

als pulveriger Niederschlag aus. Aus Aceton umkrystallisiert, erhielt man schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 246—247°. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, leicht in Nitrobenzol und ziemlich löslich in Eisessig und Aceton.

0.1388 g Sbst.: 0.2219 g CO₂, 0.0268 g H₂O.

C₁₄H₈O₈N₆. Ber. C 43.29, H 2.08.

Gef. » 43.60, » 2.16.

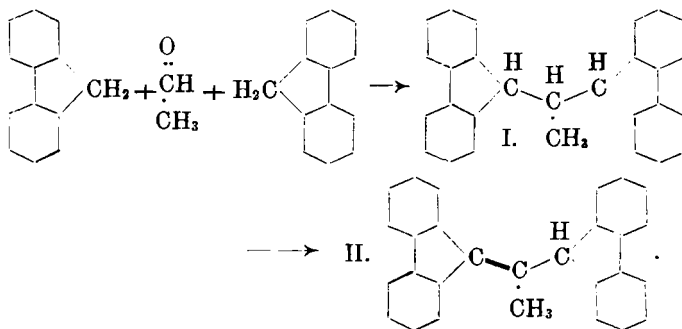
Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

309. Rudolf Pummerer und Gustav Dorfmueller: Über einen gelben Kohlenwasserstoff der Fluoren-Reihe.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli 1913.)

Gelegentlich von Versuchen zur Synthese des Rubicens¹⁾ ließen wir sowohl auf Di-biphenylen-äthen wie auch auf Fluoren selbst unter den verschiedensten Bedingungen oxydierende und dehydrierende Mittel einwirken, ohne indes bisher zu dem gesuchten kernkondensierten Di-biphenylen-äthen zu gelangen. Dagegen erhielten wir beim Erhitzen von Fluoren mit Bleidioxid und Natriumäthylat in Pyridinlösung geringe Mengen eines gelben Kohlenwasserstoffes, dessen Entstehung auf die intermediäre Bildung von Acetaldehyd aus dem Äthylat und folgende Reaktion des Aldehyds mit Fluoren zurückzuführen ist:



Auch bei direkter Kondensation von Acetaldehyd mit Fluoren in Pyridinlösung mit Hilfe von Natriumäthylat blieb die Ausbeute an

¹⁾ R. Pummerer, B. 45, 297 [1912].

dem Kohlenwasserstoff schlecht, in absolutem Alkohol als Lösungsmittel entsteht es überhaupt nicht¹⁾.

Die besonders in Gegenwart von Aminen häufig beobachtete Reaktionsweise von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. einer Methylenverbindung²⁾ ist hier von einer Oxydation des primär entstehenden Produktes (I) zu dem gelben Kohlenwasserstoff (II) begleitet.

Tatsächlich konnten wir feststellen, daß das farblose Äthyliden-bis-fluoren (I), welches wir durch Reduktion des gelben Körpers mit etwas Eisessig und Zinkstaub in Pyridinlösung erhielten, nicht nur gegen Oxydationsmittel wie Bleidioxid sehr empfindlich ist, sondern auch mit dem Luftsauerstoff beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln allmählich unter Rückbildung des gelben Kohlenwasserstoffes reagiert. Das Dehydro-äthyliden-bis-fluoren ist orange, also heller als Dibiphenyl-äthen gefärbt, schon ganz verdünnte Lösungen der Substanz tingieren aber intensiv gelbgrün. Die Doppelbindung nimmt Brom nur sehr träge auf, mit Permanganat in Pyridinlösung ist überhaupt keine Reaktion zu beobachten. Wir haben uns überzeugt, daß man die Baeyersche Permanganatprobe auf Kohlenstoff-Doppelbindungen im allgemeinen auch in neutraler Pyridinlösung mit gutem Erfolg anwenden kann. Ein längeres Stehenlassen mit dem Reagens ist hier allerdings unmöglich, da dieses auch für sich nicht haltbar ist. Die Methode dürfte zur Charakterisierung schwer löslicher Substanzen manchmal geeignet sein.

Darstellung des Dehydro-äthyliden-bis-fluorens.

20 g Rohfluoren, gut auf Ton abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet, werden in 170 g trockenem Pyridin in der Kälte gelöst und die Lösung mit 100 g Bleisuperoxyd und 32 g Natriumäthylat versetzt. Die Lösung, welche sich schon in der Kälte rasch dunkel färbt und bald einen grüngelben Ton zeigt, erhält man 5—6 Stunden im Sieden. Nach langsamem, völligem Erkalten wird die Pyridinlösung vorsichtig abgegossen, den zum Teil krystallisierten Rückstand befreit man bei 100° im Vakuum von Pyridin und extrahiert ihn dann wiederholt mit kochendem Benzol. Beim längeren Stehen scheidet sich aus den Benzollösungen der gelbe Kohlenwasserstoff in keilförmig abgeschrägten Prismen ab, die konzentrierten Laugen geben eine zweite Krystallisation, Gesamtausbeute ca. 1 g.

¹⁾ Auch W. Henle (Inaug.-Diss., München 1902) konnte vom Acetaldehyd nach der üblichen Methode kein Kondensationsprodukt mit Fluoren erhalten.

²⁾ Vergl. z. B. Knoevenagel, A. **281**, 25 [1894].

