

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

370. Band.

Studien in der Fluorenreihe;

von *Julius Schmidt* und *Hermann Stützel*.

[Erste Abhandlung.]

(Mittheilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart.)

(Eingelaufen am 3. September 1909.)

Theoretischer Theil.

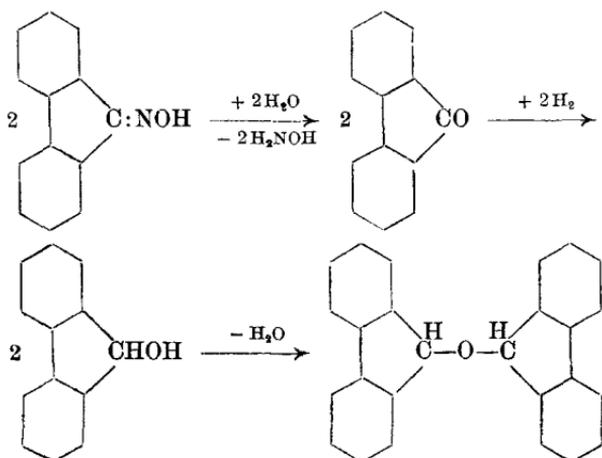
Die directe Gewinnung von Fluorenabkömmlingen aus Fluoren lässt noch viel zu wünschen übrig. Sie ist zwar schon von verschiedenen Seiten wiederholt versucht worden, doch immer mit wenig Erfolg. Angesichts dieser Thatsache erschien es wünschenswerth, das Fluorennoxim und das Aminofluoren, die beide, wie J. Schmidt und seine Mitarbeiter¹⁾ vor kurzem gefunden haben, leicht zugänglich sind, als Ausgangsmaterial für Studien in der Fluorenreihe zu wählen. Insbesondere war es verlockend, die Umwandlungen des Aminofluorens bei verschiedenen Substitutionsreactionen zu erforschen, da sich hierbei mit Rücksicht auf die Isomerie, welche wir bei diesen Verbindungen nachgewiesen haben, auch interessante theoretische Resultate erhoffen liessen.

Wir haben deshalb das Fluorennoxim und insbesondere die beiden Formen des 9-Aminofluorens einem gründlichen Studium unterzogen. Die wichtigsten hierbei erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

¹⁾ J. Schmidt und Söll, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4258 (1907); J. Schmidt und Stützel, ebenda **41**, 1243 (1908).

1.

Das Fluorenonoxim liefert bei der Reduction unter bestimmten Bedingungen, nämlich beim Erwärmen mit Zinn und conc. Salzsäure auf dem Wasserbade als Hauptreactionsproduct *Fluorenäther*. Der Verlauf dieser Reduction ist ein merkwürdiger und unerwarteter, insbesondere wenn man sich daran erinnert, dass bei der Reduction des Fluorenonoxims mit Zink und Essigsäure, wie wir nachgewiesen haben, in sehr guter Ausbeute *9-Amino-fluoren* entsteht. Hierbei geht also die Oximidogruppe, wie von vornherein anzunehmen war, glatt in die Aminogruppe über. Ganz anders spielt sich der Verlauf der Reaction beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure ab. Man wird die Entstehung des Fluorenäthers wohl so zu deuten haben, dass das Fluorenonoxim beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure und Zinn, indem zunächst nur erstere in Reaction tritt, gespalten wird in Fluorenon und Hydroxylamin, welches letzteres dann Ammoniak giebt. Das Fluorenon wird reducirt zu Fluorenalkohol (9-Oxyfluoren) und dieser letztere ist der Generator für den Fluorenäther, indem unter dem Einfluss der rauchenden Salzsäure 2 Mol. unter Wasserabspaltung zusammentreten. Der ganze Reactionsverlauf lässt sich also durch das folgende Schema veranschaulichen:



Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass sich in der Literatur an verschiedenen Stellen Angaben finden über den Uebergang des Fluorenalkohols in Fluorenäther unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel.

Der *Fluorenäther*, der in rothen Prismen krystallisirt, und bei 254—255° schmilzt, ist bisher noch nicht in reinem Zustande bekannt gewesen. Barbier schreibt über denselben:²⁾ „Bei längerem Erhitzen des Fluorenalkohols über seinen Schmelzpunkt verliert er Wasser und geht in Fluorenäther über. Dieselbe Verbindung, die harziger Natur ist und gegen 290° schmilzt, entsteht beim Erhitzen des Fluorenalkohols mit Essigsäureanhydrid auf 150—160°.“ Friedländer berichtet:³⁾ „Die Phenylglycolsäure verliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure und Wasser und man erhält ein Harz, welches zum grossen Theil aus Fluorenäther besteht.“ Man kann also angesichts dieser Mittheilungen sagen, dass der Fluorenäther bisher so gut wie unbekannt gewesen ist. *Als die auffallendste und interessanteste Eigenschaft desselben möchten wir hervorheben seine rothe Farbe.* Da das Fluoren selbst und der Fluorenalkohol farblos sind, eine chinöide Structur der Verbindung nicht angenommen werden kann, so dürfte die Thatsache, dass aus einem farblosen Alkohol ein gefärbter Aether entsteht, auf die Anhäufung der Benzolkerne im Molekül des Aethers zurückzuführen sein. Der Befund ist in Analogie zu setzen mit demjenigen, welchen Decker bei Untersuchungen der Piryliumringe und ähnlicher Verbindungen gemacht hat. Decker schreibt: „Bezüglich der Farbe der Salze in den höheren Reihen, die Pirylium- oder isologe Ringe enthalten, haben die Untersuchungen ergeben, dass sich dieselben von den niederen zu den hochmolekularen complexen Ringen immer mehr und

²⁾ Barbier, Ber. d. d. chem. Ges. 8, 829 (1875).

³⁾ Friedländer, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 534 (1877).

⁴⁾ Decker u. v. Fellenberg, diese Annalen 356, 281 (1907).

mehr vertieft und schliesslich die Stärke wirklicher Farbstoffe erreicht.“ Auch bei der Untersuchung von Nitrokörpern konnte wiederholt constatirt werden, dass die Farbnuance sich mit steigendem Molekulargewicht vertieft.⁵⁾

Beim Fluorenäther ist dieser Einfluss des Molekulargewichts insofern besonders interessant, als aus einer farblosen Verbindung eine tief gefärbte hervorgeht. Uebrigens können auch substituirte Fluorenalkohole Farbe aufweisen, wie aus den nachfolgenden Darlegungen und aus Untersuchungen von Daufresne⁶⁾ hervorgeht. Er beschreibt das *Aethylfluorenol* (Diphenylenäthylcarbinol), das aus Fluorenon und Aethylmagnesiumbromid erhalten wurde, als *rothe* Krystalle.

Die Thatsache, dass in der aus Fluorennoxim mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Verbindung der Fluorenäther und nicht irgend ein anderes Fluorenderivat vorliegt, ergab sich nicht nur aus den Resultaten der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sondern wir konnten auch die Abwesenheit derjenigen Gruppen, die hier noch in Betracht zu ziehen waren, nämlich Keton- und Alkoholgruppe, nachweisen.

2.

Die von uns früher⁷⁾ als α - und β -9-Aminofluoren beschriebenen Verbindungen sind in Analogie zu setzen zu den von J. Schmidt und Mezger⁸⁾ als α - und β -9-Acetoxyfluoren beschriebenen Isomeren. Da bisher nur ein Fluorenalkohol bekannt ist, also einer der Alkohole, die

⁵⁾ Hedly, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1195 (1908).

⁶⁾ Daufresne, Bull. Soc. chim. de France [4] **1**, 1233 (1908); Chem. Centralblatt **1908**, I, 850.

⁷⁾ J. Schmidt u. Stützel, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1245 (1908).

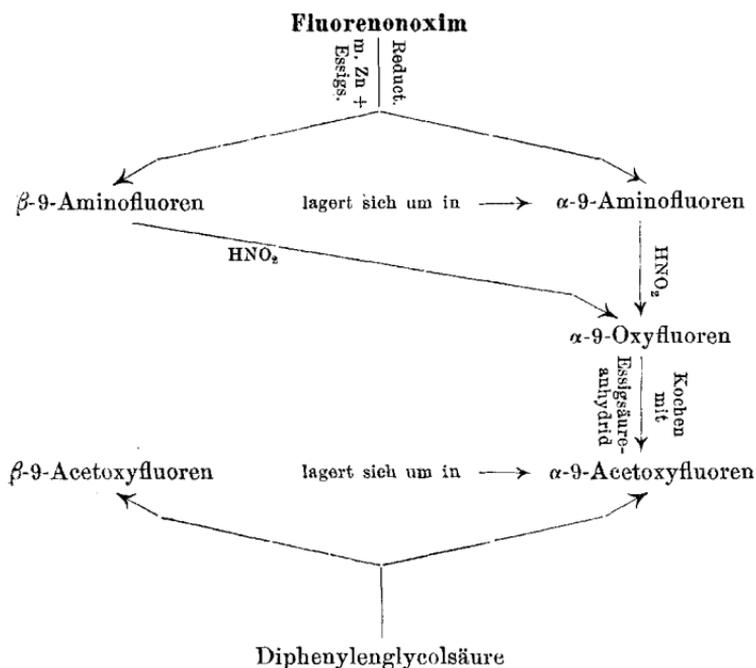
⁸⁾ J. Schmidt u. Mezger, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3896 (1906).

