

234. A. Sieglitz und J. Schatzkes:
Zur Kenntnis des 2.7-Dichlor-fluorens. (Studien in der Fluoren-
Reihe, 5. Mitteilung.)

(Eingegangen am 25. Juni 1921.)

In einer früheren Untersuchung¹⁾ war aus der Tatsache, daß die Kondensationsfähigkeit des Fluorens von der des 2.7-Dibrom-fluorens bei weitem übertroffen wird, der Schluß gezogen worden, daß die Methylengruppe des Dibrom-fluorens bedeutend stärker sauer ist als die des Fluorens selbst. Somit wird der aromatische Charakter der beiden Benzolkerne, welcher schon durch den Übergang vom kondensationsunfähigen²⁾ Diphenyl-methan zum Fluoren eine wesentliche Schwächung erfährt³⁾, bei der durch Substitution erfolgenden Auflockerung abermals weitergehend gemindert. Um diese Ergebnisse durch eine breitere Grundlage zu stützen, war es notwendig, andere Fluoren Derivate im angedeuteten Sinn zu prüfen.

Wir wählten dazu das Dichlor-fluoren von Hodgkinson und Matthews⁴⁾. Die Stellung der Chloratome war unbekannt, und wenn auch die Annahme einer Substitution in 2.7-Stellung aus dem Grund wahrscheinlich schien, weil die Substituenten beim Bromieren⁵⁾, Nitrieren⁶⁾, und Sulfieren⁷⁾ des Fluorens stets in 2.7-Stellung treten, so widersprach dem doch die Angabe von Hodgkinson, daß das durch Oxydation erhaltene Dichlor-fluorenon einen tieferen Schmp. (158°) aufwies, als das von Julius Schmidt aus 2.7-Dinitro-fluorenon dargestellte 2.7-Dichlor-fluorenon (188°)⁸⁾. Das Hodgkinsonsche Keton erwies sich jedoch als durch Ausgangsmaterial verunreinigt, und bei Anwendung eines Überschusses des Oxydationsmittels⁹⁾ gelangte man glatt zu einem Keton, welches nahezu den von Schmidt angegebenen Schmelzpunkt besitzt (182–183°). Die Phenyl-hydrzone beider Ketone sind identisch; ebenso läßt sich das Schmidtsche Keton zu dem bei 128° schmelzenden Dichlor-fluoren von Hodgkinson und Matthews reduzieren. Beide Dichlor-fluorene vereinigten sich mit *p*-Chlor-benzaldehyd zu dem nämlichen Fulven, dem *p*-Chlorbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren (II.),

¹⁾ B. 53, 1232 [1920]. ²⁾ A. 336, 338 [1904].

³⁾ Über die im Einklang damit befindlichen Ergebnisse der optischen Untersuchung vergl. v. Auwers A. 422, 429 [1921].

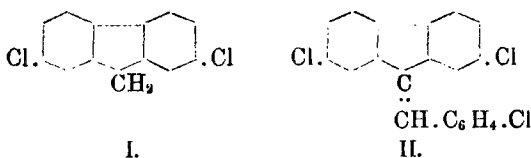
⁴⁾ B. 16, 1103 [1883]; Gräbe, A. 290, 245 [1896].

⁵⁾ B. 38, 3753, 3764 [1905]. ⁶⁾ A. 203, 99 [1880].

⁷⁾ A. 390, 217 [1912]. ⁸⁾ A. 387, 161 [1912]; M. 16, 810 [1895].

⁹⁾ Entsprechende Verhältnisse liegen beim Dibrom-fluoren vor; vergl. Goldschmidt und Schranzhofer, M. 16, 813 [1895].

welches in Krystallform und Farbe dem *p*-Chlorbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren¹⁾ zum Verwechseln gleicht. Demnach ist das Dichlor-fluoren von Hodgkinson und Matthews als 2.7-Derivat (I) anzusprechen.