Der Kohlenwasserstoff ist in heißem Chloroform ziemlich leicht löslich, in siedendem Benzol ziemlich schwer, sehr schwer in siedendem Pyridin, Eisessig, Xylol, kaum in Alkohol. Mit Oleum gibt er eine tiefblaue Färbung. Der Kohlenwasserstoff färbt sich ab 280° dunkler, ist aber bei 350° noch nicht geschmolzen. Im Reagensglas erhitzt schmilzt und destilliert er anscheinend unzersetzt. Zur Analyse diente ein zweimal aus Benzol umkrystallisiertes Präparat.

0.1042, 0.1006 g Sbst.: 0.3619, 0.3493 g CO₂, 0.0528, 0.0499 g H₂O.

C₂₈H₂₀. Ber. C 94.34, H 5.67.
Gef. » 94.72, 94.69, » 5.63, 5.51.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin K = 68.5. 0.0835 g Sbst.: 17 g Naphthalin, 0.102° Depression.

C₂₈H₂₀. Mol.-Gew. Ber. 336. Gef. 337.

Läßt man bei obiger Darstellung das Bleidioxyd weg, so entsteht der Kohlenwasserstoff nicht, ebensowenig wurde mit Natriumäthylat oder Amylat das Entstehen eines ähnlichen Produktes beobachtet.

Dagegen erhielten wir denselben gelben Körper, als 3.3 g Fluoren in 20 ccm Pyridin mit 2.5 g Natriumäthylat und 0.44 g Acetaldehyd unterhalb 40° in Reaktion gebracht wurden. Bei der Aufarbeitung (wie oben) konnten 0.1 g des Kohlenwasserstoffes isoliert werden, die sich als mit obigem Präparat identisch erwiesen. Mit überschüssigem Acetaldehyd scheint auch ein ziegelroter Körper zu entstehen, den wir nicht näher untersucht haben.

Äthyliden-bis-fluoren.

Reiner gelber Dehydro-Körper (0.5 g) wurde in 40 ccm siedendem Pyridin gelöst, zur Lösung 3 g Zinkstaub zugegeben und unter ständigem Umschütteln mit 1.5 ccm Eisessig versetzt. Die rasch entfärbte Lösung wird in viel Eiswasser einfiltrierte, das rein weiße Reduktionsprodukt nach 12-stündigem Stehen abgesaugt. Ausbeute 0.4 g. In der Kälte erfolgt die Reduktion langsamer. Die üblichen Solvenzien lösen den Kohlenwasserstoff leicht, die Oxydation der farblosen Lösungen durch Luftsauerstoff erfolgt in siedendem Chinolin fast momentan, aber auch in heißem Benzol oder Eisessig tritt sehr bald Gelbfärbung auf. Mit Oleum entsteht eine rote Farbe, die rasch in Grün übergeht. Ein zweimal aus Essigester umkrystallisiertes Präparat schmolz nach vorheriger Gelbfärbung bei 262–263°, der Schmelzfluß ist gelbbraun.

0.1174 g, 0.1337 g Sbst.: 0.4036 g, 0.4603 g CO₂, 0.0615 g, 0.0771 g H₂O.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.85, H 6.19.
Gef. » 93.99, 93.89, » 5.82, 6.41.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin K = 68.5. — 0.1016 g Sbst.: 16 g Naphthalin. 0.123° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 338. Gef. 361.

Auch in heißem feuchten Pyridin läßt sich der gelbe Kohlenwasserstoff mit Natrium reduzieren, wobei intermediäre Blaufärbung auftritt. Aus dem Reduktionsprodukt war keine reine Substanz zu isolieren.

310. Emil Fischer und Max Rapaport: Über die Carbomethoxy-Derivate der Phenol-carbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen. IX.

(Eingegangen am 9. Juli 1913.)

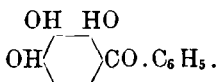
Derivate der Pyrogallol-carbonsäure¹⁾.

Während die Carbomethoxylierung der *p*-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure und Gallussäure in wäßrig-alkalischer Lösung leicht und vollständig vonstatten geht, zeigten sich bei der Salicylsäure und auch noch anderen *o*-Phenol-carbonsäuren Schwierigkeiten. Die Carbomethoxylierung findet hier bei Anwendung molekularer Mengen nur unvollständig statt. Vermehrt man die Quantität des Chlorkohlensäuremethylesters und des Alkalis durch Wiederholung der Operation, so steigt auch die Menge des in *ortho*-Stellung carbomethoxylierten Produktes, wie insbesondere die Beobachtung bei der β -Resorcylsäure²⁾ gezeigt hat. In andren Fällen läßt sich auf diese Art die Reaktion zu Ende führen. Besonders leicht gelang dies bei der Orsellinsäure³⁾.

Ungefähr in der Mitte zwischen der β -Resorcylsäure und der Orsellinsäure steht nun die Pyrogallol-carbonsäure. Mit der berechneten Menge Chlorkohlensäuremethylester und Alkali erhält man ein Produkt, das noch starke permanganat-ähnliche Färbung mit Eisenchlorid zeigt.

Wenn dagegen die Operation mit einem Überschuß an Chlorid wiederholt wird, so entsteht in guter Ausbeute die Tricarbomethoxyverbindung. Diese läßt sich durch Phosphorpentachlorid ins Chlorid verwandeln, das aus Äther leicht krystallisiert. Wir haben es zu folgenden Synthesen benutzt.

1. Bei der Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht ein Produkt, das bei der Verseifung 2.3.4-Trioxy-benzophenon liefert:



¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt am 5. Juni 1913. Vergl. Sitzungsberichte 493.

²⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 234 [1911].

³⁾ E. Fischer und K. Hoesch, A. 391, 366 [1912].