Die Annahme, dass es sich beim α - und β -9-Aminofluoren sowie beim α - und β -9-Acetoxyfluoren um eine Art geometrischer Isomerie handele, scheint nicht zutreffend, vielmehr haben sich wie demnächst näher ausgeführt werden soll, Anhaltspunkte dafür ergeben, dass hier Structurisomerie in Frage kommt.

den beiden Acetylderivaten entsprechen, noch fehlt, haben wir versucht, die beiden isomeren 9-Aminofluorene in die beiden entsprechenden isomeren Alkohole überzuführen, um so den noch fehlenden zu erhalten.

Das ist jedoch nicht gelungen. Es resultirte beim Behandeln der beiden Aminofluorene mit salpetriger Säure ein und derselbe *Fluorenalkohol* vom Schmelzpt. 153° , welcher identisch ist mit dem schon seit lange bekannten Fluorenalkohol. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, dass das β -Aminofluoren sehr labil ist und bei der Einwirkung der verschiedensten Reagentien sogleich in die α -Verbindung sich umlagert. Wir sind ja auch früher stets zu identischen Derivaten gelangt, gleichgültig, ob wir von der α - oder β -Verbindung ausgingen. Die durchgeführten Untersuchungen sind immerhin insofern von Werth, als wir nachweisen konnten, dass der Fluorenalkohol vom Schmelzpt. 153° dem α -Acetoxyluoren von Schmidt und Mezger zu Grunde liegt, denn als wir diesen mit Essigsäureanhydrid kochten, erhielten wir das α -Acetoxyluoren vom Schmelzpunkt $69\text{--}70^{\circ}$ und allen übrigen Eigenschaften, wie sie Schmidt und Mezger für das α -Acetoxyluoren angeben. Es ist also nunmehr der genetische Zusammenhang von α -Amino-, α -Oxy- und α -Acetoxyluoren experimentell mit aller Sicherheit nachgewiesen. Folgendes Schema (S. 6) lässt dies deutlich erkennen.

β -Oxyluoren fehlt noch. Ein Zusammenhang zwischen β -Acetoxyluoren und β -Aminofluoren konnte bisher nicht nachgewiesen werden und es dürfte dies auch kaum gelingen wegen der grossen Leichtigkeit, mit der sich das β -Aminofluoren in die α -Verbindung umlagert. Wenn man berücksichtigt, dass das β -Aminofluoren nur denjenigen Grad von Beständigkeit aufweist, der für seine Isolirung eben noch ausreicht, liegt die Vermuthung nahe, bei dem β -Oxyluoren bedinge noch eine weitere Abnahme der Beständigkeit, dass es überhaupt nicht mehr existenzfähig ist.



3.

Die Hydrirung der Fluorenamine wurde zunächst versucht mit Platin und Wasserstoff in siedender ätherischer Lösung unter Berücksichtigung der Ergebnisse, wie sie Willstätter und Mayer⁹⁾ vor kurzem mitgeteilt haben. Das Aminofluoren wurde hierbei unverändert zurückgewonnen, während analoge Verbindungen der Phenanthrenreihe, wie später mitgeteilt werden soll, unter diesen Bedingungen sehr wohl Wasserstoff anlagern. Es bestätigt sich also hier wieder die Erfahrung, die Schmidt und Mezger gemacht haben, dass Fluoren und seine Abkömmlinge der Hydrirung weniger leicht zugänglich sind als die Verbindungen der Phenanthrenreihe.

Beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol konnten wir feststellen, dass 9-Aminofluoren zum Theil gespalten wird in Ammoniak und Fluoren, während ein anderer Theil

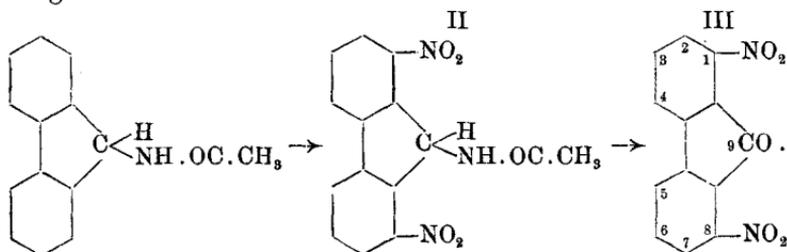
⁹⁾ Willstätter u. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1475 (1908).

Wasserstoff anlagert. Als Hydrirungsproduct wurde ein Oel von narkotischem Geruch erhalten, das wir als solches nicht in reinem Zustand gewinnen konnten. Es wurde deshalb versucht, aus ihm ein reines Salz zu erhalten, und die Bemühungen hatten bei Anwendung von Pikrolonsäure Erfolg. Es liess sich aus dem Oel ein Pikrolonat vom Schmelzpt. 218° darstellen und in vollkommen reinem Zustande zur Analyse bringen.

Zufolge des hohen Molekulargewichts der Verbindung lässt die Analyse nicht entscheiden, ob das *Pikrolonat eines Di- oder Tetrahydroaminofluorens* vorliegt.

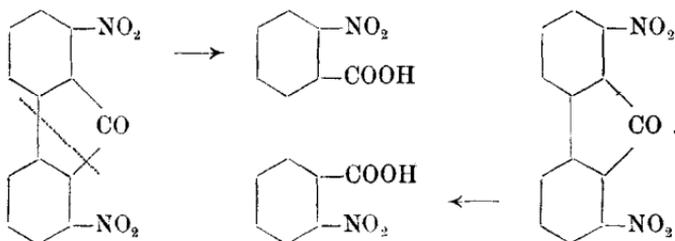
4.

Das 9-Aminofluoren wurde in Gestalt seiner Acetylverbindung der Einwirkung von conc. Salpetersäure unterworfen. Es zeigte sich, dass die Nitrierung sehr glatt verläuft, wenn man das 9-Acetaminofluoren mit conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,35) auf dem Wasserbad erwärmt. Es resultirt ein *Dinitrofluoren*, das, wie gleich zu beschreiben ist, die *Nitrogruppen in den Stellen 1 und 8* trägt. Man kann über den Verlauf der Nitrierung sagen, dass zunächst die Nitrogruppe in das Acetaminofluoren eintritt und dass dann erst Abspaltung der Acetamido-Gruppe und Oxydation zu Fluorenon erfolgt. Würde sogleich durch Einwirkung von Salpetersäure Fluorenon entstehen, so müsste das Endproduct 2,7-Dinitrofluoren sein, da vor allem diese Nitroverbindung, wie von verschiedenen Seiten nachgewiesen worden ist, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon entsteht. Der Nitrierungsverlauf ist also durch folgendes Schema wiederzugeben:



Die Versuche, das Zwischenproduct II zu isoliren, waren erfolglos.

Der Constitutionsbeweis für das *1,8-Dinitrofluorenon* ergab sich aus seinem Verhalten bei der Oxydation. Es wird nämlich beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Suspension abgebaut zu *o-Nitrobenzoesäure*:



Daraus ist mit Sicherheit zu schliessen, dass eine Nitrogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff des Fluorens gelagert ist. Da eine Dinitrobenzoesäure unter den Oxydationsproducten nicht aufgefunden werden konnte, folgt weiter, dass die zweite Nitrogruppe nicht im gleichen Benzolkern wie die erste steht. Vielmehr befindet sie sich im zweiten Benzolkern des Fluorens, und zwar ebenfalls in Orthostellung zum Methankohlenstoff. Die letztere Schlussfolgerung ist berechtigt, weil ausser der *o-Nitrobenzoesäure* keine Stellungsisomere bei der Oxydation entsteht und weil die Erfahrungen bezüglich der Nitrirung von Fluorenon und Phenanthrenchinon gelehrt haben, dass beim Eintritt von Nitrogruppen in das Molekül stets symmetrische Stellungen aufgesucht werden.

5.

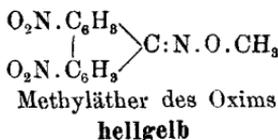
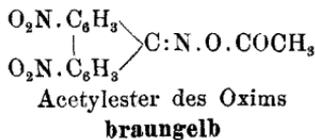
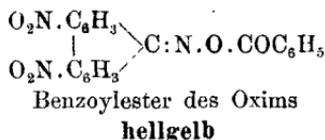
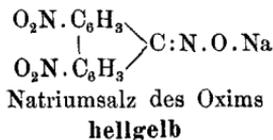
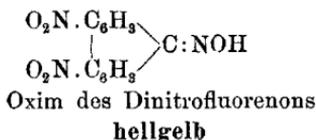
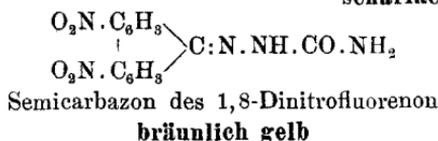
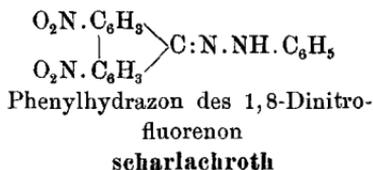
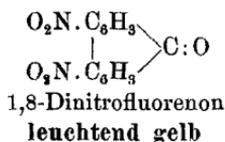
Eine nähere Charakteristik des *1,8-Dinitrofluorenon*s erschien von zwei Gesichtspunkten aus geboten. Ein Mal um seine Verschiedenheit von dem von Goldschmiedt und Schranzhofer¹⁰⁾ als *β-Dinitrofluorenon* bezeichneten

¹⁰⁾ Goldschmiedt u. Schranzhofer, Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. in Wien, Math.-nat. Klasse 54, Abt. II, 17.

Präparat vom Schmelzp. 220° mit Sicherheit darzuthun, sodann um weiteres Material beizubringen, für die augenblicklich viel discutirte Frage über den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution organischer Verbindungen.