Das 2.7-Dichlor-fluoren (I.) verhält sich dem 2.7-Dibrom-fluoren vollkommen gleich in der Leichtigkeit, sich mit Aldehyden und Oxalester zu Fulvenen zu vereinigen, welche den aus 2.7-Dibrom-fluoren hervorgegangenen ganz und gar an die Seite zu stellen sind. Ebenso gleichen sich die aus beiden Reihen durch Reduktion erhältlichen Abkömmlinge des Benzyl-9-dichlor- (bzw. dibrom²⁾)-2.7-fluorens.

Die in den Fluorenkern eintretenden Chloratome stärken also den sauren Charakter der Methylengruppe in gleicher Weise, wie dies früher für den Eintritt der Bromatome beschrieben wurde³⁾.

Wir haben dann weiterhin 2-Nitro-fluoren in die Untersuchung einbezogen. Es kondensiert sich ebenfalls bedeutend leichter als Fluoren; die entstehenden Nitro-dibenzo-fulvene stehen jedoch an Krystallisationsfähigkeit weit hinter den übrigen Fulvenen zurück.

Versuche.

2.7-Dichlor-fluoren (I.)

wurde nach den Angaben von Hodgkinson und Matthews⁴⁾ dargestellt. Große, flache Tafeln oder feine Nadelchen. Schmp. 128°. Denselben Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt zeigte das bei der Reduktion des Schmidtschen 2.7-Dichlor-fluorenon⁵⁾ (bewirkt durch 7-stündiges Erhitzen mit 50-proz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 115–120°) erhaltene Produkt.

¹⁾ B. 53, 1239 [1920].

²⁾ B. 53, 2247 [1920]. ³⁾ B. 53, 1234 [1920].

⁴⁾ Soc. 43, 170 [1883].

⁵⁾ A. 387, 161 [1912]. In der daselbst beschriebenen Weise stellten wir aus 2-Nitro-fluorenon durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (6 Stdn., 140°) 2.9.9-Trichlor-fluoren dar. Es wurde zunächst aus Eisessig, dann aus Methylalkohol, dann noch 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Lange, glänzende, fast farblose Stäbchen. Schmp. 113°.

0.0384 g Sbst.: 0.0610 g AgCl.

C₁₃H₇Cl₃ (269.51). Ber. Cl 39.47. Gef. Cl 39.30.

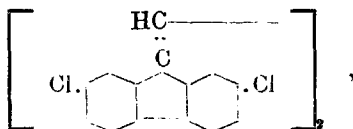
Beim Kochen mit Wasser entsteht 2-Chlor-fluorenon. Durch Sublimation gereinigt. Gelbe Nadelchen. Schmp. 109–110°.

2.7-Dichlor-fluoren.

Das nach Hodgkinson und Matthews erhaltene Dichlor-fluoren (I.) ergab bei der Oxydation mit der berechneten Menge Natriumbichromat ein bei 158—164° schmelzendes Keton, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 168° schmolz. Durch Oxydation mit dem 8-fachen Überschuß an Chromat in viel Eisessig entstand ein bei 174° schmelzendes Produkt, welches umkrystallisiert den Schmp. 182—183° zeigte. Mit dem 2.7-Dichlor-fluoren von Schmidt, Schmp. 189°, zeigten diese Produkte keine Schmelzpunkts-Depression. Die Phenyl-hydrazone beider Ketone schmolzen bei 186—187°¹⁾ (Misch-Schmelzpunkt).

Fulvene des 2.7-Dichlor-fluorens.

Zur Darstellung der Kondensationsprodukte²⁾ wurde zur siedend-heißen Lösung von 1 g Dichlor-fluoren und der berechneten Aldehydmenge in 70 ccm absol. Alkohol etwa 1—2 ccm (falls Nitro-aldehyde, Furfuröl und Zimtaldehyd zur Anwendung kamen, nur wenige Tropfen) frisch bereitete Äthylatlösung hinzugefügt. Als Nebenprodukt entsteht stets

2'.2''.7'.7''-Tetrachlor-1.4-dibiphenylen-butadien-(1.3),

welches man, wie das Bromderivat³⁾, als solches darstellen kann. Nach dem Auskochen mit Eisessig aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt es noch nicht bei 300°. Kleine, zinnoberrote Nadelchen.

