

Lösung, und bei Sättigung mit Ammoniak erhält man ein Gemisch eines blauen und eines weißen Niederschlages, von denen sich der letztere löst, wenn die Lösung durch Stehenlassen an der Luft Ammoniak verliert. Die zurückbleibenden blauen Kryställchen zeigen unter dem Mikroskop quadratischen Umriß. Sie sind zweifellos eine Aquo-ammin-Verbindung, wie z. B. oben beim Molybdat beschrieben. Entwässert man sie bei 100° im Ammoniakstrom und sättigt sie dann bei Zimmertemperatur mit Ammoniak, so nehmen sie die charakteristische violette Farbe an, aus der allein schon auf das Vorliegen eines Hexammins geschlossen werden kann. Ihre Dissoziationstemperatur liegt bei 168°, dabei geben sie, wie das Wolframat, einen grünen Rückstand.

0.1624 g Sbst.: 0.1656 g Ni-Dimethyl-glyoxim.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4$. Ber. Ni 19.4. Gef. Ni 20.7.

Das Nickelhexammin-sulfat wurde bereits früher¹⁾ beschrieben.
Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

119. Wilhelm Wislicenus und Herbert Weittemeyer: Über die Reduktion des Fluoren-oxalesters.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

Eine Bemerkung von Adolf Sieglitz²⁾ veranlaßt uns, kurze Mitteilung über die Reduktion des Fluoren-oxalesters zu machen, da über diese Verbindung eine Untersuchung im Gange ist. Dieses Kondensationsprodukt aus Fluoren und Oxalester wird am besten nach den Angaben von W. Wislicenus und Möcker³⁾ mit Hilfe einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Kaliumäthylat dargestellt, wobei man es in einer Ausbeute von 90 % der berechneten Menge erhalten kann.

25 g davon wurden in 100 ccm Äther gelöst und in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Kolben mit Aluminium-Amalgam unter zeitweiliger Zugabe von Wasser erwärmt. Nach längerer Zeit (bis zu 12 Stdn.) war die gelbe Flüssigkeit farblos geworden. Sie wurde filtriert, getrocknet und hinterließ beim Verdunsten den

Fluoren-oxy-essigester, $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOC}_2\text{H}_5$,
als fast farbloses Öl, das beim Erkalten rasch erstarrte. Aus Benzol

¹⁾ Ph. Ch. 81, 204 [1913].

²⁾ B. 53, 2242 Fußnote [1920].

³⁾ B. 46, 2785 [1913]; vgl. auch A. 422, 223 [1921].

krystallisiert die Substanz in farblosen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 84°. Besonders leicht löslich ist der Ester in Äther, etwas weniger, doch immer noch leicht, in Alkohol.

0.1268 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.1, H 6.0.

Gef. » 76.3, 76.2, » 6.3, 6.1.

Die Ausbeute (nach dem Umkrystallisieren etwa 15.0 g) war etwas beeinträchtigt dadurch, daß in den Schlamm der Reaktionsmasse eine unlösliche Aluminiumverbindung des unveränderten Fluoren-oxalesters übergegangen war. Durch Zersetzen mit Säure und Ausäthern konnte dieser wieder gewonnen werden.

Diphenylen-acrylsäure (Dibenzofulven-carbonsäure),
(C₆H₅)₂C : CH.CO₂H.

1.3 g Fluoren-oxy essigsäure-äthylester wurden mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge 1 Stde. gekocht. Dabei schied sich eine kleine Menge eines fast farblosen Natriumsalzes flockig aus. Beim Ansäuern liefert es eine in farblosen Kryställchen sich abscheidende Säure, deren wäßrige Lösung durch sehr stark verdünntes Eisenchlorid gelb gefärbt wird. Diese für Oxy Säuren charakteristische Reaktion läßt darauf schließen, daß hier die freie Fluoren-oxy-essigsäure vorliegt. Ihre Menge war aber gering; das Hauptprodukt der Verseifung befand sich in der alkoholischen Lösung. Diese wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure versetzt. Es fiel nun die Diphenylen-acrylsäure in gelben Flocken aus. Sie ist in Wasser fast unlöslich, in warmem Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform oder Eisessig löst sie sich leichter. Beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther wird sie in feinen gelben Nadelchen erhalten, die bei 222—223° unter Vertiefung der Farbe schmelzen und in Sodalösung sich unter weitgehender Entfärbung lösen.

0.2235 g Sbst.: 0.6607 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₂. Ber. C 81.0, H 4.5.

Gef. » 80.7, » 4.6.