bei den fraglichen Acetylierungsprodukten bemerken. Die drei Präparate verschiedener Herkunft hatten dasselbe Aussehen, wiesen dieselben Löslichkeitsverhältnisse auf und schmolzen in ziemlicher Übereinstimmung mit den Angaben von Schmidt und Stützel<sup>18)</sup>, sowie von Th. Curtius und K. Kof<sup>19)</sup> nach längerem Sintern unter mäßiger Braunfärbung zwischen 259° und 260° (unkorr.). Mischproben ergaben die Identität.

„Kerps Verbindung“ erhält man aus Amino-fluoren, gleichviel ob Rohbase oder umkrystallisiertes Material, beim Behandeln mit Essigester nur dann, wenn dieser essigsäure-haltig ist. In vorzüglicher Ausbeute entsteht sie, so man zu einer Lösung der Base in Essigester die zur Salzbildung erforderliche Menge Eisessig hinzugibt. Es erscheint uns übrigens doch noch zweifelhaft, ob das hierbei ausfallende, bei 161° schmelzende Acetat mit der rätselhaften, von Kerp als „Diphenylen-methylamin“ beschriebenen Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt identisch ist; denn Kerp gibt an, die Substanz krystallisiere „aus Benzol-Petroläther in schönen weißen Nadeln, welche in warmem Wasser ziemlich löslich sind“. Nun trifft allerdings die Beschreibung des Krystallhabitus auf das Acetat zu, aber in warmem Wasser ist es recht reichlich löslich; in Benzol dagegen löst es sich auch in der Wärme nur wenig und noch viel weniger in Mischungen von Benzol und Petroläther, da es in letzterem praktisch unlöslich ist. Deshalb möchten wir lieber annehmen, daß bei der Schmelzpunkts-Angabe ein Schreib- oder Druckfehler unterlaufen ist (lies: 61° statt: 161°?).

Das Chlorhydrat, das aus der warmen wäßrigen Acetatlösung auf Zusatz von Salzsäure auskrystallisierte, unterschied sich in keiner Weise von dem Chlorhydrat des „ $\alpha$ -Amino-fluorens“, und die Base, die wir durch Fällung der Acetatlösung mit Natronlauge erhielten, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 61.5—62.5°. Wohl haben auch wir bei der frischgefällten, wegen ihrer Empfindlichkeit gegen die Kohlensäure der Luft nur flüchtig, durch Abpressen auf Ton getrockneten Base Schmelzpunkte zwischen 45° und 50° beobachtet. Wir halten diesen Befund aber nicht für ausreichend, um auf das Vorliegen eines Isomeren zu schließen; denn regelmäßig stieg der Schmelzpunkt, wenn wir das Material unter den nötigen Vorsichtsmaßnahmen aus Petroläther umkrystallisierten, auf 61.5—62.5°.

### Beschreibung der Versuche.

#### *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure (I).

Entwässerte Diphenylen-glykolsäure wird mit der vierfachen Menge frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Säure geht dabei in kurzer Zeit restlos in Lösung. Nach 24 Stdn. gibt man das vierfache Volumen Wasser hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln weiter bei Zimmertemperatur stehen, bis das Essigsäure-anhydrid zersetzt ist. Die *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure hinterbleibt dabei teils als gelbliches, rasch erstarrendes Öl, teils scheidet sie sich aus der wäßrigen Essigsäure in langen, verfilzten Nadeln ab, die an der Luft rasch matt werden. In nadeliger Form wurde sie auch beim Umkrystallisieren aus 30-proz. Essigsäure erhalten; jedoch sind die aus Essigsäure umgelösten Präparate nicht ganz frei von der nachstehend beschriebenen „Estersäure“.

*O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure ist in Alkohol, Eisessig, Äther und Chloroform sehr leicht löslich, sehr schwer dagegen in Benzin. Benzol und Toluol, die in der Kälte ebenfalls schwer lösen, werden als Krystall-Lösungsmittel aufgenommen. Um die Bildung der eben erwähnten „Estersäure“ beim Umkrystallisieren zu vermeiden, versetzt man eine kaltbereite, ziemlich konz. ätherische Lösung der Substanz mit Toluol und läßt den Äther über konz. Schwefelsäure unter einer Glasglocke oder im nicht

<sup>18)</sup> B. 41, 1250 [1908].

