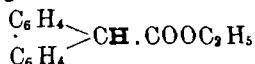


**366. Wilhelm Wislicenus und Willy Mocker:
Synthesen mit Diphenylen-essigsäureester.**

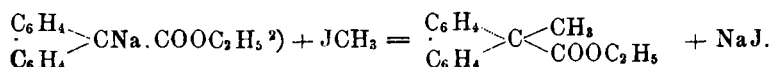
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August 1913.)

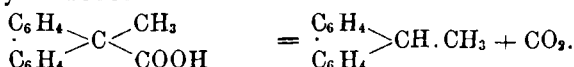
Im Diphenylen-essigsäureester oder Fluoren-9-carbonsäureester



ist ein Wasserstoffatom durch Alkalimetall ersetzbar¹⁾. Wenn man die absolut-ätherische Lösung des Esters mit metallischem Kalium oder Natrium in Berührung bringt, so entwickelt sich Wasserstoff. Die Umsetzung ist aber nicht vollständig, weil die sich ausscheidende Metallverbindung sehr bald das Metall einhüllt und so die Reaktion zum Stillstand bringt. Wendet man aber alkoholische Lösungen von Kalium- oder Natriumäthylat an, so kann man den Ester ganz in die entsprechenden Metallverbindungen umwandeln. Diese sind dann der Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen leicht zugänglich. So kann man z. B. aus dem Natrium-Diphenylen-essigeste mit Jodmethyl leicht den 9-Methyl-fluoren-9-carbonsäureester erhalten.



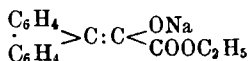
Die aus dem methylierten Ester durch Verseifung gewonnene Säure spaltet beim Erhitzen auf 250°, ähnlich wie die substituierten Malonsäuren, — teilweise auch schon während des Kochens mit alkoholischer Natronlauge — Kohlendioxyd ab, und man erhält so das 9-Methyl-fluoren



Diese Reaktionen können mit beliebigen anderen organischen Halogenverbindungen durchgeführt werden und bilden so eine allge-

¹⁾ Nachdem die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms in der 9-Stellung des Fluorens schon beim Fluoren-oxalester von W. Wislicenus und A. Densch (B. **33**, 771 [1900]; **35**, 762 [1902]) und beim Fluoren selbst von R. Weißgerber (B. **34**, 1659 [1901]; **41**, 2913 [1908]) nachgewiesen worden ist, hat diese Tatsache nichts Überraschendes mehr.

²⁾ Diese Formulierung der Natriumverbindung ist hier gewählt, weil sie die Reaktion am einfachsten darstellt. Wir halten die tautomere Form



an sich für zutreffender.

meine Synthese monosubstituierter Fluorene. Da nach der von R. Weißgerber¹⁾ aufgefundenen Darstellungsmethode der Diphenylen-essigsäure aus Fluoren-natrium und Kohlendioxyd das Ausgangsmaterial leicht zu beschaffen ist und die Reaktionen sehr glatt verlaufen, so sind die in der 9-Stellung monosubstituierten Fluorene leicht zugängliche Substanzen geworden. Das Verfahren bedeutet gegenüber den bisherigen Wegen zur Darstellung dieser Substanzen eine Verbesserung, wie an dem Beispiel des 9-Benzyl-fluorens dargetan werden kann. Am einfachsten scheint es, diesen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Fluorenkalium darzustellen, was bereits Weißgerber²⁾ versucht hat. Thiele und Henle³⁾ haben dann aber gezeigt, daß hierbei nur das Dibenzylfluoren in nicht sehr befriedigender Ausbeute entsteht.

Thiele und Henle haben dann das Monobenzylfluoren auf andre Weise (Kondensation von Fluoren mit Benzaldehyd und Reduktion des Benzalfluorens) erhalten. Die Synthese stützt sich zwar auf glatt verlaufende Reaktionen, ist aber, wie es scheint, keiner allgemeinen Anwendung fähig, da sich z. B. Aldehyde der Fettreihe nicht mit Fluoren kondensieren lassen. Auf einem Umweg können allerdings auch solche Produkte, wie Äthylidenfluoren⁴⁾, gewonnen werden, doch ist das Verfahren nicht mehr so einfach.

Auch der Fluoren-oxalester, der früher zur Synthese des Methyl- und Äthylfluorens gedient hat⁵⁾, eignet sich etwas weniger gut zu diesem Zwecke, als der Diphenylen-essigester, weil es leicht vorkommt, daß aus einem Teil des Ausgangsmaterials der Oxalsäurerest während der Reaktion abgespalten wird, ohne daß die Halogenverbindung zur Wirkung kommt. Dadurch mischt sich dann Fluoren den Substitutionsprodukten bei. Dieser Umstand hat zu einer unrichtigen Angabe über das Äthylfluoren⁶⁾ geführt. Der a. a. O. angegebene Schmp. 107—108° kommt einem aus dem flüssigen Reaktionsprodukt allmählich auskrystallisierenden, mit Äthylfluoren verunreinigten Fluoren zu. Das Äthylfluoren selbst ist, wie im experimentellen Teil dieser Abhandlung nachgewiesen wird, ein flüssiger Kohlenwasserstoff.

Von den Metallverbindungen des Diphenylen-essigesters ist nur die des Kaliums im freien Zustand isoliert worden, da sie sich bei der Einwirkung von Kalium auf eine ätherische, mit etwas Alkohol versetzte Lösung von Diphenylen-essigester als hellgelbes

¹⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.

²⁾ B. 34, 1660 [1901].

³⁾ A. 347, 299 [1906].

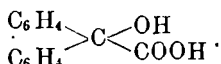
⁴⁾ Ullmann, v. Wurstemberger, B. 38, 4107 [1905].

⁵⁾ W. Wislicenus, Densch, B. 35, 762 [1902].

⁶⁾ B. 35, 763 [1902].

Krystallpulver direkt ausscheidet. Sie enthält dann noch 1 Molekül Alkohol, so daß sie der Zusammensetzung nach auch als ein Additionsprodukt von Kaliumäthylat an Diphenylen-essigester aufgefaßt werden kann. Der Natrium-Diphenylen-essigester entsteht ebenso leicht und setzt sich auch ebenso leicht mit Halogenverbindungen um, er bleibt aber bei dem eben beschriebenen Verfahren in Lösung.

Das ganze synthetische Verfahren gelingt übrigens nur unter einer Vorsichtsmaßregel, deren man bei den Malonsäureester-Synthesen nicht bedarf. Die Alkaliverbindungen des Diphenylen-essigesters sind nämlich schon durch den Sauerstoff der Luft so leicht oxydierbar, daß man die Luft ausschließen muß. Es ist deshalb nötig, während der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf den Diphenylen-essigester und der nachfolgenden Umsetzung mit den organischen Halogenverbindungen einen Strom trocknen Wasserstoffs durch das Reaktionsgefäß zu leiten. Andernfalls erhält man, wie es uns anfangs stets erging, als faßbares Endprodukt nur die bei 167° schmelzende Diphenylen-glykolsäure:



In der auffallend leichten Oxydierbarkeit übertreffen die Alkaliverbindungen des Diphenylen-essigesters noch beträchtlich die diphenylen-essigsäuren Salze, deren Übergang in Fluorenon an der Luft nach der vorhergehenden Mitteilung nur in Lösung und nicht vollständig erfolgt.