Die erstere Absicht liess sich leicht erreichen durch Herstellung des Phenylhydrazons vom 1,8-Dinitrofluorenon. Es ist verschieden vom Phenylhydrazon des β -Dinitrofluorenons, wie im experimentellen Teil näher dargelegt werden soll; und damit ist bewiesen, dass das 1,8-Dinitrofluorenon verschieden ist von der Verbindung, die unter der Bezeichnung β -Dinitrofluorenon Eingang in die chemische Litteratur gefunden hat.

Die Resultate, welche bei den Studien über die *Körperfarbe des 1,8-Dinitrofluorenons und seiner Abkömmlinge* gesammelt worden sind, lassen sich leicht aus nachfolgender Zusammenstellung erkennen. Es ist nämlich:



Wie beim Fluorenonoxim selbst, so zeigt sich auch hier, dass der Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Oximidogruppe mit Aufhellung der Farbe verknüpft ist. Man kann also auch hier sagen, dass die in dem ungesättigten Ring befindliche Gruppe C:N.OH ein schwächerer Chromophor ist als die Gruppe C:O. Andererseits lehrt aber der Vergleich zwischen dem 1,8-Dinitrofluorenon und seinem Phenylhydrazon, dass letzteres dunkler gefärbt ist als ersteres, oder dass die in dem ungesättigten Kohlenstoffring befindliche Gruppe C:N.NH.C₆H₅ ein stärkerer Chromophor als die Gruppe C:O ist. Keineswegs darf man also soweit verallgemeinern, dass man sagt, bei Eintritt der Gruppe C:N— an Stelle der Gruppe C:O in einen ungesättigten Kohlenstoffring trete Farbaufhellung ein; ein neues Beispiel dafür, dass man mit der Aufstellung von allgemeinen Sätzen auf diesem Gebiet recht vorsichtig sein muss.

Der Einfluss, den der Ersatz von Wasserstoff der Oximidogruppe durch Natrium, durch Alkyl oder Acyl auf die Körperfarbe hervorruft, der beim Phenanthrenchinonoxim¹¹⁾ in die Augen springend, beim Fluorenonoxim¹²⁾ noch deutlich wahrnehmbar ist, lässt sich beim 1,8-Dinitrofluorenonoxim kaum mehr feststellen, ja es scheint sogar, als ob sich hier Gegensätze offenbarten. Während beim Phenanthrenchinondioxim und Fluorenonoxim das Acetylderivat heller gefärbt ist, als die Ausgangssubstanz, liegen beim 1,8-Dinitrofluorenonoxim die Verhältnisse umgekehrt: das Oxim ist hellgelb und sein Acetylderivat braungelb. Man kann also hier nicht von Regelmässigkeiten sprechen, wie dies von verschiedenen Seiten in der Neuzeit geschieht.

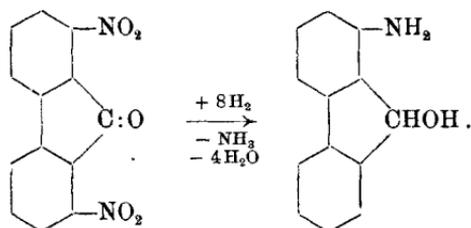
6.

Einen unerwarteten Verlauf nimmt die *Reduction des 1,8-Dinitrofluorenon*s mit Zinnchlorür und Salzsäure. Es

¹¹⁾ Schmidt und Söll, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2454 (1907).

¹²⁾ Schmidt und Söll, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4257 (1907).

wird nämlich hierbei eine Nitrogruppe abgespalten, so dass das *1-Amino-9-oxyfluoren* (*1-Aminofluorenol*, *1-Aminofluorenalkohol*) resultirt:



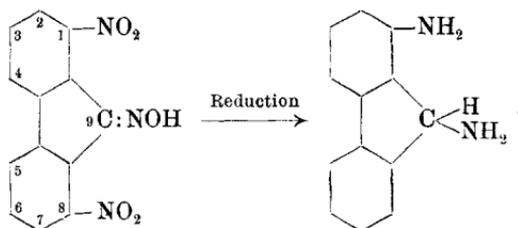
Diese auffallende Thatsache, dass bei der Reduction einer Nitroverbindung unter gemässigten Bedingungen eine am aromatischen Kern sitzende Nitrogruppe als Ammoniak austritt, steht im Gegensatz zu allen Erfahrungen über die Reduction aromatischer Nitroverbindungen und dürfte ihren Grund in der Nachbarschaft dieser Nitrogruppe zum Methankohlenstoff des Fluorenkerns haben. Sie tritt auch ein, wie unten sogleich näher dargelegt werden soll, bei der Reduction des 1,8-Dinitrofluorennoxims. Der Beweis dafür, dass das Reductionsproduct sowohl eine Amino- als auch eine Alkoholgruppe enthält, konnte u. a. dadurch erbracht werden, dass die Verbindung 2 Mol. Phenylisocyanat addirt.

Von den Eigenschaften des 1-Aminofluorenalkohols, der bei 154° schmilzt, erscheint wieder besonders bemerkenswerth, dass er roth gefärbt ist. Auch die verschiedenen Derivate, die von ihm hergestellt wurden, zeichnen sich durch mehr oder weniger lebhaftere Färbung aus. So ist das eben erwähnte Product der Addition von Phenylisocyanat roth, ebenso das Benzoylderivat; das Acetylderivat ist gelb, der Harnstoff dunkelbraun. Auch die Salze der Base weisen Körperfarbe auf. Bei all diesen Verbindungen wurde durch sorgfältiges Umkrystallisiren nachgewiesen, dass die Körperfarbe den Verbindungen selbst zukommt und nicht etwa durch Verunreinigungen hervorgerufen wird.

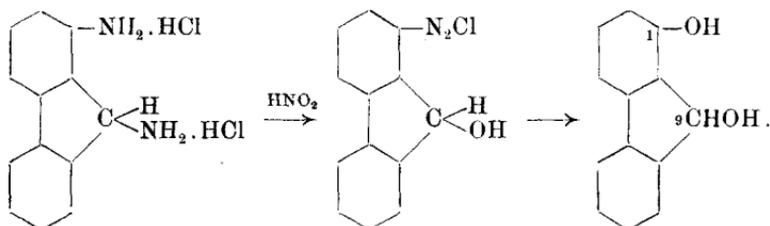
Wie zu erwarten war, zeigt der Aminofluorenalkohol die Eigenschaften der aromatischen Aminoverbindungen; so lässt er sich z. B. diazotieren. Die Diazoverbindung liefert nach den üblichen Reactionen Azofarbstoffe und kann durch Verkochen in das *1,9-Dioxyfluoren* übergeführt werden.

7.

Die *Reduction des 1,8-Dinitrofluorenonoxims mit Zinkstaub und Essigsäure* nimmt einen ähnlichen unerwarteten Verlauf wie die des 1,8-Dinitrofluorenon. Auch hier wird eine Nitrogruppe abgespalten und es resultirt das *1,9-Diaminofluoren*:



Der Beweis dafür, dass hier nicht das 1,8- sondern das 1,9-Diaminofluoren vorliegt, liess sich durch Behandeln der Verbindung mit salpetriger Säure (2 Mol.) und Verkochen der zunächst entstehenden Diazoverbindung erbringen. Man erhält hierbei ein Dioxyfluoren, das identisch ist mit demjenigen, das aus dem 1-Amino-9-oxyfluoren durch die gleiche Behandlung gewonnen wurde.

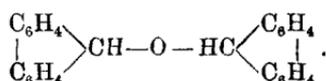


Wie die unter 6 genannte Verbindung giebt auch das 1,9-Diaminofluoren nach dem Diazotieren und Kuppeln mit Azocomponenten schöne Azofarbstoffe. Eine einfache Ueberlegung ergibt, dass dieselben möglicher Weise

identisch sind mit den aus 6. erhaltenen; doch haben wir, da diese Azofarbstoffe sich nur schwer in vollkommen reinem Zustand erhalten lassen, auf einen diesbezüglichen Vergleich verzichtet.

Experimenteller Theil.

Fluorenäther,



Unterwirft man Fluorenonoxim der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, so resultirt aus den auf Seite 2 angeführten Gründen eine beträchtliche Menge Fluorenäther neben Fluorenalkohol und 9-Aminofluoren.

Man verfährt folgendermassen: In die Suspension von 20 g Fluorenonoxim in 150 ccm rauchender Salzsäure trägt man allmählich unter Erwärmen auf dem Wasserbade 25 g Zinn ein. Es dauert etwa 2 Tage, bis die gesammte Menge des Zinns zugegeben ist. Das Fluorenonoxim verwandelt sich zunächst in eine röthliche, harzige Masse und im Kolbenhals sammeln sich weisse Krystalle an, die nichts anderes als Fluoren sind. Trotz häufigen Umschüttelns geht das Zinn nicht vollständig in Lösung, da ein Theil desselben von der in der Wärme harzigen Reaktionsmasse eingeschlossen und so der Einwirkung der Salzsäure entzogen wird. Nach der angegebenen Zeit giesst man die klare salzsaure Flüssigkeit von der festen rothen Masse ab. Die erstere enthält ca. 1 g 9-Aminofluorenychlorhydrat, das nach starkem Einengen auskrystallisirt. Die Gewinnung desselben lohnt sich nicht, wenn man berücksichtigt, dass es nach einem früher angegebenen Verfahren¹³⁾ bequem in grösserer Menge beschafft werden kann. Die nach dem Abgiessen der salzsauren Flüssigkeit hinterbleibende feste Masse wird mit 2 Liter Alkohol ausgekocht, wobei das Zinn, das

¹³⁾ J. Schmidt und Stützel, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1243 (1908).

eingeschlossen war, ungelöst bleibt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich Fluorenäther, etwa 3 g, in Gestalt von rothen Prismen ab. Er ist schon fast rein und schmilzt bei etwa 250°. Nach dem Einengen des Filtrates auf etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens erhält man eine zweite Krystallisation, nämlich 6 g, von Fluorenäther, der nicht so rein ist und bei etwa 230° schmilzt. Die Mutterlauge hiervon ergibt nach weiterem Einengen etwa 1 g Fluorenalkohol.