0.0496 g Sbst.: 0.0583 g AgCl.

$C_{28}H_{14}Cl_4$ (492.09). Ber. Cl 28.82. Gef. Cl 29.08.

Benzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Eisessig. Schwach gelbe, verfilzte, lange Stäbchen. Schmp. 94°.

0.1481 g Sbst.: 0.4036 g CO_2 , 0.0478 g H_2O . — 0.2660 g Sbst.: 0.2578 g AgCl.

$C_{20}H_{12}Cl_2$ (323.12). Ber. C 74.30, H 3.75, Cl 21.95.

Gef. » 74.35, » 3.61, » 22.12.

0.1192 g Sbst.: 0.0768 g AgCl.

$C_{13}H_7OCl$ (214.59). Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.73.

Höchstwahrscheinlich ist es identisch mit dem von Goldschmidt und Schranzhofer (M. 16, 809 [1895]) beim Chlorieren von Fluoren erhaltenen Monochlor-fluoren vom Schmp. 115°.

¹⁾ A. 387, 162 [1912]. ²⁾ Vergl. B. 53, 1237 [1920].

³⁾ B. 53, 1237, 2249 [1920]; vergl. Stahrfoß, C. 1921, I 837.

o-Methylbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Eisessig. Leuchtend gelbe Stäbchen. Schmp. 142—143°.

0.2274 g Sbst.: 0.1950 g AgCl.

$C_{21}H_{14}Cl_2$ (337.14). Ber. Cl 21.03. Gef. Cl 21.21.

m-Methylbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

Aus Alkohol, dann aus Eisessig. Hellgelbe, kleine Stäbchen. Schmp. 96—97°.

0.1294 g Sbst.: 0.1112 g AgCl.

$C_{21}H_{14}Cl_2$ (337.14). Ber. Cl 21.03. Gef. Cl 21.26.

p-Methylbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Eisessig. Feine, hellzitronengelbe, lange Nadelchen. Schmp. 148°.

0.1612 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.0608 g H_2O .

$C_{21}H_{14}Cl_2$ (337.14). Ber. C 74.78, H 4.19.

Gef. » 74.46, » 4.22.

p-Isopropylbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Alkohol. Feine, verfilzte, blaßgelbe Stäbchen. Schmp. 94—95°.

0.1426 g Sbst.: 0.1107 g AgCl.

$C_{23}H_{18}Cl_2$ (365.18). Ber. Cl 19.42. Gef. Cl 19.20.

2.2' 7.7'-Tetrachlor-isophthalal-di-9.9'-fluoren.

2-mal aus Benzol. Winzige, hellgelbe, verfilzte Nadelchen. Schmp. 253—254°.

0.1426 g Sbst.: 0.1460 g AgCl.

$C_{34}H_{18}Cl_4$ (568.15). Ber. Cl 24.97. Gef. Cl 25.33.

p-Aldehydobenzal-9-dichlor 2.7-fluoren

wurde bei Anwendung von 1 Mol. Terephthalaldehyd auf 1 Mol. Dichlor-fluoren erhalten¹⁾.

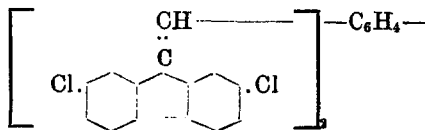
3-mal aus Eisessig. Feine, tiefgelbe Nadeln. Schmp. 204—205°.

0.0942 g Sbst.: 0.0778 g AgCl.

$C_{21}H_{12}OCl_2$ (351.13). Ber. Cl 20.20. Gef. Cl 20.43.

Der beim Umkrystallisieren bleibende Rückstand ist

2.2'.7.7'-Tetrachlor-terephthalal-di-9.9'-fluoren,



2-mal aus Toluol. Eigelbe, kleine Nadelchen, die sich beim Erhitzen orangegelb färben und bei 285° nicht geschmolzen sind. Ent-

¹⁾ B. 53, 1235 Fußnote 2, 1238 [1920].

steht in überwiegender Menge bei Anwendung von 1 Mol. Aldehyd auf 2 Mole Dichlor-fluoren.

