

noch schwachen Estergeruch zeigt, mit 80 ccm (etwa  $2\frac{1}{2}$  Mol.) *n*.-Natronlauge versetzt. Nach Verlauf von etwa 2 Minuten wird die Lösung mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm *n*.-Schwefelsäure versetzt. Hierbei fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der, durch Filtration von seiner Mutterlauge befreit, in Wasser suspendiert und so lange durchgekocht wird, bis die Kohlensäure-Abspaltung beendet ist. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages im Vakuum über Schwefelsäure beträgt die Ausbeute 8 g statt 8,6 g, d. h. 93 % der Theorie. Das so erhaltene Produkt zeigt nach Aussehen und Eigenschaften mit dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid völlige Übereinstimmung. Zur Kontrolle wurde der Quecksilbergehalt gravimetrisch ermittelt.

0.2307 g Stbst.: 0.1978 g HgS.

HgC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (272.03). Ber. Hg 73.52. Gef. Hg 73.88.

Demnächst werden wir über die nächst höheren Homologen, das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-buttersäure- und das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-isovaleriansäure-anhydrid berichten.

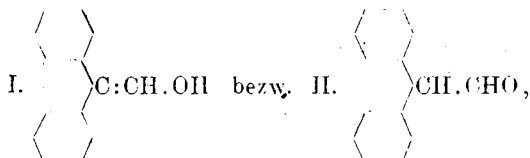
## 117. Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller: Über das 9-Formyl-fluoren.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1909.)

Der Versuch, Fluoren mit Ameisensäureester zu kondensieren, ist schon vor längerer Zeit unternommen worden<sup>1)</sup>, ohne daß es indessen gelungen war, das 9-Formyl-fluoren,



zu fassen. Durch die Anwendung von trockenem Kaliumäthylat<sup>2)</sup> als Kondensationsmittel ist es leicht, die gewünschte Verbindung in

<sup>1)</sup> Vergl. W. Wislicenus, A. Densch, diese Berichte **35**, 765 [1902].

<sup>2)</sup> Auf die besonderen Vorzüge von Kaliumäthylat als Kondensationsmittel ist in einigen Beispielen bereits hingewiesen worden, die wir weiter zu vermehren hoffen, da wir es noch nach verschiedenen Richtungen anzuwenden gedenken. Vergl. diese Berichte **41**, 3334, 3761; 4123 [1908].

guter Ausbeute zu erhalten. Das Formylfluoren tritt in einer zähöligen, gelben und einer krystallisierenden, farblosen Form auf, die wir vorläufig als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form bezeichnen wollen. Es liegt nahe, die erstere wegen ihrer Farbe als Enol (Formel I) aufzufassen, da ja bekanntlich Fluorenderivate mit einer Kohlenstoffdoppelbindung in der 9-Stellung in der Regel gefärbt sind. Die farblose, feste  $\beta$ -Form könnte dann als wahrer Aldehyd (Diphenylen-acetaldehyd, II) formuliert werden. Die Untersuchung wird zum Teil in der Absicht fortgesetzt, weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung dieser Frage zu gewinnen. An solchen fehlt es bisher, namentlich da die sonst so brauchbare Eisenchlorid-Reaktion bei beiden Formen versagt<sup>1)</sup> und andere chemische Unterschiede bisher noch nicht bekannt geworden sind.

Die zähölige  $\alpha$ -Form ist im Vakuum destillierbar. Sie verwandelt sich beim Stehen allmählich in eine bernsteinähnliche Masse, welche nach Versuchen von Hrn. Russ das doppelte Molekulargewicht hat. Die krystallisierende  $\beta$ -Form ist recht unbeständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht sie in einigen Tagen in die gelbe, zähölige, sich bald polymerisierende  $\alpha$ -Form über.

Vorläufig sind die Verbindungen mit Phenylhydrazin und mit Anilin dargestellt worden, die möglicherweise Abkömmlinge der Aldoform sind. Die Einwirkungsprodukte von Phenylisocyanat, Benzoyl- und Acetylchlorid müssen aber als Derivate der Enolform aufgefaßt werden, obwohl sie farblos sind.