<sup>19)</sup> J. pr. [2] 86, 131 [1912].

evakuierten Exsiccator langsam verdunsten. Man erhält so derbe, prismatische Krystalle der Toluolverbindung, die das Krystall-Toluol beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  vollständig abgeben, auch beim Liegen an warmer Luft langsam verwittern. Die vom Krystall-Toluol befreite Substanz schmilzt um  $190^{\circ}$  herum unter lebhafter Gasentwicklung.

In wäßriger Soda ist die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung löslich; in konz. Sodalösung ist ihr Natriumsalz schwer löslich. Durch alkohol. Alkali wird die Substanz leicht unter Rückbildung von Diphenylen-glykolsäure verseift.

0.2664 g Sbst. (toluol-haltig): 0.7292 g  $\text{CO}_2$ , 0.1300 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4002, 0.4310 g Sbst.: 0.0602, 0.0646 g Gew.-Verlust.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ . Ber. C 74.49, H 5.14, Toluol 14.65.

Gef. „ 74.65, „ 5.46, „ 15.04, 14.99.

0.1756 g Sbst. (toluol-haltig) verbrauchten zur Neutralisation 5.45 ccm  $n_{10}$ -Alkali (ber. 5.59 ccm), zur Verseifung weitere 5.67 ccm (ber. 5.59).

Diphenylen-glykolsäure-ester der *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure (*O*-[Diphenylen-acetoxy]-acetyl-diphenylen-glykolsäure, „Estersäure“) (IV).

Man erhitzt eine Lösung von 10 g *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure in 50–60 ccm säure-freiem Toluol auf dem Sandbad 3 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden. Die zunächst klare Lösung beginnt nach kurzem, einen kleinkrystallinischen, farblosen Körper abzusetzen, der häufig zu starkem Stoßen Anlaß gibt. Die Ausscheidung wird abgesaugt und zur Entfernung von etwa beigemengtem, unverändertem Ausgangsmaterial mit Äther ausgezogen. Die sauer reagierende Mutterlauge gibt beim Durchschütteln mit Wasser an dieses Essigsäure ab, die nach dem Neutralisieren mit Alkali durch Eisenchlorid nachgewiesen werden kann.

Die neue Verbindung schmilzt bei  $207$ – $209^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung; sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme sehr wenig löslich, soweit nicht Kohlendioxyd-Abspaltung eintritt. Deshalb mußte für die Analyse das Rohprodukt verwendet werden.

0.1204 g Sbst.: 0.3333 g  $\text{CO}_2$ , 0.0485 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Ber. C 75.61, H 4.23. Gef. C 75.50, H 4.51.

Infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze täuscht die Substanz indifferenten Charakter vor; sie löst sich in kalter Kali- oder Natronlauge nicht auf. Etwas leichter löslich ist das Ammoniumsalz in heißem Wasser.

Daß beim Zusammenbringen der Verbindung mit Alkalilauge Salzbildung eintritt, haben wir auf folgende Weise nachgewiesen: 0.2936 g feingepulverte Substanz wurden mit 10 ccm alkohol.  $n_{10}$ -Kalilauge und 30 ccm ausgekochtem Wasser in einem Stöpselglas 20 Min. lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Flüssigkeit nahm dabei eine milchig-trübe Beschaffenheit an. Durch Rücktitration mit  $n_{10}$ -Salzsäure (Indicator: Phenol-phthalein) wurde dann festgestellt, daß die Substanz 6.23 ccm  $n_{10}$ -Alkali gebunden hatte. Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (einbasisch): 6.16 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Beim Erwärmen mit wäßriger 10-proz. Kalilauge trat Verseifung zu Diphenylen-glykolsäure ein. Die Verseifung mit alkohol.  $n_{10}$ -Kalilauge ergab Fluorenalkohol.