Die substituierten Diphenylen-essigester $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$

sind nur dann leicht völlig zu reinigen, wenn sie krystallisieren. Im andern Fall kann man sie aus den Säuren durch Wiederveresterung gewinnen. Die Verseifung der Ester muß mit einiger Vorsicht durchgeführt werden, da bei längerem Kochen mit alkoholischem Alkali die Carboxylgruppe als Natriumcarbonat langsam abgespalten wird. Bei den freien Säuren bedarf es zu derselben Spaltung einer Temperatur von etwa 250°. Diese Säuren sind in Wasser äußerst schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, geben sie nicht so leicht und schön die Farbenreaktionen wie Diphenylen-glykolsäure (blau) und Diphenylen-essigsäure (grün). Meist tritt ein schmutziges Grün erst bei 200° auf. Immerhin ist das Verhalten noch ziemlich charakteristisch.

Nachstehend sind die Einwirkungsprodukte von Jod, Jodmethyl, Jodäthyl, Allylbromid, Benzylchlorid, Äthylenbromid, Chlor-dinitrobenzol, Chlor-essigester, β -Jod-propionsäureester, Brom-acetophenon und

Acetylchlorid auf die Alkaliverbindungen des Diphenylen-essigesters näher beschrieben.

Experimentelles.

Diphenylen-essigsäureester (9-Fluoren-carbonsäureester).

Der Diphenylen-essigester wurde aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellt, wie dies schon Friedländer¹⁾, Delacre²⁾ und Staudinger³⁾ getan haben. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 44—45°. Unter 19 mm Druck siedet er bei 207—209°. Wir können bezüglich des Schmelzpunktes die Angaben von Staudinger bestätigen, die andern in der Literatur noch angegebenen Schmelzpunkte 165° (F.) und 60° (D.) müssen gestrichen werden. Dagegen fanden wir Delacres Beobachtung, daß die Lösungen des Esters zur Übersättigung neigen, insofern bestätigt, als die Krystallisation außergewöhnlich langsam eintritt.

0.2635 g Sbst.: 0.7770 g CO₂, 0.1402 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.4, » 6.0.

Der Diphenylen-essigester gibt wie die Säure eine charakteristische Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Er löst sich darin farblos auf und diese Lösung kann 1/4 Stunde im Wasserbad erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Steigert man aber die Temperatur, so tritt allmählich eine schöne blaugrüne Färbung auf, die gegen 170° tief dunkelgrün wird. Oberhalb 200° schlägt die Farbe in ein trübes Rotviolett um.

Beim Erhitzen mit Anilin entsteht das Anilid der Diphenylen-essigsäure, dessen Schmelzpunkt wir zu 261—262° fanden. Staudinger⁴⁾, der dieselbe Substanz aus Diphenylenketen dargestellt hat, gibt 255° an.

0.2000 g Sbst.: 0.6192 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.2328 g Sbst.: 10.2 ccm N (16 3°, 736 mm).

C₂₀H₁₅ON. Ber. C 84.2, H 5.3, N 4.9.

Gef. » 84.4, » 5.6, » 4.9.

Metallisches Natrium oder Kalium rufen in einer absolut-ätherischen Lösung von Diphenylen-essigester eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung hervor. Es scheiden sich in beiden Fällen die betreffenden Metallverbindungen als krystallinische, hellgelbe Niederschläge ab, die aber bald eine Kruste um das Metall bilden. Die Reaktion hört dann auf und kann weder durch Erwärmen, noch durch heftiges

¹⁾ B. 10, 536 [1877].

²⁾ B. 39, 3064 [1906].

³⁾ Bl. [3] 27, 881 [1902].

⁴⁾ a. a. O., S. 3065..

Schütteln zu Ende geführt werden. Wohl aber, wenn man jetzt ein wenig absoluten Alkohol hinzufügt. Bei Anwendung von Natrium entsteht eine bräunlichgelbe Lösung mit blaugrüner Fluoreszenz, die Kaliumverbindung scheidet sich dagegen in fester Form aus. Dies tritt auch ein, wenn man eine ätherische Auflösung des Esters zu einer Lösung von Kaliumäthylat in Alkohol-Äther zugibt. In einigen Minuten fällt dann die Kaliumverbindung aus.

Kalium-Diphenylen-essigester.

Die Kaliumverbindung ist näher untersucht worden. Da sie sich äußerst leicht oxydiert, wurde sie in folgender Weise dargestellt.

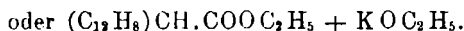
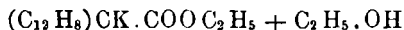
Diphenylen-essigester wurde in der dreifachen Menge absoluten Äthers gelöst und in die Lösung, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befand, gut getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Nachdem die Luft verdrängt war, wurde die einem Atom entsprechende Menge blanken Kaliums hineingegeben. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde wenig mehr als die molekulare Menge absoluten Alkohols zugesetzt. Das Metall verschwand allmählich, während ständig Wasserstoff durch den Apparat hindurchging, der gleichzeitig die Flüssigkeit in Bewegung hielt. Nach etwa einer halben Stunde wurde die ausgeschiedene Kaliumverbindung unter Abhaltung von Feuchtigkeit auf bedecktem Trichter abgesaugt, mit Äther gewaschen und nach etwa 3-stündigem Trocknen im evakuierten Exsiccator analysiert.

0.1805 g Sbst.: 0.4428 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.2835 g Sbst.: 0.0750 g K₂SO₄. — 0.3065 g Sbst.: 0.0832 g K₂SO₄.

C₁₈H₁₉O₃K. Ber. C 67.0, H 6.0, K 12.1.

Gef. » 66.9, » 6.1, » 11.8, 12.2.

Wie man sieht, enthält die Kaliumverbindung bei dieser Art der Darstellung ein Molekül Alkohol, oder — was auf das gleiche Resultat hinausläuft — sie ist durch Addition von Kaliumäthylat aus dem Ester entstanden:



Sie besitzt ungefähr die Farbe der Schwefelblumen und besteht aus mikroskopischen Prismen. An feuchter Luft zerfließt sie rasch zu einer braunen Masse. In Wasser löst sie sich nur unter Hydrolyse. Während stark alkalische Reaktion auftritt, scheidet sich eine ölige Trübung aus. Aus der frischen Substanz kann durch verdünnte Schwefelsäure der Diphenylen-essigester unverändert wiedergewonnen werden.

Oxydation der Kaliumverbindung an der Luft.
(Diphenylen-glykolsäure.)

Beim Stehen im nichtevakuierten Exsiccator wird Sauerstoff aufgenommen. Schon nach einem Tag wurden statt 67.0 % Kohlenstoff nur noch 66.2 % gefunden, nach 2 Tagen noch 65.5 und nach drei Tagen ergab die Analyse folgendes Resultat:

0.2058 g Sbst.: 0.4847 g CO₂, 0.1065 g H₂O. — 0.8062 g Sbst.: 0.0774 g K₂SO₄.

C₁₈H₁₈O₄K. Ber. C 63.9, H 5.6, K 11.5.

Gef. » 64.2, » 5.8, » 11.3.