Der Fluorenäther ist durch geringe Mengen von Fluorennoxim verunreinigt, kann aber von denselben durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol gut befreit werden. Man setzt das so lange fort, bis der Schmelzpunkt des Präparates bei 254—255° constant bleibt.

Als Grundlage für die Aufstellung der Formel des Fluorenäthers dienten nachfolgende Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen:

0,1474 g gaben 0,4894 CO₂ und 0,0700 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₁₈ O	Gef.
C	90,21	90,47
H	5,23	5,28

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. 0,1723 g gaben in 55,46 g Aethylenbromid eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0,09°.

II. 0,1312 g gaben in 55,46 g Aethylenbromid eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0,07°.

	Ber. für C ₂₆ H ₁₈ O	Gef.	
		I	II
Mol.-Gew.	346	365	348

Der Fluorenäther löst sich schwer in Aethyl- und Methyllkohol sowie in Eisessig, leichter in Benzol und Aethylenbromid. Er schmilzt, wie schon erwähnt, in vollkommen reinem Zustand bei 254—255° und krystallisirt in rothen Prismen.

Gerade die rothe Farbe des Fluorenäthers ist, wie auf Seite 3 angeführt wurde, seine interessanteste und auffallendste Eigenschaft. Wir haben deshalb mit besonderer Sorgfalt untersucht, ob diese rothe Körperfarbe

thatsächlich dem Fluorenäther als solchem zukommt und nicht etwa auf Verunreinigungen desselben zurückzuführen sei. So z. B. wurden 0,5 g Fluorenäther in 100 ccm heissem Alkohol gelöst und die Lösung 2 Stunden lang mit Thierkohle gekocht. Sie blieb roth und nach dem Erkalten krystallisirte der Fluorenäther wieder in rothen Prismen aus. Es kann also kein Zweifel herrschen, dass der reine Fluorenäther roth gefärbt ist.

Beim Erwärmen des Fluorenäthers mit conc. Schwefelsäure erhält man eine tiefbraunrothe Lösung, die beim Eingiessen in Wasser klar bleibt und beim Uebersättigen mit Natronlauge keine merkliche Veränderung aufweist.

Erwärmt man den Aether mit conc. Salpetersäure und trägt die Lösung in viel Wasser ein, so scheidet sich neben harzigen Producten eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 285° ab, die nicht näher untersucht wurde.

Als Beweis, dass hier der Fluorenäther vorliegt, kann ausser den analytischen Daten gelten, dass sich in der Verbindung weder Hydroxyl noch Ketoncarbonyl nachweisen lässt:

0,5 g des Aethers wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der erkalteten Lösung schied sich der Aether unverändert in grossen rothen Prismen ab, die bei 254° schmolzen.

Zum gleichen Resultat gelangten wir, als 0,5 g des Aethers in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Rückfluss gekocht wurden. Nach dem Erkalten schied sich der unveränderte Aether in rothen Krystallen ab.

Der Sauerstoff ist also in der Verbindung als indifferenten Sauerstoff, d. h. in ätherartiger Bindung enthalten.

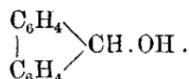
Es wurde auch versucht, den Fluorenäther aus dem Fluorenonoxim durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure darzustellen, doch wurde hierbei nur Fluorenon

erhalten, dessen Entstehung auf die Spaltung des Oxims durch rauchende Salzsäure zurückzuführen ist:

Die Suspension von 5 g Fluorenonoxim in 100 ccm rauchender Salzsäure wurde mit einer Lösung von 50 g Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt.

Das zunächst entstehende rothe Chlorhydrat des Fluorenonoxims färbt sich dabei allmählich gelb. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde das gelbe Product abfiltrirt, zur Befreiung von Fluorenonoxim mit Natronlauge geschüttelt, ausgewaschen und getrocknet. Es zeigte nach dem Destilliren im Vacuum den Schmelzpunkt 78° und alle sonstigen Eigenschaften des Fluorenon.

Fluorenalkohol,



Darstellung des Fluorenalkohols (9-Oxyfluorens) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 9-Aminofluoren.

Es stand zu hoffen, dass man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die eingangs erwähnten isomeren Aminofluorene auch zwei isomere Fluorenalkohole erhalten könne. Aus diesem Grund haben wir die beiden isomeren 9-Aminofluorene unter den verschiedensten Bedingungen der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen. Die gehegten Hoffnungen haben sich nicht bestätigt; es resultirte stets der bereits bekannte Fluorenalkohol vom Schmelzp. 153° und es ergaben sich keinerlei Andeutungen, dass neben ihm ein Isomeres gebildet werde. Wir verzichten deshalb darauf, hier die Versuche mit den isomeren Aminofluoren genau zu beschreiben und theilen nur mit, wie man den Fluorenalkohol aus dem Gemisch der beiden Aminofluorene, wie es bei der Reduction des Fluorenonoxims mit Zink und Essigsäure entsteht, erhält.

5 g Aminofluorenchlorhydrat werden mit 100 ccm

5 procentiger Schwefelsäure angerührt und unter Eiskühlung allmählich mit 3 g Natriumnitrit versetzt. Die Zugabe des Natriumnitrits erfolgt unter stetigem Rühren so langsam, dass sie erst nach etwa 3 Stunden beendet ist. Die stark schäumende Reactionsflüssigkeit wird alsdann filtrirt und der auf dem Filter bleibende Rückstand mit etwa 200 ccm Wasser ausgewaschen, hierbei geht der entstandene Fluorenalkohol grösstentheils in Lösung, während auf dem Filter eine weisse krystallinische Masse verbleibt, die merkwürdiger Weise nichts anderes ist, als das Nitrat des 9-Aminofluorens. Es krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 180° unter Zersetzung und erwies sich in der Zusammensetzung und allen übrigen Eigenschaften identisch mit dem von uns früher aus 9-Aminofluorenchlorhydrat mittelst Silbernitrat bereiteten 9-Aminofluorennitrat:¹⁴⁾

0,1852 g gaben 0,4290 CO_2 und 0,0833 H_2O .

0,0937 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 23° und 740 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	Gef.
C	64,50	64,46
H	4,30	5,00
N	11,46	11,38

Die Entstehung des Nitrats ist nur so zu erklären, dass ein Theil der salpetrigen Säure sich zu Salpetersäure oxydirt, die das 9-Aminofluoren als schwerlösliches Nitrat ausfällt und so der Diazotirung entzieht.

Das Filtrat vom 9-Aminofluorennitrat enthält den entstandenen Fluorenalkohol gelöst und wird auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingengt. Nach dem Erkalten scheidet sich der Fluorenalkohol in weissen Krystallen ab. Er ist sogleich rein und schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 153° . Ausbeute etwa 2 g.⁸⁾

Die Mutterlauge von dem so erhaltenen Fluorenalkohol sowie die von der Reinigung des Aminofluoren-

¹⁴⁾ J. Schmidt u. Stützel, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1249 (1908).
Annalen der Chemie **370**. Band.

nitrats wurde sorgfältig aufgearbeitet, um den event. vorhandenen isomeren Fluorenalkohol isoliren zu können. Dabei resultirte aber nur noch der Fluorenalkohol vom Schmelzp. 153° sowie geringe Mengen von Fluorenon, dessen Entstehung auf Oxydation des Alkohols zurückzuführen ist. Es ist nicht ausgeschlossen, dass trotzdem zunächst ein labiles Isomeres des Fluorenalkohols entsteht, das sich während des Aufarbeitens der Reaktionsflüssigkeit in das stabile Isomere umwandelt, sodass nur letzteres dem Experimentator in die Hände fällt. Ist doch auch die β -Form des 9-Aminofluorens so labil, dass man stets zu identischen Derivaten gelangt, gleichgültig, ob man von der α - oder β -Verbindung ausgeht, insbesondere dann, wenn die Darstellung der Derivate bei höherer Temperatur, also unter Erhitzen der Ausgangskörper in Lösung stattfindet.

Zur weiteren Charakteristik wurde der Fluorenalkohol in sein *Acetylderivat* übergeführt.

0,5 g Alkohol wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung blieb beim Erkalten klar und es wurde deshalb der Rest des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit Aethylalkohol zerstört, der gebildete Essigester zum grössten Theil abdestillirt und aus dem Rückstand das Acetylderivat mit Wasser gefällt. Die aus wenig Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz bei $69-70^{\circ}$ und war auch in ihren übrigen Eigenschaften identisch mit der von J. Schmidt und Mezger¹⁵⁾ als *α -9-Acetoxyfluoren* bezeichneten Substanz.

Es ist damit nachgewiesen, dass dem α -Isomeren von den beiden Acetoxyfluorenen der Fluorenalkohol vom Schmelzp. 153° zu Grunde liegt, während der dem β -Acetoxyfluoren entsprechende Fluorenalkohol bisher nicht erhalten werden konnte.

¹⁵⁾ Schmidt und Mezger, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3897 (1906).

Ausserdem wurde das bisher unbekannte

Benzoylderivat des Fluorenalkohols

nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt: 0,45 g Fluorenalkohol wurden in 100 ccm Aether gelöst und die ätherische Lösung unter Schütteln allmählich mit 0,5 g Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge versetzt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung wurde der Aether völlig abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Benzoylderivat bildet farblose Blättchen und schmilzt bei 161°.