Alkaliverbrauch beim Verseifen. 0.2760, 0.2040 g Sbst.: 17.63, 12.91 ccm alkohol.  $n_{10}$ -KOH. — Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (3 Äquivalente Alkali): 17.39, 12.85 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Kohlendioxyd-Abspaltung mittels Essigsäure-anhydrids: 4 g Substanz werden mit 20–40 ccm frisch fraktioniertem Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler erhitzt. Längstens innerhalb 2 Min. entsteht eine klare, gelbe Lösung, aus der beim Erkalten *O*-Acetyl-diphenylenglykolsäurefluorenylester (2.9–3.2 g) auskristallisiert. Den nachteiligen Einfluß eines Essigsäure-Gehaltes des Essigsäure-anhydrids zeigen die folgenden Versuche, zu denen je 0.5 g „Estersäure“ und 5 ccm Lösungsmittel verwendet wurden:

Zusatz von Eisessig zu frisch fraktioniertem Essigsäure-anhydrid (Sdp. 137°) in Volum-Prozenten	Zum Lösen erforderliche Dauer des Siedens in Minuten	Krystallisation in g	Schmp.
0	2	0.4	206–207°
2.5	3 1/2	0.24	202–203°
5	5	0	—
10	9	0	—
15	16	0	—

Bei der Durchführung der Reaktion mit käuflichem Essigsäure-anhydrid (40 ccm) war durchschnittlich 10 Min. langes Erhitzen zum Sieden erforderlich, um die „Estersäure“ (4 g) völlig in Lösung zu bringen. Krystallisation trat beim Erkalten nicht ein. Deshalb wurde die Lösung in das dreifache Volumen Wasser eingegossen und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis das Essigsäure-anhydrid zersetzt war. Das zurückbleibende Öl erstarrte von selbst oder auf das Reiben mit einem Glasstabe hin; dabei durchsetzte sich die ganze Flüssigkeit mit einem Haufwerk feiner, verfilzter Nadeln. Nach dem Absaugen behandelten wir mit kalter, verdünnter Sodaauslösung, die den überwiegenden Teil der Substanz aufnahm. Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Übersättigen mit Mineralsäure *O*-Acetyl-diphenylenglykolsäure ab. Den in Soda unlöslichen Anteil kochten wir mit Eisessig aus; es blieb dabei etwas unveränderte „Estersäure“ zurück. Aus dem Eisessig krystallisierte beim Erkalten *O*-Acetyl-diphenylenglykolsäurefluorenylester aus, behaftet mit einer kleinen, aber den Schmelzpunkt wesentlich heruntermrückenden Verunreinigung (vermutlich unzersetztes Ausgangsmaterial), deren Entfernung uns viel Mühe gemacht hat. Wir erhielten schließlich dadurch ein einwandfreies Präparat, daß wir beim Umlösen aus viel absol. Alkohol den zuerst auskristallisierenden Anteil verwarfen und die Mutterlauge mäßig konzentrierten; aus dieser schieden sich dann gut ausgebildete Krystalle vom richtigen Schmelzpunkt ab. Rascher und unter geringeren Verlusten wären wir wohl durch Umkrystallisieren aus reinem Essigsäure-anhydrid zum Ziel gelangt.

Kohlendioxyd-Abspaltung mittels Anilins: 25 g „Estersäure“ werden mit 50 ccm frisch destilliertem Anilin in einem Rundkölbchen im Ölbad langsam auf 130° erhitzt (Thermometer in der Reaktionsflüssigkeit). Man hält diese Temperatur, bei der die Kohlendioxyd-Abspaltung erfolgt, so lange ein, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist. Dann läßt man die braunrote Flüssigkeit erkalten und an einem kühlen Ort etliche Stunden stehen. Es krystallisiert zunächst der größte Teil des gebildeten *O*-Acetyl-