#### $\alpha$ -Formylfluoren.

Die Darstellung von Formylfluoren geschieht am besten auf folgendem Wege: Aus beispielsweise 4.7 g Kalium bereitet man sich trocknes, reines Kaliumäthylat genau, wie man Natriumäthylat macht. Dazu wird eine absolut-ätherische Lösung von 20 g Fluoren und 10 g von Säure befreiten Ameisensäureäthylesters gegeben. Unter geringer Erwärmung verschwindet das Kaliumäthylat ziemlich rasch. In der Regel bildet sich in der gelben Lösung ein weißlicher Niederschlag einer Kaliumverbindung, deren Menge durch Ätherzusatz gesteigert werden kann. Es ist aber nicht zweckmäßig, diese auszufällen und abzufiltrieren, weil sie äußerst hygroskopisch ist. Auch ein zu langes Stehenlassen des Reaktionsgemisches ist zu widerraten, weil sich allmählich — wohl unter Mitwirkung von Luftsauerstoff — Fluorenon bildet<sup>2)</sup>. Die Verarbeitung geschieht also alsbald nach dem Ver-

<sup>1)</sup> Eisenchlorid wirkt auf beide Formen anscheinend als Oxydationsmittel ein.

<sup>2)</sup> Ähnliches ist bei der Kondensation von Fluoren mit Äthylnitrat beobachtet worden. (Diese Berichte 41, 3340 [1908].)

schwinden des Kaliumäthylats einige Stunden nach dem Zusammengeben der Ausgangsmaterialien, indem man die Flüssigkeit mit kaltem Wasser durchschüttelt und nach dem Ablassen von der ätherischen Schicht mit Schwefelsäure ansäuert. Das ausfallende hellgelbe Öl wird mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten der Lösung im Vakuum destilliert. Das  $\alpha$ -Formylfluoren bildet so ein sehr zähflüssiges, gelbes Öl, das sich beim Stehen langsam in ein vollkommen durchsichtiges, festes, gelbes Harz verwandelt. Das Harz kann wieder im Vakuum destilliert werden, und nimmt dann die ursprüngliche zähölige Beschaffenheit wieder an. Als Siedepunkte der reinen Substanz wurden beobachtet: 196—197° bei 14 mm, 193—193,5° bei 12 mm Druck.

0.3102 g Sbst.: 0.9815 g CO<sub>2</sub>, 0.1448 g H<sub>2</sub>O. — 0.2084 g Sbst.: 0.6587 g CO<sub>2</sub>, 0.0973 g H<sub>2</sub>O. — 0.1719 g Sbst.: 0.5435 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 86.6, H 5.1.

Gef. » 86.3, 86.2, 86.2, » 5.2, 5.2, 5.4.

Das frisch bereitete Formylfluoren hat das einfache Molekulargewicht, was durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ( $d$ ) in Benzol festgestellt wurde.

0.1945 g Sbst. in 20.6 g Benzol:  $d$  0.231°. — 0.3086 g Sbst. in 20.6 g Benzol:  $d$  0.368°.

Mol.-Gew. Ber. 194. Gef. 208 resp. 207.

In wäßriger Kali- bzw. Natronlauge löst sich die Substanz zu einer trüben Lösung auf.

### $\beta$ -Formyl-fluoren.

Aus den alkalisch-wäßrigen Lösungen des Formylfluorens wird bei guter Kühlung durch kalte, überschüssige Schwefelsäure bei Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln die feste  $\beta$ -Form des Formylfluorens gefällt. Man kann dazu direkt das bei der Synthese erhaltene Reaktionsgemisch verwenden; noch besser ist es, von der frisch destillierten  $\alpha$ -Form auszugehen, diese mit der berechneten Menge einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung (1 Atom Kalium auf 1 Molekül Formylfluoren) zu versetzen, wobei oft intensive, aber vorübergehende Grün- bzw. Rotfärbungen auftreten, und diese Lösung nach kurzem Stehen mit kaltem Wasser durchzuschütteln. So erhält man eine wäßrige Lösung der Kaliumverbindung, die nun noch einmal mit Äther auszuschütteln ist und dann durch einen Luftstrom von gelöstem Äther vollständig befreit werden muß. Unter weiterer starker Kühlung mit einem Kältegemisch wird nun mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure rasch übersäuert. Der ausfallende hellgelbliche, flockige Niederschlag wird nach dem Trocknen aus viel Petroläther oder aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Man er-

hält so glänzende, farblose Blättchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, weil sie sich in die zähliche gelbe  $\alpha$ -Form umwandeln. Sie beginnen schon gegen  $70^\circ$  unter Gelbfärbung zu sintern und sind bei etwa  $90^\circ$  völlig geschmolzen. Beim Abkühlen tritt keine Krystallisation mehr ein. Auch beim Aufbewahren im Exsiccator beginnt diese Umwandlung ziemlich bald, oft schon nach einigen Stunden.

0.1415 g Subst.: 0.4465 g  $\text{CO}_2$ , 0.0686 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1312 g Subst.: 0.4156 g  $\text{CO}_2$ , 0.0647 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1420 g Subst.: 0.4488 g  $\text{CO}_2$ , 0.0689 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ . Ber. C 86.6, H 5.2.