0,1430 g gaben 0,4394 CO₂ und 0,0706 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	84,20	83,80
H	4,80	5,20

Versuche zur Hydrirung des 9-Aminofluorens.

Zu den im Nachstehenden beschriebenen Hydrirungsversuchen wurde das Gemisch von α - und β -Aminofluoren benutzt, wie es bei der Reduction von Fluorenonoxim mit Zink und Essigsäure nach der wiederholt citirten Vorschrift erhalten wird. Das konnte für diesen Zweck ohne Bedenken geschehen, weil wir früher nachgewiesen haben, dass zu Folge der grossen Labilität der β -Verbindung in den meisten Fällen identische Derivate erhalten werden, gleichgültig, welches Isomere man als Ausgangskörper verwendet.

a) Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf 9-Aminofluoren.

8,5 g Amin wurden in 200 ccm Amylalkohol vom Siedep. 126—130° heiss gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Lösung allmählich 10 g Natrium eingetragen. Die anfänglich grüne Lösung wurde dabei zunächst braun und schliesslich fast farblos. Nachdem alles Natrium gelöst war, was etwa 5 Stunden in Anspruch nahm, wurde die heisse Flüssigkeit in Wasser gegossen

und mit diesem zur Zerstörung des Natriumamylats kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der amyloalkoholischen Schicht über frisch geglühtem Kaliumcarbonat wurde zunächst der Amylalkohol im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieb ein gelbliches Oel, das bei weiterer Destillation unter einem Druck von 40 mm zwischen 180 und 225° übergang. Das so erhaltene Destillat war ein zähes, basisches Oel von stark narкотischem Geruch. Der geringe Stickstoffgehalt desselben liess erkennen, dass es auch Fluoren oder stickstofffreie Abkömmlinge desselben enthält, deren Entstehung auf theilweise Spaltung des Fluorenamins in Fluoren und Ammoniak unter dem Einfluss des Natriumamylats zurückzuführen ist.

0,4297 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 22° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N$	Gef.
N	7,02	3,27

Zur Befreiung von diesen stickstofffreien, nicht basischen Producten wurde das Oel wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei es zum grossen Theil in Lösung ging und ölige Producte zurückblieben, die nicht weiter untersucht wurden. Durch Uebersättigen der salzsauren Lösung gelangten die basischen Producte wieder zur Abscheidung. Sie wurden mit Aether gesammelt und die Aetherlösung nach dem Trocknen über Aetznatron eingedampft. Das zurückbleibende Oel wurde wiederum im Vacuum destillirt. Da ein constanter Siedepunkt nicht zu erreichen war, konnte geschlossen werden, dass noch kein einheitliches Product vorlag.

Versuche, das Oel durch starke Abkühlung in Eis oder Kältemischung zum Erstarren zu bringen, waren erfolglos. Es wurde deshalb versucht, aus ihm ein einheitliches Reactionsproduct in Gestalt eines Salzes abzuscheiden. Mit Mineralsäuren liess sich dies nicht erreichen, ebenso wenig mit Hülfe von Pikrinsäure. Dagegen leistete die Pikrolonsäure, die bekanntlich von

Knorr für die Isolirung von Basen empfohlen worden ist, gute Dienste.

1,6 g des Oeles wurden in Alkohol gelöst und mit der heiss gesättigten alkoholischen Lösung von 1,5 g Pikrolonsäure vermischt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich gelbe Krystalle des Salzes ab, das bei 218° zu einer braunrothen Flüssigkeit schmolz.

0,2238 g gaben 0,4203 CO₂ und 0,1000 H₂O.

0,1245 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 20° und 737 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
	C ₂₈ H ₂₁ N ₅ O ₆	C ₂₈ H ₂₃ N ₅ O ₅	
C	61,75	61,46	61,17
H	4,69	5,12	4,96
N	15,66	15,59	15,52

Da der Schmelzpunkt des erhaltenen Pikrolonats verschieden ist von dem des 9-Aminofluorenpikrolonats (265°), so kann mit Sicherheit angenommen werden, dass es sich hier um ein hydrirtes Aminofluoren handelt. Dahingegen liess die vorstehend angeführte Analyse nicht entscheiden, welche Hydrirungsstufe erreicht wurde. Da es nicht gelang, die Base in genügender Menge in vollkommen reinem Zustande aus dem Pikrolonat zu regeneriren, so muss die Frage, ob hier das Pikrolonat eines Di- oder Tetrahydroaminofluorens vorlag, zunächst offen gelassen werden.

b) Versuche zur Reduction des 9-Aminofluorens mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin.

Wir haben versucht, das 9-Aminofluoren mit Platin und Wasserstoff sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in siedender ätherischer Lösung zu hydriren unter ähnlichen Bedingungen wie sie Willstätter und Mayer¹⁶⁾ eingehalten haben.

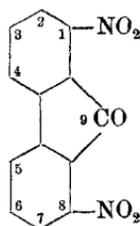
Die ätherische Lösung von 1 g 9-Aminofluoren wurde mit 1 g Platinschwarz versetzt, welches nach den An-

¹⁶⁾ Willstätter und Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1475 (1908); man vergl. auch Paal und Roth, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2282 (1908).

gaben von O. Löw¹⁷⁾ dargestellt war. In die am Rückflusskühler siedende Lösung wurde dann unter häufigem Umschütteln zwei Tage lang ein lebhafter Strom von Wasserstoffgas geleitet. Nach dem Abfiltriren von Platin wurde die ätherische Lösung eingedampft, wobei die gesammte Menge des angewandten 9-Aminofluorens unverändert zurückblieb. Das Resultat überrascht nicht, wenn man die Erfahrungen berücksichtigt, die Schmidt und Mezger¹⁸⁾ früher gemacht haben. Sie fanden nämlich, dass das Fluoren nur sehr schwer der Hydrirung zugänglich ist.

Ueber das 1,8-Dinitrofluorenon und seine Abkömmlinge.

Darstellung und Eigenschaften des 1,8-Dinitrofluorenon.



Man erhält, wie eingangs erwähnt, die Verbindung in glatter Ausbeute, wenn man das Acetylderivat des 9-Aminofluorens der Nitrirung unterwirft.

Um grössere Mengen dieses Acetylderivates herzustellen, wird das Gemisch von α - und β -9-Aminofluoren, wie man es bei der Reduction von Fluorenonoxim mit Zink und Essigsäure erhält, mit etwa der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich die Hauptmenge des Acetylderivates in weissen Nadeln ab, die sogleich rein sind und bei 260—261^o schmelzen. Der Rest des Acetylderivates kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden.

¹⁷⁾ O. Löw, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 289 (1890).

¹⁸⁾ Schmidt und Mezger, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4240, 4566 (1907).

Man erhält so aus 50 g rohem Aminofluoren etwa 46 g reines Acetylderivat.

Bei der Nitrirung verfährt man folgendermassen: 50 g Acetylaminofluoren werden mit 300 ccm conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,35) 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst entsteht nach etwa einer halben Stunde eine vollkommen klare Lösung, aus der sich bei weiterem Erwärmen gelbe Krystalle ausscheiden. Mit fortschreitendem Erwärmen nimmt die Menge der Krystalle zu, sodass schliesslich die heisse Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Nach dem Erkalten wird das Nitroproduct über Tuch abgesogen, mit conc. Salpetersäure nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Das salpetersaure Filtrat enthält noch geringe Mengen des Nitroproducts, die durch Eingiessen der Lösung in Wasser gewonnen werden können. Doch ist die Menge so klein und das ausgefällte Product so unrein, dass sich die Isolirung nicht lohnt. Rationeller ist es, das Eingiessen in Wasser zu unterlassen und die überschüssige Salpetersäure durch Destillation wieder zu gewinnen.

Für präparative Zwecke ist das so erhaltene Product rein genug, für die Analyse wurde es aus viel Alkohol umkrystallisirt. Es bildet glänzende gelbe Prismen und schmilzt bei 196—197°.

0,1678 g gaben 0,2390 CO₂ und 0,0459 H₂O.

0,1760 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 22° und 750 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₆ O ₅ N ₂	Gef.
C	57,80	58,50
H	2,60	3,00
N	10,60	10,40

Das 1,8-Dinitrofluorenon löst sich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin; leichter in Eisessig und Chloroform.

Von conc. Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme mit braunrother Farbe aufgenommen. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung fällt es wieder aus.

**Versuche zur Isolirung des 1,8-Dinitro-9-aminofluorens
bezw. seines Acetylderivates.**

Die Entstehung des 1,8-Dinitrofluorenonis bei Einwirkung von Salpetersäure auf 9-Acetaminofluoren kann, wie im theoretischen Theil auseinander gesetzt wurde, nur unter intermediärer Bildung des 1,8-Dinitroaminofluorens oder seines Acetylderivates verlaufen.

Es ist uns aber trotz vielfacher Versuche nicht gelungen, dieses Zwischenproduct zu fassen. Vielmehr erhielten wir beim Nitriren unter gelinderen Bedingungen als sie eben angegeben wurden, das Ausgangsmaterial unverändert zurück, während bei energischerer Nitriren schon die vollständige Umwandlung in Dinitrofluorenon erfolgt war. Nachstehende Versuche mögen dies illustriren:

1. 5 g 9-Acetaminofluoren wurden mit 50 ccm conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,35) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis gerade eine klare Lösung entstanden war. Hierauf wurde die Flüssigkeit sogleich in kaltes Wasser eingegossen und der entstehende Niederschlag abfiltrirt. Er war weiss und erwies sich durch den Schmelzpunkt sowie die übrigen Eigenschaften als unverändertes Ausgangsmaterial.