Es ist also 1 Atom Sauerstoff aufgenommen worden. Die Substanz ist eine Kaliumverbindung des Diphenylen-glykolsäureesters, (C₁₂H₉)C(OK).COOC₂H₅, C₂H₅.OH. Ein einige Wochen trocken aufbewahrtes Präparat lieferte beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure auch tatsächlich bei 93° schmelzenden Di-

phenylen-glykolsäureester,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Um die Rolle des Luftsauerstoffs festzustellen, wurden zweimal 0.5 g Natrium in 10 bis 15 g absolutem Alkohol gelöst und je 5.1 g Diphenylen-essigester hinzugegeben. Bei der einen Probe wurde ständig ein trockener Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Nach einiger Zeit konnte durch Ansäuern und Ausäthern der unveränderte Diphenylen-essigester wiedergewonnen werden. Die zweite Probe wurde mit getrockneter Luft behandelt, wobei sie sich in einen dicken Krystallbrei verwandelte. Durch Zusatz von Alkohol und leichtes Erwärmen wurde wieder Lösung erzielt, damit der Luftstrom wieder passieren konnte. Nach 1½ Tagen wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Äther durchgeschüttelt. Der letztere hinterließ ein rotbraunes Öl, das nach dem Abkühlen und Verreiben mit Äther plötzlich erstarrte. Durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Benzol erhält man strahlig gruppierte Prismen, aus Wasser farblose Blättchen der Diphenylen-glykolsäure vom Schmp. 167°. Im ätherischen Filtrat war auch noch eine kleine Menge des Esters dieser Säure nachweisbar.

Läßt man die Lösung von Natriumäthylat und Diphenylen-essigsäure in Alkohol-Äther über Nacht an feuchter Luft offen stehen, so findet man einen weißen, krystallinischen Niederschlag, der aus dem Natriumsalz der Diphenylen-glykolsäure besteht.

0.2472 g Sbst.: 0.0732 g Na₂SO₄.

C₁₄H₉O₂Na. Ber. Na 9.3. Gef. Na 9.3.

Die daraus in Freiheit gesetzte Diphenylen-glykolsäure zeigte, aus Wasser umkrystallisiert, zuerst den Schmp. 125°, der nach dem Trocknen im Exsiccator auf 167° angestiegen war. Vermutlich ist das niedriger schmelzende Präparat eine Säure mit 1 Mol. Krystallwasser. Nach dem Trocknen bleibt die Säure mit ½ Mol. Wasser zurück.

0.2312 g Sbst.: 0.6037 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

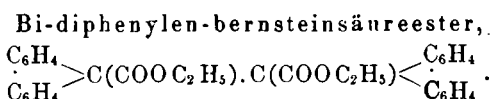
C₁₄H₁₀O₃ · 1/2 H₂O. Ber. C 71.5, H 4.3.

Gef. » 71.2, » 4.7.

Die wäßrige Lösung wird durch eine bis fast zur Farblosigkeit verdünnte Eisenchloridlösung stark gelb gefärbt, eine Reaktion, die alle Oxyssäuren zeigen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure auf ca. 70° erwärmt, geht die Säure mit der charakteristischen, tief indigoblauen Farbe in Lösung. Oberhalb 200° geht diese Färbung in ein trübes Rotviolett über.

Die leichte Oxydierbarkeit des Diphenylen-essigesters scheint an die Anwesenheit von Alkali gebunden zu sein. Wir haben versucht, durch Eisessig und Eisenchlorid eine ähnliche Oxydation herbeizuführen, wie sie beim Formyl-fluoren¹⁾ eintritt, aber der Hauptsache nach nur die Bildung des Ferrisalzes der Diphenylen-essigsäure beobachten können. Eine kleine Menge Ferrosulfat deutete Oxydation als untergeordnete Nebenreaktion an.



Diese Substanz ist bereits von Staudinger²⁾ und von Stollé und Wolf³⁾ auf verschiedene Weise erhalten worden. Am leichtesten läßt sie sich aber aus dem Kalium- oder Natrium-diphenylen-essigester mit Jod nach dem Muster der bekannten Diacetbernsteinsäureester-Synthese darstellen.

Im Wasserstoffstrom wird zunächst in der oben geschilderten Weise durch Einwirkung von Natrium oder Kalium auf die mit wenig Alkohol versetzte Lösung des Diphenylen-essigesters die Lösung der Natriumverbindung oder der Krystallbrei der Kaliumverbindung hergestellt. Unmittelbar nach dem Verschwinden des Metalls wird die berechnete Menge Jod, in Äther gelöst, hinzugegeben und das Gefäß mit dem Reaktionsgemisch etwa 2 Stunden in heißes Wasser eingestellt, während man weiter trocknen Wasserstoff hindurchleitet. Ein großer Teil des Reaktionsproduktes bleibt mit dem gebildeten Jodkalium im Rückstand, wenn nicht zuviel Äther vorhanden war. Man wäscht das Jodkalium mit Wasser weg und krystallisiert den Bidiphenylen-bernsteinester aus Alkohol um.

Farblose, glasklare, kleine, gut ausgebildete Kryställchen (im Mikroskop als steile, abgestumpfte, vierseitige Doppelpyramiden erscheinend) vom Schmp. 167—168°.

¹⁾ W. Wislicenus und K. Ruß, B. 43, 2734 [1910].

²⁾ B. 39, 3062 [1906]. ³⁾ B. 46, 2251 [1913].

0.1958 g Sbst.: 0.5814 g CO₂, 0.0977 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₄. Ber. C 81.0, H 5.5.

Gef. » 81.0, » 5.6.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester bei gewöhnlicher Temperatur farblos, oberhalb 100° entsteht eine purpurrote, nicht sehr lebhaft gefärbte, die bei etwa 200° in ein tiefes Dunkelgrün übergeht. Verschiedene Versuche zur Verseifung des Esters schlugen fehl. Entweder wurde der Ester nicht angegriffen oder es entstanden harzige Substanzen, Erfahrungen, die auch Staudinger gemacht hat.



Jodmethyl wirkt auf den in ätherisch-alkoholischer Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellten und gehaltenen Krystallbrei des Kalium-diphenylen-essigesters lebhaft ein. Nach Beendigung findet man die theoretische Menge Jodkalium abgeschieden. Das ätherische Filtrat hinterläßt beim Verdunsten eine bräunliche, zähflüssige Masse, die außer dem gesuchten Ester etwas 9-Methyl-fluoren enthielt und daher auch durch Vakuumdestillation nicht völlig gereinigt werden konnte. Sie wurde deshalb durch kurzes Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift. Das ausgeschiedene weiße Natriumsalz löste sich leicht in Wasser und gab mit Schwefelsäure einen Niederschlag der Methyl-diphenylen-essigsäure, (C₆H₅)₂C(CH₃).COOH.

Die Ausbeute war nahezu die berechnete. Die Säure ist in Alkohol, Äther, warmem Eisessig leicht, in Petroläther schwer löslich. Auch in heißem Wasser löst sie sich äußerst schwer, beim Abkühlen krystallisiert sie in haarfeinen Nadelchen. Am besten krystallisiert man sie aus Benzol um. Man erhält sie dann in Form derber, langer, prismatischer, farblos durchsichtiger Krystallnadeln, die aber nach dem Entfernen des Lösungsmittels sehr rasch porzellanartig weiß und leicht zerbrechlich werden. Wahrscheinlich ist Krystallbenzol in den durchsichtigen Krystallen vorhanden. Es durch Gewichtsverlust zu bestimmen, gelang nicht, da die auffällige Verwitterung schon während des Absaugens der Mutterlauge sich vollzieht.