diphenylen-glykolsäure-fluorenylesters (8.5 g) aus. Die Krystallisation wird abgesaugt und durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol vom anhaftenden Anilin befreit; dabei darf der Waschalkohol nicht mit der Anilin-Mutterlauge vereinigt werden; denn in dieser stellt sich bei weiterem 24-stdg. Stehen in der Kälte eine zweite Krystallisation (6.5 g) ein. Sie enthält nur wenig *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure-fluorenylester, sondern besteht der Hauptsache nach aus 9-Anilino-fluoren. Zur völligen Trennung der beiden Stoffe werden die Krystallfraktionen gesondert zweimal mit Alkohol, worin 9-Anilino-fluoren in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, ausgekocht. Den vom Alkohol nicht gelösten Ester (insgesamt 8.5 g) krystallisiert man aus Eisessig oder Xylol um. Die alkoholischen Auszüge scheiden beim Erkalten 5.8 g 9-Anilino-fluoren (Schmp. 121–122<sup>0</sup>) ab. Auch aus der Anilin-Mutterlauge läßt sich durch Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf noch eine kleine Menge (1.5 g) dieses Körpers gewinnen.

9-Anilino-fluoren (V) ist bereits von Staudinger und Gaule<sup>20)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Diazo-fluoren gewonnen worden. Wir haben uns die Substanz, nachdem durch die nachstehend angegebene Analyse wahrscheinlich geworden war, daß Anilino-fluoren vorliegt, zum Vergleich aus 9-Chlor-fluoren und Anilin bereitet: Eine Lösung dieser beiden Stoffe (je 1.5 g) in Xylol (10 ccm) wurde 1 Stde. am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich salzsaures Anilin ab. Xylol und überschüssiges Anilin wurden mittels Wasserdampfes entfernt. Den Rückstand nahmen wir in Äther auf. Die Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers ein dunkelbraunes, rasch krystallinisch erstarrendes Öl. Die gepulverte Masse wurde zur Entfernung färbender Verunreinigungen einige Zeit mit etwas Alkohol digeriert. Das ungelöst Zurückbleibende (1.4 g) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 121–122<sup>0</sup> (Mischprobe). Glänzende, prismatische Krystalle, die sich leicht in Äther und Benzol, schwerer in Eisessig und Alkohol lösen. Konz. Schwefelsäure nimmt die Substanz mit grünlich-blauer Farbe auf.

0.1513 g Sbst.: 0.4912 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1824 g Sbst.: 9.0 ccm N (15<sup>0</sup>, 730 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N. Ber. C 88.67, H 5.88, N 5.45. Gef. C 88.54, H 6.15, N 5.62.

### *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure-fluorenylester (III).

Darstellung aus Diphenylen-chlor-essigsäure-fluorenylester: 5.2 g Diphenylen-chlor-essigsäure-chlorid und 3.6 g Fluorenalkohol werden in 70 ccm trockenem Benzol auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Dazu gibt man 3.2 g Pyridin und erhält das Reaktionsgemisch etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler im Sieden. Es scheidet sich salzsaures Pyridin ab. Man gießt heiß durch ein Faltenfilter und läßt auskrystallisieren. Ausbeute 6.4 g. Diphenylen-chlor-essigsäure-fluorenylester ist in Äther und Alkohol sehr schwer löslich, ziemlich leicht in warmem Essigester und warmem Benzol. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig. Schmp. 209.5<sup>0</sup> bis 210<sup>0</sup>.

0.1852 g Sbst.: 0.5376 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.1998 g Sbst.: 0.0708 g AgCl.  
C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 79.30, H 4.19, Cl 8.68. Gef. C 79.17, H 4.29, Cl 8.77.

<sup>20)</sup> B. 49, 1956 [1916].

Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit tief blauvioletter Farbe aufgenommen. Die Spaltung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure ergab uns Diphenylen-glykolsäure und 9-Brom-fluoren<sup>21)</sup>.