2. Es wurden die gleichen Mengenverhältnisse wie bei 1 angewandt, aber das Erwärmen wurde länger fortgesetzt, nämlich bis zu dem Augenblick, in dem sich aus der heissen Lösung gerade die ersten Flocken von Dinitrofluorenon auszuschcheiden begannen. Nunmehr wurde rasch durch Glaswolle filtrirt und das Filtrat mit kaltem Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag war wiederum der Hauptsache nach unverändertes Ausgangsmaterial.

3. Das Erwärmen wurde noch länger fortgesetzt als bei 2., aber noch nicht so lange wie die obige Vorschrift für die Gewinnung des Dinitrofluorenonis es erfordert, bis also schon erhebliche Mengen von Dinitro-

fluorenon sich ausgeschieden hatten. Die Aufarbeitung geschah wie unter 2.; das Reactionsproduct war in diesem Falle der Hauptsache nach Dinitrofluorenon.

Versuche, durch Nitrirung bei Zimmertemperatur die Isolirung des Zwischenproducts zu erreichen, wurden auch angestellt und haben nur gezeigt, dass die Einwirkung der Salpetersäure unter diesen Bedingungen so langsam erfolgt, dass sie nicht in absehbarer Zeit zu Ende gelangt.

Constitutionsbeweis für das 1,8-Dinitrofluorenon.

Die Stellung der Nitrogruppen ergab sich, wie wir im theoretischen Theil bereits dargelegt haben, als das 1,8-Dinitrofluorenon der energischen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen wurde. Es resultirte hierbei ortho-Nitrobenzoësäure. Also steht die Nitrogruppe in Orthostellung zu dem Kohlenstoffatom, mit welchem das Carboxyl im Fluorenon verknüpft ist.

Diese Stellung gilt für die Nitrogruppe in beiden Benzolkernen, da anderenfalls neben ortho- auch meta- oder para-Nitrobenzoësäure hätte entstehen müssen.

Die Annahme, dass die Nitrogruppen in *einem* Benzolkern enthalten sein könnten, würde verlangen, dass als Oxydationsproduct eine Dinitrobenzoësäure entsteht, was nicht der Fall ist.

3g Dinitrofluorenon wurden mit 7,5 ccm conc. Schwefelsäure verrieben, die tiefbraune Flüssigkeit wurde allmählich mit 150 ccm Wasser versetzt, sodass eine dünnflüssige gelbe Paste entstand. Diese wurde in einen geräumigen Kolben gespült und unter Kochen am Rückflusskühler im Verlauf von 4 Stunden allmählich mit einer Lösung von 7,5 g Kaliumpermanganat in 750 ccm Wasser versetzt.

Die vom Hyperoxyd abfiltrirte Lösung, aus der sich beim Erkalten das Oxydationsproduct nicht abschied, wurde auf dem Wasserbade soweit als möglich eingeeengt und die verbleibende concentrirte Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die Nitrobenzoësäure ging hierbei

in den Aether über. Die mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Aetherlösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. So erhielten wir die o-Nitrobenzoësäure in fast weissen Nadelchen vom Schmelzp. 147—148°.

0,1582 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 20° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_5NO_4$	Gef.
N	8,4	7,9

Es ist nothwendig, bei der Oxydation die eben angegebenen Bedingungen einzuhalten, da sonst entweder das Dinitrofluorenon unangegriffen bleibt oder vollständig verbrannt wird. Die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse lassen das deutlich erkennen.

Angewandt:	I	II	III	IV	V
Dinitrofluorenon g	3	3	3	3	3
Schwefelsäure ccm	7,5	20	7,5	12	12
Wasser ccm	150	150	150	240	240
Kalipermanganat g	7,5	20	7,5	12	12
Gelöst in:					
Wasser ccm	750	750	750	750	750
Dauer des Erhitzens in Stunden . .	3	6	7	6	4
zurückgewonnenes Dinitrofluorenon g	2,5	0	3	1	1
erhaltene Nitrobenzoësäure . . . g	0	0	0	1,5	1

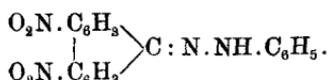
Derivate des 1,8-Dinitrofluorenon.

Eine eingehende Charakteristik des 1,8-Dinitrofluorenon war unbedingt erforderlich; denn Goldschmiedt und Schranzhofer erhielten durch Eintragen von Fluorenon in kalte rauchende Salpetersäure neben 2,7-Dinitrofluorenon ein Isomeres desselben, das sie als β -Dinitrofluorenon bezeichneten und von dem sie den Schmelzp. 218° angaben.

Da das von uns hergestellte 1,8-Dinitrofluorenon bei 196—197° schmilzt, konnte vermuthet werden, dass Goldschmiedt und Schranzhofer in der β -Verbindung

nichts anderes, als eben das 1,8-Dinitrofluorenon in Händen gehabt hätten. Wir haben deshalb zunächst das Phenylhydrazon des 1,8-Dinitrofluorenon's hergestellt und es mit dem von den genannten Autoren beschriebenen Phenylhydrazon verglichen. Der Vergleich ergab mit Sicherheit, dass die in Frage kommenden Verbindungen nicht identisch sind.

Phenylhydrazon des 1,8-Dinitrofluorenon's,



Die Verbindung wird erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des Ketons (0,54 g) mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins (0,22 g Phenylhydrazin gelöst in 4 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure). Die gelbe Verbindung wird allmählich tief roth. Nach 2 Stunden ist die Umsetzung beendet. Das erhaltene Phenylhydrazon wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet prachtvoll scharlachrothe Nadeln und schmilzt scharf bei 206—207°.

0,1140 g gaben 15,1 ccm Stickgas bei 20° und 745 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	Gef.
N	15,50	15,20

Goldschmiedt und Schranzhofer¹⁹⁾ beschreiben das Phenylhydrazon ihres β -Dinitrofluorenon's als „glitzernde Kryställchen von kupferrother Farbe, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig rasch erhitzt bei 227—228° unter Gasentwicklung schmelzen“. Es ist also sicherlich verschieden von dem oben beschriebenen Phenylhydrazon.

Semicarbazon des 1,8-Dinitrofluorenon's,



0,54 g Dinitrofluorenon wurden in alkoholischer Suspension mit der wässrigen Lösung von 0,25 g Semicarbazidchlorhydrat 2 Stunden lang am Rückflusskühler ge-

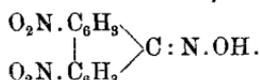
¹⁹⁾ Sitzber. d. k. Acad. d. Wissensch. in Wien, Math.-nat. Klasse 54, Abth. II, 17.

kocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde das Reactionsproduct abfiltrirt und zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Es bildet ein bräunlich gelbes Pulver und schmilzt noch nicht bei 300°.

0,1090 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₅	Gef.
N	21,40	21,13

Oxim des 1,8-Dinitrofluorenonis,



Diese Verbindung und ihre Aether waren von besonderem Interesse mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Constitution und Farbe organischer Verbindungen, wie sie neuerdings von verschiedenen Seiten abgeleitet werden.

Man erhält das Oxim durch Kochen des 1,8-Dinitrofluorenonis (10 g) mit der äquivalenten Menge (3 g) Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Suspension (300 ccm).

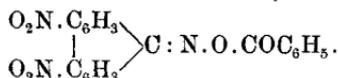
In dem Maasse, wie die Oximbildung fortschreitet, wird die Suspension klarer, bis schliesslich eine klare Lösung resultirt. Wenn dies erreicht ist, darf die Reaction als beendet angesehen werden. Man lässt erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Oxim ab und gewinnt den Rest desselben durch Einengen der Mutterlauge. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet gelbe Krystallwarzen und schmilzt bei 250°.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Oxim heller gefärbt ist als das Dinitrofluorenon selbst.

0,1098 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₇ N ₃ O ₅	Gef.
N	14,26	14,71

Benzoylderivat des 1,8-Dinitrofluorenonoxims,



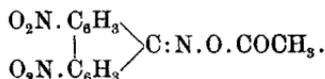
1 g Oxim wird mit 200 ccm einer 40° warmen 5 procentigen Natronlauge geschüttelt. Dabei erhält man

eine braungelbe Lösung des Natriumsalzes, während braune Flocken ungelöst bleiben. Man fügt zu dem Gemisch 3 g Benzoylchlorid unter fortwährendem Umschütteln hinzu. Dabei scheidet sich der Benzoylester in hellgelben Flocken ab. Er krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 218—220°.

0,1035 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{11}N_3O_6$	Gef.
N	10,80	10,50

Acetylderivat des 1,8-Dinitrofluorenonoxims,

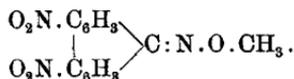


2 g Oxim werden mit 30 g Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit fällt etwas unverändertes Oxim aus, das man abfiltrirt. Im Filtrat wird durch längeres Kochen mit Alkohol das Essigsäureanhydrid zerstört und der entstandene Essigester abdestillirt. Beim Erkalten der conc. Lösung scheidet sich das Acetylderivat ab. Man erhält es durch Umkrystallisiren aus Alkohol in braungelben Nadeln vom Schmelzp. 178°.

0,1065 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9N_3O_6$	Gef.
N	12,40	12,00

Methylderivat des 1,8-Dinitrofluorenonoxims,



Bei der Darstellung der Methylderivate der Oximinoverbindungen mit Jodmethyl bei Gegenwart von Natriummethylat entstehen manchmal nach Dunstan und Goulding²⁰⁾ neben den O-Methyläthern auch die N-Methyläther. Weit leichter und einfacher lassen sich nach

²⁰⁾ Dunstan und Goulding, Journ. chem Soc. 71, 573 (1897); 79, 620 (1900).