0.2028 g Sbst.: 0.5977 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₂. Ber. C 80.3, H 5.3.

Gef. » 80.4, » 5.4.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grün-gelber Farbe. Beim Erwärmen treten erst gelbe und dann schwach rötliche, nicht sehr intensive Farben auf.

Da die direkte Methylierung nicht zu einem völlig reinen Ester führte, wurde die Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas verestert. Der auf diese Weise in quantitativer Ausbeute erhaltene Methyl-diphenylen-essigester destilliert unter 14 mm Druck bei 188—190° als ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die nach längerer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Schmp. 33°. In allen organischen Lösungsmitteln ist sie ungemein leicht löslich.

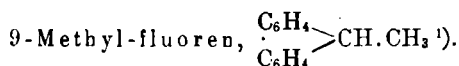
0.2012 g Sbst.: 0.5963 g CO₂, 0.1143 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 81.0, H 6.3.

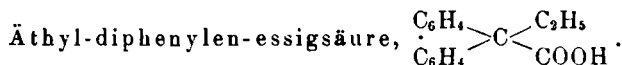
Gef. » 80.8, » 6.4.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit grün-gelber Farbe, die beim Erhitzen rotbraun und bei 200° schmutzig grün wird.

Die Methyl-diphenylen-essigsäure spaltet beim Erhitzen auf 250° langsam Kohlendioxyd ab und gibt das von W. Wislicenus und Densch aus dem Fluoren-oxalester bereits dargestellte



Zu den früheren Angaben können wir noch den Siedepunkt hinzufügen: 154—156° bei 15 mm Druck. Den Schmelzpunkt lauden wir etwas niedriger (45°). Konzentrierte Schwefelsäure gibt selbst beim Erwärmen über 100° keine Farbenreaktion.



Der wie oben bereitete Kalium-Diphenylen-essigester setzt sich mit Jod-äthyl lebhaft und innerhalb einer Viertelstunde um. Von dem in theoretischer Menge gebildeten Kaliumjodid wurde nach Zusatz von Äther abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterließ das Filtrat eine braune zähflüssige Masse, die unter 15 mm Druck zwischen 190° und 200° destillierte.

Sie besteht zum größten Teil aus dem Äthyl-diphenylen-essigester, die aber, wie aus der Analyse folgt, noch mit etwas Äthyl-fluoren verunreinigt ist und von diesem durch Fraktionieren nicht getrennt werden kann. Offenbar wird schon bei der Äthylierung bei einem Teil des Materials die Carboxylgruppe abgespalten, wie das noch deutlicher bei der unten erwähnten Benzylierung beobachtet werden kann. Der reine Ester wurde deshalb durch Wiederveresterung der aus dem Rohprodukt gewonnenen Säure mit Alkohol

¹⁾ B. 35, 762 [1902].

und Chlorwasserstoff hergestellt: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 200—205° bei 14—15 mm Druck.

0.2018 g Sbst.: 0.6005 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.2, H 6.7.

Gef. » 81.2, » 6.8.

Die Äthyl-diphenylen-essigsäure wurde durch kurzes Kochen des rohen Esters mit alkoholischer Kalilauge, Ansäuern und Ausäthern erhalten. Aus Benzol krystallisiert sie in großen durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystalltafeln von rhombischem Umriß, die nach dem Herausnehmen aus der Lösung durch Verlust des Krystallbenzols sehr rasch porzellan-artig weiß und zerbrechlich werden. Frische, durchsichtige Krystalle nahmen während dieses Verwitterungsvorganges im Vakuum-Exsiccator soviel an Gewicht ab, als einem Molekül Krystallbenzol entsprechen würde. Erhitzen auf 80° änderte dann nichts mehr.

0.1624 g Sbst.: Gewichtsabnahme 0.0403 g.

C₁₆H₁₄O₂ + C₆H₆. Ber. C₆H₆ 24.7. Gef. C₆H₆ 24.8.

Die verwitterten Krystalle wurden analysiert.

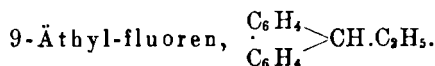
0.2175 g Sbst.: 0.6445 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.7, » 5.9.

Die Säure ist in Benzol, Äther, Eisessig leicht, in Petroläther und Wasser fast unlöslich. Das letztere nimmt beim Kochen mit der Substanz nur schwach saure Reaktion an. In Natronlauge löst sie sich leicht und wird durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt. Durch einen besonderen Versuch ist festgestellt worden, daß die charakteristische Eigenschaft der Methyl- und Äthyl-diphenylen-essigsäure, mit Krystallbenzol in derben, durchsichtigen, rasch verwitternden und porzellanartig werdenden Krystallen zu krystallisieren, bei der Diphenylen-essigsäure selbst nicht gefunden wird.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht zuerst (bei ca. 60°) eine Rosafarbe, die oberhalb 100° in Grün und Blaugrün umschlägt. Doch sind die Färbungen nicht besonders intensiv.



Die Äthyl-diphenylen-essigsäure zerfällt bei 230—240° langsam in Kohlendioxyd und Äthyl-fluoren. Rascher erhält man diesen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen mit Natronkalk. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, destilliert unter 14 mm Druck bei 169—171° und ist

in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Er ist nur als Öl von schwach gelblicher Farbe erhalten worden, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. In ganz reinem Zustand ist die Substanz jedenfalls farblos.

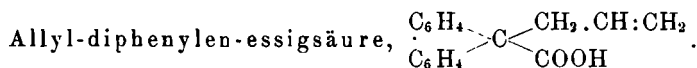
0.1909 g Sbst.: 0.6470 g CO₂, 0.1234 g H₂O. — 0.2068 g Sbst.: 0.7027 g CO₂, 0.1298 g H₂O.

C₁₅H₁₄. Ber. C 92.8, H 7.2.

Gef. » 92.5, 92.7, » 7.2, 7.0.

Nach diesen Ergebnissen ist die Angabe von W. Wislicenus und Densch¹⁾ zu verbessern. Beim Nacharbeiten dieser Versuche zeigte sich, daß der Natrium-Fluoren-oxalester sich nicht so glatt äthyliren läßt, wie der Kalium-Diphenylen-essigester. Man erhält schließlich nach Abspaltung des Oxalsäurerestes ein flüssiges Gemisch von Äthyl-fluoren mit Fluoren. Ein solches hat Densch analysiert, hat aber dann das in einiger Zeit auskrystallisierende Fluoren für das reine Äthyl-fluoren gehalten.

Das Äthyl-fluoren wurde benutzt, um zu versuchen, ob das in 9-Stellung noch vorhandene Wasserstoffatom noch durch Kalium vertretbar ist, wie im Fluoren selbst. Dies ist aber nicht der Fall. Äthyl-fluoren konnte mit Kalium bis auf 250° erhitzt werden, ohne daß eine Einwirkung zu beobachten war.