0.1121 g Sbst.: 0.1127 g AgCl.

$C_{24}H_{18}Cl_4$ (568.15). Ber. Cl 24.97. Gef. Cl 24.87.

o-Chlorbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

Feine, blaßorangefelbe Nadelchen. 2-mal aus Eisessig. Schmp. 159—160°.

0.1300 g Sbst.: 0.1542 g AgCl.

$C_{20}H_{11}Cl_3$ (357.57). Ber. Cl 29.75. Gef. Cl 29.34.

m-Chlorbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

3-mal aus Eisessig. Winzige, gelbe Nadelchen. Schmp. 134—135°.

0.1316 g Sbst.: 0.1597 g AgCl.

$C_{20}H_{11}Cl_3$ (357.57). Ber. Cl 29.75. Gef. Cl 30.02.

p-Chlorbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren (II.).

Verfilzte, zitronengelbe Nadeln. 2-mal aus Eisessig. Schmp. 204—205°.

0.0558 g Sbst.: 0.0666 g AgCl.

$C_{20}H_{11}Cl_3$ (357.57). Ber. Cl 29.75. Gef. Cl 29.53.

2.6'-Dichlorbenzal-9-dichlor-2.7-fluoren¹⁾.

Aus Benzol kanariengelbe, unregelmäßige Blättchen. Schmp. 212—213°.

0.1214 g Sbst.: 0.1778 g AgCl.

$C_{20}H_{10}Cl_4$ (392.02). Ber. Cl 36.18. Gef. Cl 36.23

m-Brombenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

Mikroskopische, stark verfilzte, gelbe Nadelchen. 3-mal aus Eisessig. Schmp. 146—147°.

0.1817 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.0461 g H₂O.

$C_{20}H_{11}Cl_2Br$ (402.03). Ber. C 59.72, H 2.76.

Gef. » 60.13, » 2.83.

p-Anisal-9-dichlor-2.7-fluoren.

Lange, tiefgelbe Nadeln. 2-mal aus Eisessig. Schmp. 126—127°.

0.1892 g Sbst.: 0.1508 g AgCl.

$C_{21}H_{14}OCl_2$ (353.14). Ber. Cl 20.08. Gef. Cl 19.72.

Piperonal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Eisessig. Orangefelbe Nadelchen. Schmp. 165°.

0.2238 g Sbst.: 0.1729 g AgCl.

$C_{21}H_{13}O_2Cl_2$ (367.13). Ber. Cl 19.32. Gef. Cl 19.11.

o-Nitrobenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Eisessig. Mikroskopische, gelbe Nadelchen. Schmp. 173—174°.

0.0462 g Sbst.: 0.0352 g AgCl.

$C_{20}H_9O_2NCl_2$ (368.12). Ber. Cl 19.27. Gef. Cl 18.85.

¹⁾ 2.6-Dichlor-benzaldehyd: C. 1908, II 364.

m-Nitrobenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

2-mal aus Eisessig. Verfilzte, zitronengelbe Nadeln. Schmp. 180—181°.

0.1671 g Sbst.: 0.1818 g AgCl.

$C_{20}H_{11}O_2NCl_2$ (368.12). Ber. Cl 19.27. Gef. Cl 19.51.

p-Nitrobenzal-9-dichlor-2.7-fluoren.

Mikroskopische, stark verfilzte, gelbe Nadelchen. 2-mal aus Eisessig. Schmp. 196—197°.

0.1236 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

$C_{20}H_{11}O_2NCl_2$ (368.12). Ber. Cl 19.27. Gef. Cl 19.53.

Cinnamal-9-dichlor-2.7-fluoren.

Tieforange, verfilzte Nadeln. 3-mal aus Eisessig. Schmp. 191°.

0.1524 g Sbst.: 0.4217 g CO_2 , 0.0591 g H_2O . — 0.1777 g Sbst.: 0.1455 g AgCl.

$C_{22}H_{14}Cl_2$ (349.14). Ber. C 75.65, H 4.04, Cl 20.31.

Gef. » 75.49, » 4.34, » 20.26.

Furfural-9-dichlor-2.7-fluoren.