Ponzio und Charrier²¹⁾ die O-Methyläther der Oximinoverbindungen auch der aromatischen Reihe darstellen, wenn man das betreffende Oximinoderivat (1 Mol.) in überschüssiger 30 procentiger Natriumhydroxydlösung (4 Mol.) mit Dimethylsulfat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) behandelt, dessen Anwendung für Methylierungszwecke zu Folge der Arbeiten von Ullmann u. a.²²⁾ immer mehr zunimmt.

2 g Oxim werden mit 100 ccm 30 procentiger Natronlauge unter allmählichem Zufügen von etwa 6 ccm Dimethylsulfat etwa eine halbe Stunde lang geschüttelt. Es entsteht zunächst das braungelbe Natriumsalz des Oxims, allmählich tritt Aufhellung der Farbe ein und schliesslich scheidet sich der Methyläther in hellgelben Flocken ab. Man verdünnt alsdann die Flüssigkeit stark mit Wasser und filtrirt. Der auf dem Filter verbleibende Methyläther wird nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet kleine hellgelbe Krystallwarzen und schmilzt bei ca. 150° unter Zersetzung.

0,1530 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 24° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_9N_3O_5$	Gef.
N	14,00	13,60

Ueberführung des 1,8-Dinitrofluorenon in 1-Amido-9-oxyluoren (1-Amidofluorenalkohol) mittelst Zinnchlorür und Salzsäure,



Die Reduction des 1,8-Dinitrofluorenon mit Zinnchlorür und Salzsäure nimmt, wie erwähnt, insofern einen unerwarteten Verlauf, als hierbei eine Nitrogruppe

²¹⁾ Ponzio und Charrier, *Gaz. chim. ital.* **37**, I, 504 (1907); *Chem. Centralbl.* **1907**, II, 684.

²²⁾ F. Ullmann, *Ber. d. d. chem. Ges.* **33**, 2476 (1900); diese *Annalen* **327**, 104 (1903); Grabe, ebenda **340**, 244 (1905); Weiland und K. Schmid, *Ber. d. d. chem. Ges.* **38**, 2327 (1905); Werner und Seibold, ebenda **37**, 3658 (1904); Decker und Koch, ebenda **40**, 4794 (1907).

vollkommen abgespalten wird. Es muss dies offenbar durch die Nachbarschaft des Carboxyls bedingt sein.

20 g Dinitrofluorenon werden in 600 ccm Eisessig gelöst, in die am Rückflusskühler siedende Lösung wird allmählich eine Lösung von 100 g Zinnchlorür in 200 ccm rauchender Salzsäure eingetragen. Nach dreistündigem Kochen engt man die Lösung durch Abdestilliren auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz der Amido-Verbindung in gelbrothen Krystallen aus. Es wird abfiltrirt und das Filtrat hiervon möglichst weit eingeeengt. Beim Vermischen der conc. Lösung mit rauchender Salzsäure scheidet sich der Rest des Zinndoppelsalzes ab, der mit der ersten Krystallisation vereinigt wird. Man löst es in viel heissem Wasser auf und entzinnt die heisse Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Das Filtrat vom Zinnsulfid wird zur Trockne verdampft, wobei das Chlorhydrat als röthliche Masse zurückbleibt. Durch Verreiben derselben mit wässrigem Ammoniak entsteht der freie Amidoalkohol, der durch Umkrystallisiren aus viel Wasser gereinigt wird. Er krystallisirt in bordeauxrothen Nadeln und schmilzt bei 142°.

I.	0,2040 g	gaben	0,5874	CO ₂	und	0,0976	H ₂ O.
II.	0,1800 g	„	0,5220	CO ₂	„	0,0585	H ₂ O.
	0,1073 g	„	7,2	ccm	Stickgas	bei 23°	u. 735 mm Druck.
					Ber. für		Gef.
					C ₁₃ H ₁₁ ON	I	II
	C		79,10			78,60	79,10
	H		5,60			5,30	5,40
	N		7,20			—	7,10

Die rothe Farbe ist der Verbindung als solcher eigen und nicht etwa auf eine Verunreinigung zurückzuführen; denn sie bleibt auch dann erhalten, wenn man den Aminofluorenalkohol wiederholt unter längerem Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt. In Alkohol und Aether, sowie in Eisessig löst sich die Verbindung leicht, in Benzol und Ligroin schwer.

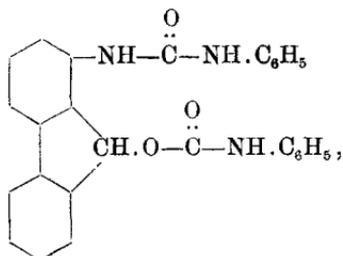
Von conc. Schwefelsäure wird die Verbindung mit dunkelrother Farbe aufgenommen. Beim Eingiessen in Wasser entsteht keine Fällung, wohl aber beim Uebersättigen der verdünnten schwefelsauren Lösung mit Natronlauge; es scheiden sich rothe Flocken ab.

Die Reduction des 1,8-Dinitrofluorens durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure ergiebt der Hauptsache nach ein rothes Product vom Schmelzp. 94°, das wahrscheinlich eine Azo- oder Azoxyverbindung darstellt und nicht weiter untersucht wurde.

Derivate des 1-Amido-9-oxyluorens.

Von denselben sei in erster Linie angeführt

das Additionsproduct mit Phenylisocyanat,



welches entsteht durch Anlagerung von 2 Mol. Phenylisocyanat an 1 Mol. Aminofluorenalkohol. Seine Zusammensetzung beweist die gleichzeitige Anwesenheit von Aminogruppe und Hydroxyl im Ausgangsmaterial.

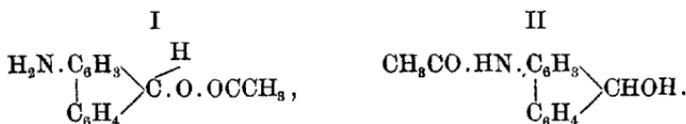
0,6 g Aminofluorenalkohol werden in 100 ccm absolut trockenem Aether gelöst und mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Phenylisocyanat (0,5 g) versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar, erst allmählich scheidet sich aus ihr das Additionsproduct in Gestalt von kleinen rothen Krystallen aus. Nach etwa 2 Tagen ist die Reaction vollendet. Das Additionsproduct wird abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Es schmilzt bei 262° und ist so gleich analysenrein.

0,1300 g gaben 0,3563 CO₂ und 0,0596 H₂O.

0,1160 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck.

	Ber. für C ₂₇ H ₂₁ N ₃ O ₃	Gef.
C	74,47	74,74
H	4,82	5,10
N	9,70	10,10

Acetylderivat des 1-Amino-9-oxyfluorens,



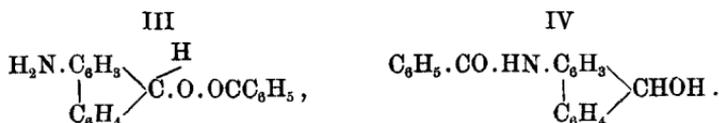
Es bleibt unentschieden, ob der Verbindung die Formel I oder II zukommt, d. h. also ob das Acetyl in das Hydroxyl oder in die Amidogruppe eingetreten ist.

0,8 g Aminofluorenalkohol werden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht und die Lösung hierauf auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit Alkohol und Abdestilliren des entstandenen Essigäthers wird das Acetylderivat aus der Lösung durch Zugabe von Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus viel Benzol gereinigt. Man erhält es so in braungelben Kryställchen vom Schmelzpunkt 200°.

0,1776 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ NO ₂	Gef.
N	5,90	5,85

Benzoylderivat des 1-Amino-9-oxyfluorens,



Für dieses bleibt wieder die Wahl zwischen den beiden Formeln III und IV. Es entsteht glatt beim Benzoyliren des Aminofluorenalkohols nach Schotten-Baumann:

0,8 g der Aminoxyverbindung werden in 200 ccm Aether gelöst und unter fortwährendem Schütteln all-

mählich mit 2 g Benzoylchlorid und 100 ccm starker Natronlauge versetzt. Die Benzoylverbindung scheidet sich hierbei als hellrother Niederschlag ab. Man sammelt ihn durch Filtration und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Die Verbindung bildet fleischfarbene Nadeln und schmilzt bei 260°.

0,1280 g gaben 5,5 ccm Stickgas bei 25° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}NO_2$	Gef.
N	4,60	4,80

Von den Salzen des Aminofluorenalkohols wurde das Chlorhydrat, das Nitrat und das Pikrolonat hergestellt.

Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{11}ON.HCl$, bleibt beim Eindampfen der Base mit verdünnter Salzsäure zurück und kann gut aus Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt werden. Man erhält es so in braungelben Kryställchen, die bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

0,1442 g gaben 0,0910 AgCl.

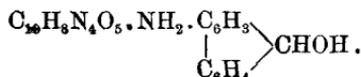
	Ber. für $C_{13}H_{11}ON.HCl$	Gef.
Cl	10,60	10,70

Die Chlorbestimmung wurde derart ausgeführt, dass die heisse wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt wurde. Aus dem Filtrat von Chlorsilber konnte durch Eindampfen das

Nitrat des 1-Amino-9-oxyfluorens, $C_{13}H_{11}ON.HNO_3$

isolirt werden. Es stellt braune Nadelchen dar und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es schmilzt noch nicht bei 300°.

