

außerdem bei der Lichtreaktion aus dem Farbstoff noch entstanden war, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Veränderung des Farbstoffs aus Chinaldinsäure-chlorid und γ -Phenyl-chinolin im Sonnenlichte bei Luftzutritt.

Etwas von dem feingepulverten Farbstoffe wurde in einer Glasröhre (Einschmelzröhre) mit Benzol übergossen, unter Sonnenbelichtung wurde trockne Luft durchgeleitet. Der anfangs ungelöste Teil des Farbstoffs geht mit der Zeit in Lösung und es resultiert schließlich eine fast farblose Flüssigkeit, in der eine geringe Menge eines rötlich gefärbten Niederschlags abgeschieden ist. Von letzterem wird abfiltriert und vom Filtrat wird das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert und es wurden so farblose Krystalle erhalten, die bei 255—256° schmolzen und alle für das γ -Phenyl-carbostyryl angegebenen Eigenschaften hatten. Eine Mischprobe schmolz ebenfalls bei 255—256°. Was aus der andren Hälfte des Farbstoffmoleküls geworden war, konnte auch hierbei bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Jedenfalls sollen die Versuche mit mehr Material wiederholt werden.

365. Wilhelm Wislicenus und Alexander Ruthing: Zur Kenntnis der Diphenylen-essigsäure (Fluoren-9-carbonsäure).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August 1913.)

Vor einiger Zeit wurde in einer kurzen Bemerkung auf die Unbeständigkeit der Diphenylen-essigsäure in wäßrig-alkalischer Lösung aufmerksam gemacht¹⁾. Solche Lösungen trüben sich, auch wenn sie klar filtriert waren, nach einiger Zeit und scheiden einen krystallinischen Niederschlag ab.

Diese Zersetzlichkeit ist wahrscheinlich auch die Veranlassung für eine Angabe von Delacre²⁾ gewesen, welcher fand, daß »die Diphenylen-essigsäure sich schwer in Alkali löse; wenigstens sei die Erscheinung nicht so glatt wie gewöhnlich«. Offenbar sind es Zersetzungsprodukte, welche beim Lösungsversuch zurückbleiben und auf diese Weise die tatsächlich nicht vorhandene Schwerlöslichkeit in Alkali vortäuschen.

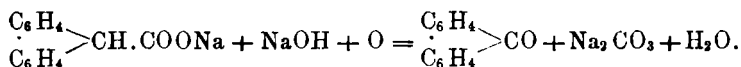
Nach den Angaben von Wislicenus und Ruß sollen sich die Lösungen der diphenylen-essigsäuren Salze unter Abscheidung von Fluoren zersetzen. Das ist aber in dieser allgemeinen Form nicht richtig. Hr. R. Weißgerber hat uns zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß sich vielmehr unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Fluorenon bildet. Bei einer näheren Unter-

¹⁾ W. Wislicenus, K. Ruß, B. 43, 2728 [1910].

²⁾ Bl. [3] 27, 876 [1902].

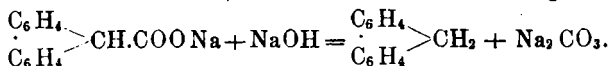
suchung, die wir daraufhin unternommen haben, hat sich die Mitteilung von Weißgerber durchaus bestätigt. Es zeigte sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur nur Fluorenon entsteht; in der Siedehitze dagegen verläuft die Zersetzung ausschließlich unter Abspaltung von Fluoren.

Die zu den Versuchen benutzten Lösungen bereiteten wir uns so, daß Diphenylen-essigsäure¹⁾ in der berechneten Menge *n*-Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst wurde. Von einem geringen Rest ungelöster Substanz wurde abfiltriert und das klare Filtrat mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Solche Lösungen blieben in einer Wasserstoffatmosphäre durchaus klar und unzersetzt. Beim Stehen an der Luft oder beim Durchleiten von Sauerstoff trübten sie sich bald und schieden langsam das bekannte gelbe Fluorenon (Schmp. 83–84°) aus. Die größte Ausbeute, die wir im Verlaufe von 48 Stunden auf diesem Wege erhielten, betrug nicht ganz 20% der möglichen Menge. Rascher und vollständiger verläuft die Zersetzung, wenn man 2 Moleküle Natronlauge auf 1 Mol. der Säure anwendet im Sinne der Gleichung:



Hierbei war etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Fluorenon entstanden.

Anders ist das Verhalten der siedenden Lösungen. Hier bildet sich selbst dann im wesentlichen Fluoren neben geringen Mengen höher schmelzender Produkte, wenn man Sauerstoff einleitet. Am meisten Fluoren (über die Hälfte der berechneten Menge) konnte gewonnen werden, wenn eine Lösung des diphenylen-essigsäuren Natriums am absteigenden Kühler unter Ersatz des Wassers destilliert wurde, bis das Destillat klar ablief. Namentlich im Anfang nehmen die Wasserdämpfe reichliche Mengen von Fluoren mit, und im Rückstand findet sich neben unverändertem Salz Natriumcarbonat, die Zersetzung verläuft am vollkommensten, wenn man noch Natronlauge hinzufügt:



¹⁾ Die Diphenylen-essigsäure, die wir auch zu der in der folgenden Abhandlung mitgeteilten Untersuchung verwendeten, hat uns Hr. Dr. Weißgerber in den Fabriken der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., in Duisburg-Meiderich nach dem einfachen von ihm gefundenen Verfahren der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Fluoren-natrium herstellen lassen, wofür wir ihm und der Firma Dank schulden.