Durch Einwirkung von Allylbromid auf Kalium-Diphenylen-essigester im Wasserstoffstrom wurde in der geschilderten Weise der Allyl-diphenylen-essigester zunächst in rohem Zustande als braunes, zähflüssiges Öl erhalten, das gleich, weil seine Reinigung durch Vakuumdestillation aussichtslos erschien, durch kurzes Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge verseift wurde. Ohne Rücksicht auf das abgesetzte farblose Natriumsalz wurde mit Wasser verdünnt. Es entstand keine klare Lösung, weil neben dem Natriumsalz der Allyl-diphenylen-essigsäure sich durch Abspaltung von Kohlensäure öliges Allyl-fluoren gebildet hatte. Das letztere wurde durch Ausäthern entfernt, die wäßrige Lösung angesäuert und die sich abscheidende Säure ebenfalls in Äther aufgenommen. Etwa 30 % auf den angewendeten rohen Ester berechnet, waren an Allyl-fluoren und 40 % an reiner Säure entstanden.

Die Allyl-diphenylen-essigsäure blieb beim Verdunsten ihrer Ätherlösung zunächst ölig zurück, konnte aber durch Abkühlen

¹⁾ B. 35, 763 [1902].

und Reiben mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht werden. Sie ist in den organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die Methyl- und Äthyl-diphenylen-essigsäure; auch in Petroläther und in Wasser löst sie sich in kleinen Mengen etwas. Aus einer Mischung von wenig Benzol mit reichlich Petroläther krystallisiert sie in charakteristischen, farblosen und durchsichtigen kleinen Prismen. Sie scheinen $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol zu enthalten (Gewichtsabnahme beim Trocknen 14.2 % statt 14.5 %). Zur Analyse wurde das Material auf 80° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt.

0.2047 g Sbst.: 0.6121 g CO₂, 0.1015 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.6, H 5.6.

Gef. » 81.5, » 5.6.

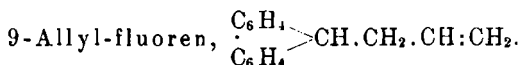
Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht erst eine wenig auffallende Gelbfärbung, die bei höherer Temperatur in ein schmutziges Dunkelgrün übergeht.

Der Allyl-diphenylen-essigsäure-äthylester, aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas bereitet, ist ein farbloses, etwas zähflüssiges Öl, das unter 14 mm Druck bei 200–203° siedet.

0.2187 g Sbst.: 0.6600 g CO₂, 0.1261 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₂. Ber. C 82.0, H 6.5.

Gef. » 82.3, » 6.4.



Schon bei der Verseifung des Allyl-diphenylen-essigesters wird ein Teil der Substanz unter Abspaltung der Carbäthoxylgruppe zersetzt, wobei Allylfluoren entsteht. Die freie Säure muß auf 240–250° erhitzt werden, um dieselbe Substanz unter Kohlendioxyd-Entwicklung zu geben. Zur völligen Reinigung ist es zweckmäßig, den Rückstand mit Wasserdampf zu destillieren, mit dem das Allylfluoren sich, wenn auch ziemlich schwer, verflüchtigt.

Es siedet unter 15 mm Druck bei 174–176° und bildet ein gelblich gefärbtes, ziemlich leichtflüssiges Öl.

0.2012 g Sbst.: 0.6895 g CO₂, 0.1238 g H₂O.

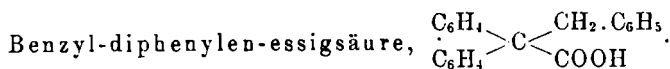
C₁₆H₁₄. Ber. C 93.2, H 6.8.

Gef. » 93.5, » 6.9.

In Chloroformlösung nimmt Allylfluoren 2 Atome Brom unter Wärmeentwicklung auf. Das Dibrom-9-allyl-fluoren, (C₆H₄)₂CH·CH₂·CHBr·CH₂Br, ist ein nicht destillierbares, zähflüssiges Öl.

0.1830 g Sbst.: 0.1850 g AgBr.

C₁₆H₁₄Br₂. Ber. Br 43.7. Gef. Br 43.0.



Auch Benzylchlorid wirkt lebhaft auf den Kalium-Diphenylen-essigester ein. Man erhält nach dem oben beschriebenen Verfahren

einen Krystallbrei, bestehend aus einer Suspension von Kaliumchlorid und etwas benzyl-diphenyl-essigsäurem Kalium in der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes, der mit Wasser und Äther versetzt wird. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Ansäuern etwas Benzyl-diphenyl-essigsäure aus, die in kleiner Menge durch eine nebenher verlaufende Verseifung der Ester entstanden ist. Die Gesamtausbeute betrug 85 % der Theorie auf Ester berechnet, von dem etwa 14 % verseift waren. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist der Ester, der in der ätherischen Schicht enthalten ist. Beim Abdunsten bleibt er als blättrige Krystallmasse zurück.

Benzyl-diphenyl-essigsäure-äthylester krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen, glänzenden, oktaederähnlichen Kryställchen vom Schmp. 90—91°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich.

0.2114 g Sbst.: 0.6517 g CO₂, 0.1175 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₂. Ber. C 84.2, H 6.1.

Gef. » 84.1, » 6.2.

Beim Erwärmen einer Probe des Esters mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine schwach rosenrote, etwas grünlich fluoreszierende Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen tiefdunkelbraun wird.

Benzyl-diphenyl-essigsäure erhält man, wie erwähnt, als Nebenprodukt direkt bei der Benzylierung des Diphenyl-essigesters als Kaliumsalz. Aus dem Ester kann man sie durch Verseifung nur darstellen, wenn man Erwärmung vermeidet.

Man löst den Ester in überschüssiger alkoholischer Kalilauge und läßt bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit fast plötzlich zu einem Brei von langen, farblosen, glänzenden Nadeln des Kaliumsalzes der Säure. Sie lösen sich in Wasser und beim Ansäuern fällt die

Benzyl-diphenyl-essigsäure (Fluoren-9-benzyl-9-carbonsäure)

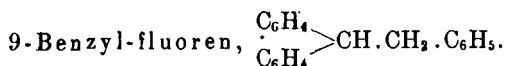
aus. Sie krystallisiert aus Alkohol in schimmernden, farblosen Blättchen vom Schmp. 201—202°. Sie ist in Wasser nahezu unlöslich, schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

0.2267 g Sbst.: 0.6984 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

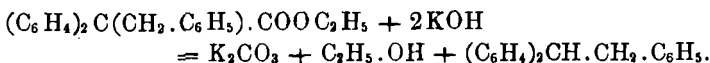
C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 84.0, H 5.3.

Gef. » 84.0, » 5.3.

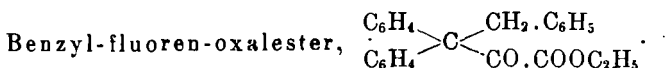
Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt erst oberhalb 200° eine tiefrotbraune Farbe auf.



Man kann den Kohlenwasserstoff direkt aus dem Benzyl-diphenylen-essigester durch Kochen mit alkoholischem Kali darstellen. Es tritt dann ähnlich wie bei Spaltungen des Acetessigesters eine glatte Verseifung und Abspaltung der Carboxylgruppe ein.



Anderseits kann man aus der Benzyl-diphenylen-essigsäure durch Erhitzen auf 240—250° glatt Kohlendioxyd abspalten, wobei Benzylfluoren teilweise sublimiert. Die Ausbeute ist in beiden Fällen nahezu quantitativ. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 134—135°, also einige Grade höher als Thiele und Henle¹⁾. Im übrigen können wir die Angaben der Genannten bestätigen.