Das *Pikrolonat des 1-Amino-9-oxyfluorens*,



ist von den Salzen das charakteristischste und wird dargestellt, indem man äquivalente Mengen von Amino-

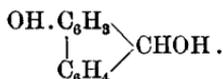
fluorenalkohol und Pikrolonsäure in heiss gesättigter alkoholischer Lösung miteinander vermischt. Hierbei fällt das Pikrolonat aus. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol erhält man es in grüngelben Krystallen; es schmilzt bei 246° unter Zersetzung.

0,1326 g gaben 18,0 cem Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{19}N_5O_8$	Gef.
N	15,10	15,20

9-Oxyfluoryl-1-harnstoff, $C_{13}H_9O.NH—CO—NH$. Die wässrige Lösung von 1-Amino-9-oxyfluorenchlorhydrat wird mit der berechneten Menge Kaliumisocyanat einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich zur Trockne eingedampft. Dem Abdampfrückstand wird der Harnstoff durch Extraction mit Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung scheidet nach dem Einengen beim Erkalten den Harnstoff ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in dunkelbraunen Krystallen erhalten wird. Er schmilzt noch nicht bei 300° .

1,9-Dioxyfluoren (1-Oxyfluorenalkohol),



Das 1-Amino-9-oxyfluoren lässt sich glatt diazotiren:

1 g Aminofluorenalkohol wird unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure verrieben und dann mit einer kalten wässrigen Lösung der äquivalenten Menge Natriumnitrit versetzt. Hierbei geht fast alles in Lösung. Man filtrirt von geringen Mengen ungelöst bleibender Verunreinigungen ab. Das Filtrat ist intensiv gelbbraun gefärbt, und das Diazoniumsalz erinnert in der Farbe seiner wässrigen Lösung an die Diazoniumsalze der Phenanthrenreihe.

Durch Kuppeln mit Azocomponenten erhält man aus der Diazoniumverbindung Farbstoffe, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

9-Oxyfluoren-1-Diazoniumchlorid giebt beim Kuppeln mit	Der erhaltene Farbstoff färbt	
	Wolle in essigsaurer Lösung	Baumwolle in alkalischer Lösung
Sulfanilsäure: dunkelbraune Lösung	schwach braun	
β -Naphtol: dunkelkirschrothe Lösung	braun	schwach braun
α -Naphtol: dunkelkirschrothe Lösung	violett	schwach braun
Na-Naphtionat: braunrothe Lösung	rothbraun	schwach braun

Beim Verkochen der Diazoniumsalzlösung scheidet sich das 1,9-Dioxyfluoren zunächst als braunes Pulver ab. Man nimmt dasselbe zur Reinigung in verdünnter Natronlauge auf, filtrirt von ungelöst gebliebenem Harz ab und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Oxyfluoren scheidet sich in Gestalt von rothbraunen Flocken aus, die abfiltrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen werden. Sie können aus Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelzp. 218—220°.

Zur weiteren Charakteristik wurde die Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylderivat übergeführt. Dasselbe krystallisirt in röthlichbraunen Nadelchen und schmilzt noch nicht bei 300°.

Ueberführung des 1,8-Dinitrofluorennoxims in 1,9-Diaminofluoren mittelst Zinkstaub und Essigsäure.



In gleich unerwarteter Weise wie die Reduction des 1,8-Dinitrofluorenonoxims vollzieht sich auch diejenige des 1,8-Dinitrofluorenonoxims, indem auch hier eine am Benzolkern sitzende Nitrogruppe abgespalten wird, so dass das 1,9-Diaminofluoren resultirt. Man wird hierdurch in der Annahme bestärkt, dass die Stellung der Nitrogruppen in der Nachbarschaft des Methankohlenstoffs deren geringe Haftfestigkeit verursacht.

15 g Oxim werden in einer Mischung von 400 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser heiss gelöst. In die am Rückflusskühler siedende Lösung trägt man allmählich 80 g Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst tief braunroth (Bildung von Azo- und Azoxyverbindungen), hellt sich allmählich auf und wird schliesslich vollkommen farblos. Man filtrirt alsdann die heisse Flüssigkeit durch ein Faltenfilter und lässt das Filtrat in 200 ccm Wasser einfließen. Der zurückbleibende Zinkstaub wird mit heisser, verdünnter Essigsäure, die alsdann mit dem Filtrat vereinigt wird, gut ausgewaschen. Um aus der verdünnten essigsäuren Lösung die Amidoverbindung abzuscheiden, wird sie allmählich unter guter Kühlung mit conc. Natronlauge versetzt, bis das zunächst ausfallende Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Das Amin fällt in Gestalt von weissen Flocken aus, die sich jedoch durch Oxydation rasch braun färben. Man filtrirt durch Tuch und entzieht dem braunen Rückstand das Amin mittelst Aether. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Aetherlösung scheidet sich das Amin nach starkem Einengen in weissen Kryställchen ab, die bei ca. 120° schmelzen und zu Folge Oxydation sich leicht hellbraun färben.

0,1450 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$	Gef.
N	14,30	13,96

Das 1,9-Diaminofluoren löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin.

Constitutionsbeweis für das 1,9-Diaminofluoren durch Ueberführung in 1,9-Dioxyfluoren.

Die Constitution der Verbindung, d. h. die Stellung der Aminogruppen, konnte nicht ohne weiteres aus der Darstellung abgeleitet werden, weil es ja fraglich erschien, ob bei der Reduction die Oximidogruppe oder eine der beiden Nitrogruppen abgespalten worden sei. Somit blieb die Wahl zwischen 1,8- und 1,9-Diamino-

fluoren. Es ergab sich die letztere Formel für das Reductionsproduct, weil beim Diazotiren desselben und Verkochen der Diazolösung die gleiche Dioxyverbindung resultirt, wie aus dem 1-Amido-9-oxyfluoren.

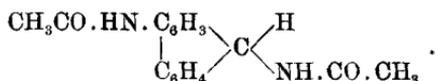
2 g des Diamins werden behufs Diazotirung mit 100 ccm Salzsäure verrieben und unter Eiskühlung allmählich mit der äquivalenten Menge einer wässrigen Natriumnitritlösung versetzt. Man erhält eine dunkelbraune Diazoniumchloridlösung, die bei der Kuppelung mit Phenolen und Aminen schöne Azofarbstoffe liefert, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Diazoniumsalzlösung aus 1,9-Diaminofluoren giebt beim Kuppeln mit	Der erhaltene Farbstoff färbt	
	Wolle in saurer Lösung	Baumwolle in alkalischer Lösung
α -Naphtol: dunkelrothe Lösung	grau	dunkelkirschroth
β -Naphtol: dunkelrothe Lösung	dunkelbraun	lichthimbeerroth
Na-Naphtionat: braune Lösung	orangebraun	hellbraun

Beim Verkochen der Diazoniumsalzlösung scheidet sich ein braunes Pulver aus, dem durch Natronlauge die Dioxyverbindung entzogen wird. Sie wurde aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und genau verglichen mit der auf Seite 35 beschriebenen Dioxyverbindung aus 1-Amino-9-oxyfluoren. Beide Präparate erwiesen sich als identisch. Das Gleiche gilt von den Acetylderivaten.

Derivate des 1,9-Diaminofluorens.

Diacetyl-1,9-diaminofluoren,

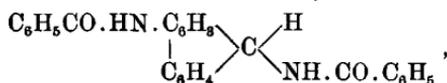


Man erhält es durch Kochen des 1,9-Diaminofluorens mit Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen und schmilzt bei 293°.

0,1635 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	Gef.
N	10,00	9,80

Dibenzoyl-1,9-diaminofluoren,

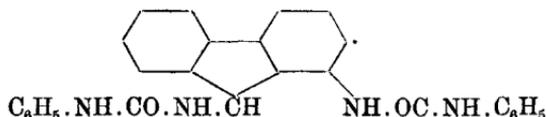


wird aus der Stammsubstanz durch Benzoyliren nach Schotten-Baumann erhalten und krystallisirt in weissen Nadelchen vom Schmelzp. ca. 310°.

0,1520 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.

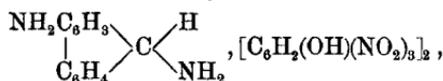
	Ber. für C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂	Gef.
N	6,67	6,90

1,9-Fluoryldi(phenylharnstoff),



entsteht, wenn man das 1,9-Diaminofluoren in ätherischer Lösung mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Phenylisocyanat versetzt. Der Harnstoff scheidet sich aus der ätherischen Lösung bei längerem Stehen allmählich ab. Er bildet weisse Kryställchen und schmilzt bei 258—260°.

1,9-Diaminofluorendipikrat,

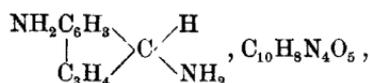


Heissgesättigte Lösungen von 0,3111 g 1,9-Diaminofluoren und 0,6070 g Pikrinsäure werden zusammengegeben. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in grünlichgelben Blättchen ab. Es kann aus Alkohol umkrystallisirt werden und schmilzt dann bei 205° unter Zersetzung.

0,1800 g gaben 25,0 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck

	Ber. für C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₇	Gef.
N	15,90	16,30

1,9-Diaminofluorenmonopikrolonat,



wurde erhalten, als 0,211 g 1,9-Diaminofluoren und 0,528 g Pikrolonsäure in heissgesättigter alkoholischer Lösung mit einander gemischt wurden. Es scheidet sich sogleich in schönen gelbbraunen Krystallen aus, die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 235°.

0,1155 g gaben 18,7 ccm Stickgas bei 24° und 745 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_5$	Gef.
N	17,00	17,60