Gef. » 86.1, 86.4, 86.2, » 5.4, 5.5, 5.4.

0.2457 g Subst. in 13.95 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.455^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 194. Gef. 197.

Die Isomerie zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form ist hiermit nachgewiesen. Die letztere ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln etwas weniger, in Petroläther ziemlich schwer. In Lösung tritt Umwandlung in die  $\alpha$ -Form ein. Übergießt man die  $\beta$ -Form mit Petroläther, so hält sich der ungelöste Teil recht lange unverändert, der gelöste Teil bleibt dagegen beim Verdunsten des Petroläthers als ölige Form zurück.

#### Phenylhydrazon des Formyl-fluorens,

$[\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{CH}:\text{CH}:\text{N}_2\text{H}.\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $[\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{C}:\text{CH}.\text{N}_2\text{H}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ .

Wenn man gleichmolekulare Mengen von Formylfluoren und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt, so krystallisieren beim Abkühlen der Flüssigkeit gelbliche Krystalle, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol in fast farblose, bei  $126-127^\circ$  schmelzende Blättchen verwandeln kann.

0.1072 g Subst.: 0.3326 g  $\text{CO}_2$ , 0.0572 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1512 g Subst.: 0.4691 g  $\text{CO}_2$ , 0.0811 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1372 g Subst.: 12.3 ccm  $\text{N}_2$  ( $19^\circ$ , 730 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. C 84.5, H 5.6, N 9.9.

Gef. » 84.6, 84.6, » 6.0, 6.0, » 10.1.

0.2103 g Subst. in 18.8 g Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.199^\circ$ ; 0.3269 g in derselben Menge Benzol eine solche von  $0.307^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 284. Gef. 286 u. 288.

Das Phenylhydrazon färbt sich allmählich schön rotgelb. Auch die anfangs farblosen Lösungen nehmen beim Stehen eine dunkelrote Farbe an. Es scheint der Luftsauerstoff hierbei wirksam zu sein.

#### Anilinverbindung des Formyl-fluorens,

$[\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{CH}:\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $[\text{C}_{12}\text{H}_8]\text{C}:\text{CH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ .

Ebenso leicht und unter denselben Bedingungen, wie sie zur Bildung des Phenylhydrazons führen, kondensiert sich Anilin mit dem Formylfluoren. Aus der alkoholischen Lösung krystallisieren beim Abkühlen glänzende, gelbe Nadelchen, die auch bei wiederholtem Umkrystallisieren ihre Farbe beibe-

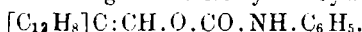
halten und bei 155° schmelzen. Die Ausbeute beträgt fast 90% der theoretischen Menge.

0.1213 g Sbst.: 0.3975 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O. — 0.1728 g Sbst.: 8.2 ccm N<sub>2</sub> (20°, 735 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.2, H 5.6, N 5.2.

Gef. » 89.4, » 6.0, » 5.3.

### Einwirkung von Phenylisocyanat,



Die ölige  $\alpha$ -Form des Formylfluorens reagiert bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Phenylisocyanat. Innerhalb 12 Stunden ist das flüssige Gemisch molekularer Mengen zu einer festen Masse erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 145–146° schmelzen und die Zusammensetzung eines Additionsprodukts haben. Die Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln löslich, besonders leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aceton. Petroläther löst nur beim Sieden geringe Mengen.

Genau dasselbe Additionsprodukt erhält man auch aus der festen  $\beta$ -Form des Formylfluorens.

0.1260 g Sbst.: 0.3730 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 6.4 ccm N<sub>2</sub> (16°, 743 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 80.5, H 4.8, N 4.5.

Gef. » 80.7, » 5.2, » 4.6.

### Benzoylverbindung des Formyl-fluorens,



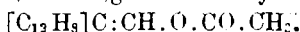
Schüttelt man die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich das Benzozat als krystallinische Masse ab. Aus Alkohol krystallisiert es in feinen farblosen Nadelchen vom Schmp. 158–159°. Es ist namentlich in Benzol und Chloroform leicht löslich.

0.1610 g Sbst.: 0.4959 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1462 g Sbst.: 0.4516 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 84.6, H 4.7.

Gef. » 84.2, 84.2, » 4.9, 4.9.

### Acetylverbindung des Formyl-fluorens,



Die Acetylverbindung entsteht, wenn man die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung mit Essigsäureanhydrid schüttelt. Der Niederschlag bildet, aus Alkohol krystallisierend, farblose Täfelchen vom Schmp. 132–134°, die sich auch aus Eisessig oder Petroläther umkrystallisieren lassen.

0.1345 g Sbst.: 0.4001 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.4, H 5.1.

Gef. » 81.1, » 5.0.