Die Umsetzung des Esters mit Natriumacetat läßt sich bei der Siedetemperatur des Eisessigs nicht durchführen, es ist erforderlich unter Druck auf höhere Temperatur zu erhitzen: 2 g Ester wurden mit 0.8 g geschmolzenem Natriumacetat und 30 ccm Eisessig 6 Stdn. lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt<sup>22)</sup>. Beim Öffnen des Rohres fand sich darin eine Krystallisation von Kochsalz vor. Die filtrierte, gelbe Lösung wurde etwas konzentriert und fraktioniert krystallisiert. Es schied sich zuerst eine kleine Menge unveränderter Diphenylen-chlor-essigsäure-fluorenylester aus, dann folgte als zweite Krystallisation der Fluorenylester der *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure (0.45 g). Die Mutterlauge ergab bei weiterer Konzentration nochmals 0.3 g davon.

Wesentlich vorteilhafter und bequemer ist die Anwendung von Silberacetat an Stelle von Natriumacetat: Man erhitzt 0.4 g Diphenylen-chlor-essigsäure-fluorenylester mit 0.2 g Silberacetat und 15 ccm Eisessig 1 Stde. am Rückflußkühler und filtriert durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten krystallisieren 0.3 g *O*-Acetyl-diphenylen-glykolsäure-fluorenylester aus.

Den Schmelzpunkt des Esters fanden wir in Übereinstimmung mit Schmidt und Mezger bei 208°.

Schwierigkeiten bereitete uns anfangs die Verbrennung der Substanz, solange wir für die Analysen aus Eisessig umkrystallisierte Präparate verwendeten. Es ergaben sich voneinander erheblich abweichende Werte für Kohlenstoff, die zwischen 78.7 und 80.3 % schwankten. Wie sich später herausstellte, hat dies seinen Grund darin, daß die aus Eisessig gewonnenen Krystalle wechselnde Mengen Essigsäure einschließen, die erst beim Schmelzen abgegeben wird. Als wir dazu übergingen, unsere Analysenpräparate aus Alkohol<sup>23)</sup> umzukrystallisieren, erhielten wir übereinstimmende, über 80 % liegende Zahlen für Kohlenstoff:

0.1608, 0.1690 g Subst.: 0.4730, 0.4986 g CO<sub>2</sub>, 0.0670, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.2169, 0.2179 g in 25.13, 20.00 g Naphthalin: Δ = 0.144°, 0.170°.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 80.53, H 4.67, Mol.-Gew. 432.  
Gef. „ 80.22, 80.46, „ 4.66, 4.65, „ 414, 442.

### Spaltungen des Esters.

a) Durch alkoholisches Alkali: Beim Erwärmen mit alkohol. n<sub>10</sub>-Alkalilauge wurde der Ester unter Bildung von Diphenylen-glykolsäure und Fluorenalkohol verseift.

<sup>21)</sup> 1 g Ester wurde mit einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 5 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure 1/2 Stde. am Rückflußkühler erhitzt; dann wurde mit Wasser ausgefällt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung (I) gab beim Schütteln mit Sodalösung an diese eine Säure ab, die durch Ansäuern des mit Mineralsäure übersättigten alkalischen Auszuges und Verdampfen des Äthers isoliert wurde. Sie erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Diphenylen-glykolsäure. Die getrocknete Ätherlösung I hinterließ beim Verdunsten ein gelbes Öl, das rasch erstarrte; die Substanz wies nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 104° auf und konnte durch eine Mischprobe als 9-Brom-fluoren identifiziert werden.

<sup>22)</sup> Temperaturschwankungen, insbesondere Überschreitung der angegebenen Temperatur, müssen vermieden werden.

<sup>23)</sup> Zum Umkrystallisieren größerer Substanzmengen ist Alkohol wegen seines geringen Lösungsvermögens nicht geeignet. Für diesen Fall haben wir Xylol als zweckmäßig befunden, das in der Wärme leicht löst und schöne Krystalle gibt.

0.1016, 0.1214 g Sbst.: 4.76, 5.68 ccm  $n_{10}$ -KOH.