Auch der Fluoren-oxalester²⁾ kann leicht benzyliert werden. Wir stellten diesen Ester mit Hilfe einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung dar, wodurch die Ausbeute 90% der theoretischen übersteigt. Er wurde mit der berechneten Menge einer absolut-alkoholischen Lösung von Natrium in der Kälte vermischt und nach kurzem Stehen mit Benzylchlorid versetzt und dann auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert.

Der Äther hinterließ den Benzyl-fluoren-oxalester als Krystallmasse. Die Ausbeute ist etwas beeinträchtigt, weil sich etwas Natriumoxalat als Spaltprodukt nebenher gebildet hat. Aus wenig Alkohol krystallisiert der Ester in farblosen, glänzenden, zentimeterlangen Prismen vom Schmp. 106—107°.

0.2102 g Sbst.: 0.6211 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 0.5880 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

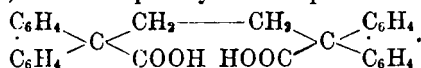
C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.9, H 5.6.

Gef. » 80.6, 80.5, » 5.6, 5.6.

Beim Kochen des Esters mit alkoholischer Natronlauge tritt Verseifung und Abspaltung des Oxalsäurerestes ein. Neben Natriumoxalat erhält man das Benzyl-fluoren in glatter Reaktion. Benzylfluoren kann mit Hilfe des Fluoren-oxalesters leichter hergestellt werden als Äthylfluoren, weil der Benzyl-fluoren-oxalester krystallisiert und von Nebenprodukten der Reaktion befreit werden kann. Die Synthese mit Hilfe des Diphenylen-essigesters gibt aber eine bessere Ausbeute.

¹⁾ A. 347, 298 [1906].

²⁾ B. 33, 771 [1900].

α, α' -Bis-diphenylen-adipinsäure,

Aus 25 g in Äther gelöstem Diphenylen-essigester, 4.2 g Kalium und 12 g wasserfreiem Alkohol wurde im Wasserstoffstrom die Kaliumverbindung oder in entsprechender Weise eine Lösung der Natriumverbindung des Diphenylen-essigesters dargestellt und das Reaktionsgemisch mit 9.9 g Äthylenbromid auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Wenn man hierbei den Äther allmählich verdampfen läßt, erhält man eine krystallinische Masse, aus der das Bromkalium durch Wasser ausgezogen wird und die dann aus dem α, α' -Bis-diphenylen-adipinsäure-äthylester besteht.

Aus Alkohol krystallisiert er in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 179—180°. In Äther, Benzol und Eisessig ist er ziemlich leicht, in Petroläther schwer löslich.

0.1950 g Sbst.: 0.5818 g CO_2 , 0.1045 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 81.3, H 6.0.

Gef. » 81.4, » 6.0.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt oberhalb 100° eine hellgrünlichgelbe Lösung, die erst über 200° grün und endlich braun wird.

Die Verseifung des Esters mußte bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, da sich sonst die Carboxylgruppen abspalten. Der Ester wurde in überschüssiger, alkoholischer Natronlauge mehrere Tage stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser fiel nach dieser Zeit noch etwa ein Fünftel des angewendeten Esters unverändert aus.

Beim Ansäuern der abfiltrierten wäßrigen Lösung scheidet sich die α, α' -Bis-diphenylen-adipinsäure meist schwach rosa gefärbt ab. Beim Trocknen bei 120° wird sie farblos.

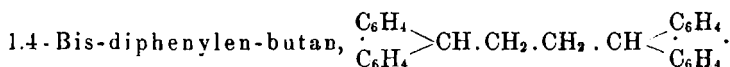
Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser krystallisiert sie als farbloses, mikrokristallinisches Pulver, das nicht ganz scharf bei ungefähr 260° unter Gasentwicklung schmilzt. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sie sich ähnlich wie der Ester. In Alkohol, Äther und Eisessig ist sie ziemlich leicht, in Benzol und noch mehr in Petroläther schwer löslich. In siedendem Wasser löst sie sich fast gar nicht.

0.1933 g Sbst.: 0.5711 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 80.7, H 4.9.

Gef. » 80.6, » 5.2.

Eine Anhydrierung der Säure mit Acetylchlorid gelang nicht.



Wenn man den α, α' -Bis-diphenylen-adipinsäureester in der Hitze mit Natronlauge verseift, so spaltet sich gleichzeitig kohlensaures Natrium ab.

Der Ester wurde mit dem Acht- bis Zehnfachen der berechneten Menge starker, alkoholischer Natronlauge 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten von dem weißen Niederschlag abfiltriert. Das alkoholische Filtrat wurde noch zweimal in derselben Weise unter Zugabe frischen Natriumhydroxyds behandelt. Die ausgeschiedenen Niederschläge enthielten Natriumcarbonat und entwickelten mit verdünnter Schwefelsäure lebhaft Kohlendioxydgas.

Der feste Rückstand ist das 1,4-Bis-diphenylen-butan. Aus wenig Benzol unter Zusatz von Petroläther krystallisiert der Kohlenwasserstoff in farblosen, kleinen, flachen Nadeln. In Alkohol, Äther, Petroläther ist er schwer, in Benzol leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure tritt bis 150° keine Färbung auf.

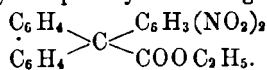
0.2054 g Sbst.: 0.7096 g CO₂, 0.1115 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.6537 g CO₂, 0.1042 g H₂O.

C₂₈H₂₂. Ber. C 93.9, H 6.1.
Gef. » 94.2, 93.8, » 6.1, 6.1.

0.4318 g Sbst. in 20 g Naphthalin erniedrigten den Erstarrungspunkt um 0.405 bzw. 0.410°.

Mol.-Gew. Ber. 358. Gef. 367, 363.

2,4-Dinitrophenyl-diphenylen-essigsäure-äthylester,



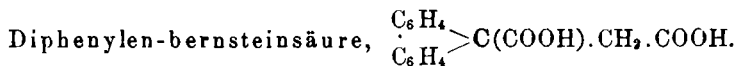
Jodbenzol wirkt auf den Kalium-Diphenylen-essigester selbst bei 150—180° nicht ein. Dagegen reagierte das 1-Brom-2,4-dinitrobenzol, als es in das wie sonst dargestellte Reaktionsgemisch in feingepulvertem Zustande eingetragen wurde, energisch. Die dunkle Masse wurde mit Äther verdünnt und die Lösung von dem ausgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert. Sie hinterließ beim Verdunsten eine halbfeste Masse von der Konsistenz der Schmierseife, die aber beim Durcharbeiten mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den 2,4-Dinitrophenyl-diphenylen-essigester (Dinitrophenyl-fluoren-carbonsäureester) in gelblichen Krystallblättchen die nach vorherigem Sintern bei 130—131° schmelzen. An reiner Verbindung waren 60% der theoretischen Menge erhalten worden.

0.2054 g Sbst.: 0.4945 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 12.6 ccm N (16.5°, 737 mm).

C₂₂H₁₆O₆N₂. Ber. C 65.3, H 4.0, N 6.9.
Gef. » 65.7, » 4.1, » 7.0.

In Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löst sich die Substanz ziemlich leicht, in Petroläther schwer. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht bei ungefähr 200° eine rotbraune Färbung. Die alkoholische

Lösung wird auf Zusatz von Alkali in der Kälte langsam, in gelinder Wärme rasch schön dunkelblau, jedoch nur für einige Zeit, indem bald ein schmutziges Grün eine weitere Veränderung anzeigt. Solange die Lösung blau ist, kann durch Ansäuern der Ester unverändert wieder gewonnen werden. Eine Verseifung mit kochendem Alkali oder verdünnten Säuren konnte nicht durchgeführt werden. Entweder wurde der Ester unverändert zurückgewonnen oder weitgehend zerstört.



Auf das Reaktionsgemisch aus der alkoholisch-ätherischen Kalium-äthylat-Lösung und Diphenylen-essigester wirkt Chlor-essigester lebhaft ein. Nach mehrstündigem Erwärmen in einem mäßig warmen Wasserbad wurde Äther hinzugegeben und die Lösung von ausgeschiedenem Kaliumchlorid abfiltriert. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Diphenylen-bernsteinsäure-äthylester in nahezu theoretischer Ausbeute.

Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisiert er in derben, farblosen Krystallen, die Rhomboedern ähnlich sehen und bei langsamer Ausbildung sehr groß werden können. In Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig ist die Substanz leicht, in Petroläther ziemlich leicht löslich. Schmp. 73–75°.

0.1983 g Sbst.: 0.5382 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.1, H 6.2.

Gef. » 74.0, » 6.2.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen vorübergehend leicht violettrosa, um bei 200° schmutzig dunkelgrün zu werden.

Die Verseifung des Esters führt man in folgender Weise am besten aus. Natrium wird in Alkohol gelöst und mit der einem Molekül entsprechenden Menge Wasser versetzt. In der Kälte fügt man die berechnete Menge Ester, in der 2¹/₂-fachen Menge Alkohol gelöst, hinzu und stellt das Reaktionsgefäß einen Augenblick in warmes Wasser, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann läßt man einige Tage stehen, bis die langsam erfolgende Ausscheidung des Natriumsalzes beendet ist. Nun erwärmt man noch eine halbe Stunde und filtriert. Das Salz löst sich in Wasser, eine etwa auftretende Trübung wird mit Äther entfernt und die Diphenylen-bernsteinsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die Fällung, die manchmal ölig oder schmierig ist, krystallisiert bald. Aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol erhält man die Säure in Form sehr kleiner, konzentrisch gruppierter Nadelchen, die bei 195–196° unter Gasentwicklung schmelzen.

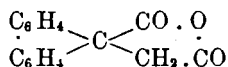
0.1960 g Sbst.: 0.5160 g CO₂, 0.0815 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.6, H 4.5.

Gef. » 71.8, » 4.7

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Säure dieselben Farb-Erscheinungen wie der Ester.

Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt spaltet sie Wasser ab und geht in das Diphenylen-bernsteinsäure-anhydrid



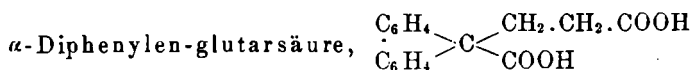
über. Am bequemsten bereitet man dieses durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid. Engt man die entstandene Lösung ein, bis sie etwa 20-prozentig ist, so krystallisiert das Anhydrid beim Erkalten in mehrere zentimeterlangen Tafeln aus. Beim völligen Verdampfen bleibt eine farblose Krystallmasse zurück, die aus wenig Benzol auf Zusatz von Petroläther in schimmernden Blättchen krystallisiert, die bei 158—159° schmelzen und unter 16 mm Druck bei ca. 255° destillieren.

0.2088 g Sbst.: 0.5749 g CO₂, 0.0750 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 76.8, H 4.0.

Gef. » 76.9, » 4.1.

Dieses Anhydrid ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser geht es langsam in die Säure über.



Die Einwirkung von β -Jod-propionsäureester auf Natrium- oder Kalium-Diphenylen-essigester verläuft ziemlich heftig. Das Reaktionsprodukt scheidet, namentlich nach dem Verdünnen mit Äther, Natrium- bzw. Kaliumjodid ab und hinterläßt beim Verdunsten den α -Diphenylen-glutarsäure-äthylester als braunes Öl, das durch Destillation nicht völlig gereinigt werden konnte. Es wurde mit alkoholischer Natronlauge zuerst in der Kälte stehen gelassen und nach einem Tage auf dem Wasserbad zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das Natriumsalz aus, dessen wäßrige Lösung angesäuert und ausgeäthert wurde. Die α -Diphenylen-glutarsäure wird aus der Ätherlösung als bräunliches Öl erhalten, das beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt. Die Masse wird in wenig Äther gelöst und mit Petroläther versetzt, worauf kleine porzellan-weiße Prismen auskrystallisieren, die bei 195—196° ohne Gasentwicklung schmelzen. Sie sind in Eisessig, Alkohol und Äther leicht, in Benzol weniger, in Petroläther schwer löslich. In heißem Wasser löst sich die Säure mit saurer Reaktion sehr schwer und krystallisiert beim Abkühlen in feinen, langen Nadeln.

0.2124 g Sbst.: 0.5604 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.1999 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.3, H 4.9.
Gef. » 72.0, 72.0, » 5.0, 5.0.

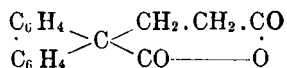
Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen auf 200° purpurviolett, aber ohne lebhafte Nuance.

Der α -Diphenylen-glutarsäure-äthylester, aus der reinen Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt, ist ein farbloses zähflüssiges Öl, das unter 14 mm Druck bei 235—240° siedet.

0.2175 g Sbst.: 0.5917 g CO₂, 0.1243 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₄. Ber. C 74.6, H 6.5.
Gef. » 74.2, » 6.4.

Das α -Diphenylen-glutarsäure-anhydrid

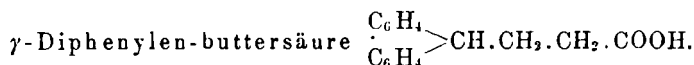


wird aus der Säure durch Kochen mit Acetylchlorid leicht und in theoretischer Menge erhalten. Nach dem fast vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels (Essigsäure und Acetylchlorid) krystallisiert der Rückstand. In wenig Benzol gelöst und durch Petroläther-Zusatz zur Abscheidung gebracht, zeigt die Substanz die Form kleiner, farbloser, tafelfartiger Prismen, die bei 175—176° schmelzen.

0.2047 g Sbst.: 0.5781 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₃. Ber. C 77.3, H 4.5.
Gef. » 77.0, » 4.6.

In Eisessig und Benzol löst sich das Anhydrid leicht, schwerer in Alkohol, noch weniger in Äther und nicht in Petroläther. Kochendes Wasser nimmt saure Reaktion an, führt also eine Spur des Anhydrids in die Säure über.



