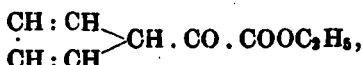


125. Wilhelm Wislicenus: Ueber Fluoren- und Inden-Oxalester.

(Eingegangen am 15. März.)

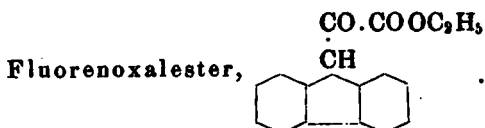
Im letzten Hefte dieser Berichte theilt J. Thiele¹⁾ Versuche über »Ketonreactionen« bei dem Cyclopentadien mit. So hat er es unter Anderem unternommen, diesen Körper mit Oxalester zu condensiren. Wenn auch bis jetzt stimmende Analysenzahlen nicht zu erhalten waren, so ist doch nicht daran zu zweifeln, dass er den Cyclopentadienoxalester,



bezw. seine Natriumverbindung dargestellt hat. Von den gleichen Gesichtspunkten, der Reactionsfähigkeit einer Methylengruppe zwischen zwei Aethylendoppelbindungen²⁾,



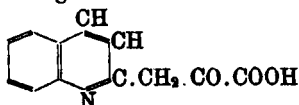
ausgehend habe ich den Fluoren- und Inden-Oxalester dargestellt und möchte über diese Synthesen berichten, um mir das Recht der weiteren Bearbeitung zu wahren.



3.4 g Natriumäthylat wurden in Benzol unter Zugabe von 7.3 g Oxalester gelöst und eine Benzollösung³⁾ von 8.4 g technischem Fluoren (Präparat von E. Merck, Schmp. 109—110°)⁴⁾ zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die gelbe Lösung zu einem Krystallbrei, indem sich das gelbe Natriumsalz des Fluorenoxalesters ausscheidet. Da es an feuchter Luft rasch verschmiert, wird am besten die ganze Reactionsmasse mit Wasser, welches dabei alkalische

¹⁾ Diese Berichte 33, 666.

²⁾ Es genügt unter Umständen auch eine einzige Doppelbindung, um benachbarte Gruppen reactionsfähig zu machen, wie z. B. aus der Synthese der Chinaldinoxalsäure hervorgeht:



(Diese Berichte 30, 1479.)

³⁾ Auch in ätherischer Lösung verläuft die Synthese sehr gut.

⁴⁾ Schmelzpunkt des reinen Fluorens 114—115°.

Reaction annimmt, versetzt und die sich absondernde Benzolschicht mehrmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die wässrig-alkalischen Lösungen geben beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen öligen Niederschlag. Derselbe wird in Aether gelöst. Nach dem Abduunsten desselben hinterbleibt ein sehr dickflüssiges, gelbes Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Es ist dies der Fluorenoxalester, dessen Menge etwa der des angewandten technischen Fluorens gleichkommt. Zur Reinigung wurde der Körper in etwas mehr als der Hälfte warmen Benzols gelöst, die Lösung filtrirt und warm mit dem 2—4-fachen Volum Petroläther (Sdp. 40—60°) versetzt. Er krystallisirt dann in Form glänzender, intensiv gelb gefärbter Nadelchen, die den Schmp. 74—76° zeigen.

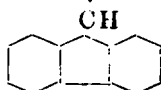
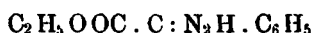
0.1172 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.66, H 5.31.

Gef. » 76.48, » 5.44.

Der Fluorenoxalester ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur von Petroläther wird er auch in der Wärme in geringerer Menge gelöst. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Die Färbung verschwindet jedoch rasch. Die Kupferverbindung erhält man als eine gelbbraune, die Nickelverbindung als eine zeisiggrüne, amorphe Fällung, wenn man die alkoholischen Lösungen des Esters und der betreffenden Metallacetate mischt. Die Quecksilberverbindung dagegen ist krystallinisch, ihre Zusammensetzung dagegen noch nicht festgestellt.

Phenylhydrazon des Fluorenoxalesters,



Wenn man molekulare Mengen Fluorenoxalester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung zusammenbringt, entsteht sofort ein Niederschlag, welcher bei etwa 125° schmilzt und sich bei etwa 140° unter Blasenentwicklung (Wasserabspaltung?) zersetzt. Er ist wohl ein Additionsproduct, das man am einfachsten direct durch Umkrystallisiren aus Eisessig in das Phenylhydrazon verwandelt. Dieses bildet gelbe Kryställchen vom Schmp. 150—151°.

0.1478 g Sbst.: 0.4159 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 756 mm).

C₃₃H₂₀N₂O₂. Ber. C 77.48, H 5.66, N 7.88.

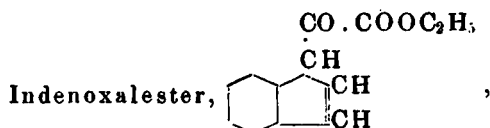
Gef. » 76.76, » 5.69, » 7.96.

Die Lösung des Phenylhydrazons in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid erst roth, bei weiterem Zusatz violet, durch Kaliumbichromatpulver roth, violet und schliesslich grün gefärbt.

Verseifung des Fluorenoxalsäureesters.

Der Fluorenoxalester zerfließt, auf ca. 15-procentige Natronlauge geworfen, zu gelben Oeltröpfchen, die sich dann mit gelber Farbe lösen. Beim Erwärmen tritt Verseifung ein und durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man einen gelben Niederschlag. Aus Eisessig krystallisirt er in gelben, glänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei $159 - 160^{\circ}$, wenn man die Temperatur langsam steigen lässt. Taucht man jedoch eine Probe in ein auf $145 - 150^{\circ}$ vorgewärmtes Bad, so erfolgt das Schmelzen sofort. Lässt man dann abkühlen, so erstarrt die Masse unter 130° wieder und schmilzt nun erst bei $160 - 162^{\circ}$. Ueber 180° tritt Gasabspaltung ein. Eine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig dunkelbraune Färbung. Dies ist wahrscheinlich die Fluorenoxalsäure.

Ganz ähnlich und auf analoge Weise darstellbar wie der Fluorenoxalester ist der



welcher aus der wässrigen Lösung seiner Alkaliverbindung durch Säuren direct als krystallinischer, gelber Niederschlag vom Schmelzpunkt ca. 80° ausfällt. Die alkoholische Lösung giebt eine rothe Eisenreaction; die Färbung ist etwas beständiger als beim Fluorenoxalester. Die Reinigung dieses Körpers ist noch nicht vollständig gelungen, da er schwieriger krystallisirt.

Hrn. Dr. Osswald, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

Bemerkt sei noch, dass die von Thiele erwähnte Nitrirung durch Aethylnitrat auch im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen ist. Hr. Endres hat aus Phenylessigester, Natriumäthylat und Aethylnitrat den Phenylnitrophenylessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, als nicht destillirbares Oel erhalten, welches die Isomerieerscheinungen des Phenylnitromethans zeigt.

Würzburg, im März 1900.