Ber.  $C_{29}H_{20}O_4$  (3 Äquivalente Alkali): 4.70, 5.62 ccm  $n_{10}$ -KOH.

b) Durch Eisessig-Bromwasserstoffsäure: 1 Tl. Ester wurde mit einer Mischung von 20 Tln. Eisessig und 1 Tl. 48-proz. Bromwasserstoffsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Sodann wurde mit Wasser ausgefällt und ausgeäthert. Die mit Soda gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers 9-Bromfluoren. Das alkalische Waschwasser wurde mit Mineralsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieb Diphenylen-glykolsäure zurück.

c) Durch Alkohol bei 200°: Zur Auffindung dieser Spaltung gab die Bemerkung von Schmidt und Mezger<sup>24)</sup> Anlaß, daß sich „ $\beta$ -Acetoxyfluoren“ bei 2-stdg. Erhitzen mit Äthylalkohol im geschlossenen Rohr auf 200° in die „ $\alpha$ -Verbindung“ umlagere. Bei 2-stdg. Erhitzen konnten wir nun allerdings, gleichviel ob wir gewöhnlichen oder absol. Alkohol (30 ccm auf 2.8 g Substanz) anwandten, eine Veränderung des Ausgangsmaterials in wesentlichem Betrage nicht feststellen. In dem erkalteten Rohr fand sich der größte Teil des angewandten Esters auskrystallisiert wieder vor. Als wir aber das Erhitzen 20 Stdn. lang vornahmen, enthielt das erkaltete Rohr eine klare, gelbe Lösung ohne irgendeine Ausscheidung. Beim Öffnen des Rohres machte sich Druck bemerkbar. Der Rohrinhalt wurde ziemlich stark konzentriert; nach einigem Stehen in der Kälte krystallisierten 0.7 g eines roh bei 50° schmelzenden Körpers aus, der sich als 9-Äthoxyfluoren (II) erwies. Beim Einengen der Mutterlauge wurde nochmals 0.1 g derselben Substanz erhalten. Als wir aber dann noch weiter konzentrierten, ergab sich eine Krystallisation von Fluorenalkohol<sup>25)</sup>. Bei einem zweiten Versuch gelang die fraktionierte Krystallisation nicht so glatt; es mußte die Trennung der beiden Stoffe mit Petroläther vorgenommen werden, der Fluorenalkohol bei gewöhnlicher Temperatur kaum, 9-Äthoxyfluoren aber sehr reichlich löst. Beim Abkühlen des konz. Petroläther-Auszuges in einer guten Eis-Kochsalz-Mischung scheidet sich das Äthoxyfluoren in farblosen Prismen ab, die sich in der Mutterlauge bei Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder auflösen. Auch in 96-proz. Alkohol löst sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Beim Ausfrierenlassen der alkohol. Lösung erhält man nadelige Krystalle. Die gereinigte Verbindung schmilzt bei 54°.

0.1075 g Sbst.: 0.3369 g  $CO_2$ , 0.0655 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O$ . Ber. C 85.67, H 6.72. Gef. C 85.47, H 6.82.

Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Äthoxyfluoren mit 10 Tln. Eisessig und 1 Tl. 48-proz. Bromwasserstoffsäure bildet sich glatt 9-Bromfluoren.

Zum Vergleich wurde 9-Äthoxyfluoren aus 9-Chlorfluoren dargestellt. Während alkoholisches Alkali chlorwasserstoff-abspaltend auf Chlorfluoren einwirkt und zur Bildung von Di-biphenylen-äthen führt<sup>26)</sup>, ließ sich die gewünschte Umsetzung mit einer Lösung von Silbernitrat (3 g auf 4 g Chlorfluoren) in absol. Äthylalkohol erreichen. Beim Erwärmen trat sogleich Ausscheidung von Chlorsilber ein. Nach 20 Min. langem Erhitzen

<sup>24)</sup> B. **39**, 3900 [1906].

<sup>25)</sup> 9-Acetoxyfluoren liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° Fluorenalkohol und Essigester.

<sup>26)</sup> vergl. J. Thiele und A. Wanscheidt, A. **376**, 278 Anm. [1910].

auf dem Wasserbade wurde heiß filtriert und mit Wasser ausgefällt. Da die Fällung nicht ohne weiteres erstarrte, mußte ausgeäthert werden. Der Rückstand der in üblicher Weise getrockneten Ätherlösung, ein dickliches Öl, erstarrte mit der Zeit vollständig. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol 54°.