Beim Erhitzen verhält sich die α -Diphenylen-glutarsäure anders als die oben beschriebene α -Diphenylen-bernsteinsäure. Diese spaltet schon unter 100° Wasser ab und gibt das Anhydrid, jene entwickelt bei etwa 260° Kohlendioxyd und liefert in nahezu theoretischer Menge die γ -Diphenylen-buttersäure. Die gelblich gefärbte Schmelze wurde in wenig Benzol gelöst und mit dem drei- bis vierfachen Volumen Petroläther versetzt. Auch aus Alkohol krystallisiert die Säure auf Zusatz von Wasser. Sie bildet kleine aber gut ausgebildete, fast farblose Krystallkörner von würfelähnlichem Habitus, die bei 148—149° schmelzen.

0.2086 g Stbst.: 0.6172 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.7, » 6.0.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig leicht, in Petroläther und in Wasser sehr schwer löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, gibt sie gegen 200° eine tiefbraune Lösung.

Der γ -Diphenylen-buttersäure-äthylester ist aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff als gelbliches, schwach bläulich-grün fluorescierendes Öl erhalten worden. Ob diese Farbenerscheinungen der absolut reinen Substanz eigen sind, muß dahingestellt bleiben. Der Siedepunkt liegt unter 17 mm Druck bei 224—226°.

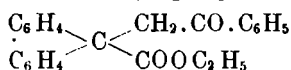
0.2074 g Stbst.: 0.6147 g CO₂, 0.1248 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 81.2, H 6.7.

Gef. » 80.8, » 6.7.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, verhält sich der Ester ebenso wie die Säure.

[Phenylketon-methyl]-diphenylen-essigsäure-äthylester
(Acetophenon-diphenylen-essigsäure-äthylester,
 α -Diphenylen- β -benzoyl-propionsäure-äthylester)



ω -Brom-acetophenon reagiert lebhaft mit dem Reaktionsgemisch aus Diphenylen-essigester und Kalium bzw. Natrium in ätherisch-alkoholischer Lösung. Durch Erwärmen auf etwa 80° im Wasserstoffstrom wurde die Reaktion zu Ende geführt und der größte Teil des Lösungsmittels verdunstet. Aus dem festen Rückstand wurde das Kaliumbromid mit Wasser ausgewaschen, und der rohe Keton-diphenylen-essigester aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet kleine an beiden Enden zugespitzte flache Prismen vom Schmp. 123—124°. In den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther ist er leicht löslich. Die Ausbeute übersteigt 90% der theoretischen Menge.

0.2000 g Stbst.: 0.5956 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.9, H 5.6.

Gef. » 81.2, » 5.5.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur intensiv gelb. Gegen 200° tritt eine dunkle grünlich-braune Farbe auf.

[β -Diphenylen-äthyl]-phenyl-keton, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Der Acetophenon-diphenylen-essigester wurde mit einer alkoholischen Natronlauge, die aus Natrium und Alkohol unter Zusatz der nötigen Menge Wasser bereitet war und 2 Atome Natrium auf 1 Molekül des Esters enthielt, 12 Stunden stehen gelassen und ebenso lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser geht Natriumcarbonat in Lösung, während das Keton ausfällt. Die Verseifung ist demnach unter Abspaltung der Carboxylgruppe vor sich gegangen.

Das Keton krystallisiert aus wenig Alkohol auf tropfenweisen Zusatz von Wasser allmählich in prächtig seidenglänzenden prismatischen, an den Enden gerade abgeschnittenen, farblosen Nadeln vom Schmp. 96—97°. In den organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0.1944 g Subst.: 0.6323 g CO_2 , 0.0963 g H_2O .

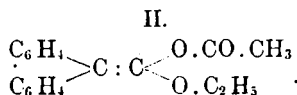
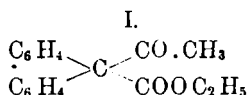
$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 88.7, H 5.6.

Gef. » 88.7, » 5.5.

Im Vakuum destilliert das Keton ohne Zersetzung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv gelber Farbe, die bei 180° in ein schönes Blaugrün umschlägt und über 200° allmählich braun wird.

Acetyl-diphenylen-essigester.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium-Diphenylen-essigester verläuft so heftig, daß das Reaktionsgefäß von außen mit Eiswasser gekühlt werden muß. Zum Schluß wird das Gemisch noch einige Zeit erwärmt. Man nimmt das Produkt mit Äther auf und filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab. Beim Abdunsten erhält man ein Öl, das unter 12 mm Druck zwischen 205—206° destilliert. Das gelbe Destillat ist noch nicht ganz rein und läßt nach langem Stehen etwas unveränderten Diphenylen-essigester auskrystallisieren. Die Acetylgruppe ist äußerst locker gebunden, so daß man bezüglich der Konstitution des Esters neben der Formel I auch Formel II als möglich gelten lassen muß.



Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt durch Zusammenstehen und darauf folgendes gelindes Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge. Dabei waren die Natriumsalze von Essigsäure und Diphenylen-essigsäure und durch Zersetzung der letzteren Fluoren entstanden.

In gleicher Weise zerfällt die Substanz beim Kochen mit 30-prozentiger, verdünnter Schwefelsäure. Phenylhydrazin wirkt auf die Benzollösung so ein, daß sich neben einem blutroten, leicht löslichen Farbstoff Acetyl-phenylhydrazin und Diphenylen-essigester bilden. Endlich zeigte sich, daß auch beim Erhitzen des Acetylproduktes mit Alkohol während zweier Tage im Rohr auf 120° eine Spaltung eingetreten war, als deren Produkte Essigester und Diphenylen-essigester festgestellt wurden.

367. Paul Horrmann: Über Derivate des α - und β -Brom-pikrotoxinins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, daß das bei der Bromierung des Pikrotoxins sich bildende Brom-pikrotoxinin¹⁾ kein einheitliches Produkt darstellt, sondern ein Gemenge von zwei Bromderivaten ist, welche von mir als α - und β -Brom-pikrotoxinin bezeichnet wurden. Gleichzeitig sprach ich die Vermutung²⁾ aus, daß dem Pikrotoxinin nicht die Formel $C_{15}H_{16}O_6$, sondern $C_{14}H_{16}O_6$ zukommt. Zu dieser Annahme wurde ich veranlaßt durch eine Anzahl Elementaranalysen des Pikrotoxinins und seiner Derivate, welche mit Kupferoxyd verbrannt immer Werte für eine Formel mit 14 Kohlenstoffatomen lieferten und deren Wasserstoffwerte ebenfalls unter der für H_{16} berechneten Zahl blieben.

Neuerdings beobachtete ich, daß die Pikrotoxinin-Derivate leicht dazu neigen, auch im Sauerstoffstrom unvollständig zu verbrennen, was sich durch das nach der Methode von Dennstedt vorgelegte Palladiumchlorür durch dessen Reduktion erkennen läßt.

Die Zersetzung der Körper bei der Verbrennung geht erst bei relativ hoher Temperatur und dann sehr lebhaft vor sich, so daß leicht die Zersetzungsprodukte über den Platinstern unvollkommen verbrannt hinweggehen.

Ich vermute, daß das auch der Fall gewesen ist bei den früher von mir nach Liebig ausgeführten Verbrennungen.

In solchen Fällen sind die gefundenen Zahlen gegen die theoretischen sowohl an Kohlenstoff wie an Wasserstoff zu gering, was bei den seinerzeit von mir angegebenen auch zutrifft.

¹⁾ Paul Horrmann, B. 45, 2090 [1912].

²⁾ Paul Horrmann, B. 45, 2091 [1912].