Grünstichig gelbe, verfilzte Nadeln. 2-mal aus Eisessig. Schmp. 190—191°.

0.0755 g Sbst.: 0.0696 g AgCl.

$C_{18}H_{10}OCl_2$ (313.09). Ber. Cl 22.65. Gef. Cl 22.80.

2.7-Dichlor-fluoren-9-[oxalsäure-äthylester]¹⁾.

2-mal aus Eisessig. Facettenförmig angeordnete, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 155—156°.

0.1012 g Sbst.: 0.2275 g CO_2 , 0.0303 g H_2O .

$C_{17}H_{12}O_4Cl_2$ (335.11). Ber. C 60.90, H 3.61.

Gef. » 61.33, » 3.35.

*Benzoylverbindung*¹⁾: Gelbe Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 156—157°.

0.1588 g Sbst.: 0.1024 g AgCl.

$C_{21}H_{16}O_4Cl_2$ (439.17). Ber. Cl 16.15. Gef. Cl 15.95.

Fulvane des 2.7-Dichlor-fluorens.

Durch Reduktion der Fulvene mit Aluminium-amalgam in feuchtem Äther erhalten²⁾.

Benzyl-9-dichlor-2.7-fluoren.

Farblose, gefiederte Blättchen, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 110—111° schmelzend.

0.1992 g Sbst.: 0.1741 g AgCl.

$C_{20}H_{14}Cl_2$ (325.13). Ber. Cl 21.81. Gef. Cl 21.62.

¹⁾ B. 53, 1241, 2243 [1920].

²⁾ Thiele und Henle, A. 347, 298 [1906].

p-Methylbenzyl-9-dichlor-2.7-fluoren.

Aus Eisessig farblose, dünne, schimmernde Blättchen. Schmp. 136—137°.

0.1414 g Sbst.: 0.1206 g AgCl.

$C_{21}H_{16}Cl_2$ (339.16). Ber. Cl 20.91. Gef. Cl 21.10.

p-Isopropylbenzyl-9-dichlor-2.7-fluoren.

Farblose, verfilzte Nadelchen aus Methylalkohol. Schmp. 115°.

0.1510 g Sbst.: 0.1189 g AgCl.

$C_{23}H_{20}Cl_2$ (367.20). Ber. Cl 19.31. Gef. Cl 19.48.

o-Chlorbenzyl-9-dichlor-2.7-fluoren.

Farblose, sternförmig angeordnete Blättchen aus Eisessig. Schmp. 116—117°.

0.1020 g Sbst.: 0.1213 g AgCl.

$C_{20}H_{13}Cl_3$ (359.58). Ber. Cl 29.58. Gef. Cl 29.42.

2',6'-Dichlorbenzyl-9-dichlor-2.7-fluoren.

Haarfeine, lange, farblose Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 129—130°.

0.0478 g Sbst.: 0.0694 g AgCl.

$C_{20}H_{12}Cl_4$ (394.04). Ber. Cl 36.00. Gef. Cl 35.92.

p-Anisyl-9-dichlor-2.7-fluoren.

Dünne, glänzende, farblose Blättchen aus Eisessig. Schmp. 137—138°.

0.1625 g Sbst.: 0.4232 g CO_2 , 0.0650 g H_2O .

$C_{21}H_{16}OCl_2$ (355.16). Ber. C 70.98, H 4.54.

Gef. » 71.05, » 4.48.

Fulvene des 2-Nitro-fluorens¹⁾.

Darstellung wie bei den Dichlor-dibenzo-fulvenen angegeben (vergl. w. o.) unter Anwendung weniger Tropfen Äthylatlösung.

p-Chlorbenzal-9 nitro-2-fluoren.

Mattgelbe, mikroskopische Nadelchen nach 4-maligem UmkrySTALLISIEREN aus Eisessig. Schmp. 246°.

0.2784 g Sbst.: 0.1223 g AgCl.

$C_{20}H_{12}O_2NCl$ (333.67). Ber. Cl 10.63. Gef. Cl 10.87.

München, Juni 1921.

¹⁾ Diels, B. 34, 1759 [1901].