#### Fluorenyl-carbaminat des 9-Amino-fluorens (VI).

Bildung auf trockenem Wege: 0.3332 g durch Umkrystallisieren gereinigtes 9-Amino-fluoren wurden 14 Tage lang an der Luft liegen gelassen; sie nahmen dabei um 0.0399 g an Gewicht zu (Gewichtskonstanz).  $2 \text{ C}_{13}\text{H}_{11}\text{N} + \text{CO}_2$ . Ber. Gewichtszunahme 0.0405 g.

0.1666 g Sbst.: 0.4882 g  $\text{CO}_2$ , 0.0855 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1463 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 736 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 79.76, H 5.46, N 6.90. Gef. C 79.92, H 5.74, N 6.65.

Darstellung durch Ausfällen einer ätherischen Lösung von 9-Amino-fluoren mit trockenem Kohlendioxyd. Man benutze ein weites Gas-einleitungsrohr, um Verstopfungen zu vermeiden. Das Carbaminat fällt als weißer, voluminöser, amorpher Niederschlag aus. Es schmilzt unscharf zwischen 124 und 125° zu einer grünen Flüssigkeit, in der noch einige wenige feste Teilchen wahrzunehmen sind. Diese verschwinden erst zwischen 130 und 140°, bei welcher Temperatur eine langsame Gasentwicklung einsetzt.

0.1206 g Sbst.: 0.3522 g  $\text{CO}_2$ , 0.0606 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2312 g Sbst.: 15 ccm N (15.5°, 715 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 79.76, H 5.46, N 6.90. Gef. C 79.65, H 5.62, N 7.22.

0.3069 g Sbst. wurden in  $n_{10}$ -Salzsäure gelöst; durch Rücktitration mit  $n_{10}$ -Alkali (Indicator: Jodeosin) wurde festgestellt, daß die Substanz 15.07 ccm  $n_{10}$ -HCl gebunden hatte.  $2 \text{ C}_{13}\text{H}_{11}\text{N} + \text{CO}_2$  ber. 15.11 ccm  $n_{10}$ -HCl.

0.3358 g Sbst. lieferten beim Zersetzen mit Salzsäure 0.0350 g  $\text{CO}_2$ .

$2 \text{ C}_{13}\text{H}_{11}\text{N} + \text{CO}_2$ . Ber.  $\text{CO}_2$  10.83. Gef.  $\text{CO}_2$  10.42.

Das durch Fällung gewonnene Carbaminat ist nur beschränkt haltbar; schon nach kurzer Zeit färbt es sich grünlich, läßt sich aber durch Waschen mit Äther wieder entfärben. Ein vor etwa 5 Jahren dargestelltes Präparat erwies sich, als es jetzt wieder vorgeholt wurde, als völlig zersetzt. Es war teilweise ätherlöslich geworden; der gelbe ätherische Auszug hinterließ beim Abdunsten des Äthers Fluorenon.

#### Benzoessäure-fluorenylester.

Man erhitzt 1.8 g Fluorenalkohol in 20 ccm trockenem Benzol unter Zusatz von 1.4 g Benzoylchlorid und 1 g Pyridin 1 Stde. lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, gießt dann zur Entfernung des ausgeschiedenen salzsaurigen Pyridins durch ein Faltenfilter, destilliert das Benzol — zuletzt unter vermindertem Druck — im Wasserbade ab und nimmt den Rückstand in heißem Methylalkohol auf. Beim Erkalten krystallisiert das Benzoylierungsprodukt aus. Es schmilzt bei 101—102°. Die Mischprobe mit einem nach Staudinger und Gaule<sup>27)</sup> aus Diazo-fluoren hergestellten Präparat von Fluorenylbenzoat ergab Identität.

0.3570 g Sbst. verbrauchten beim Verseifen 12.60 ccm alkohol.  $n_{10}$ -KOH.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. 12.48 ccm  $n_{10}$ -KOH.

<sup>27)</sup> B. 49, 1957 [1916].