

andererseits die Gegenwart von niedrigen Schwefelchloriden alsbald wieder die Abgabe des Chlors aus dieser Verbindung herbeiführe; doch scheint mir diese Erklärung ein Kreisschluss, da sie mit Hülfe der Doppelverbindung den Begriff »katalytische Wirkung« nur umschreibt. Die Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ ist als eventuelles Zwischenproduct der Reaction zwar sehr interessant, die Erklärung der Reaction selbst aber, glaube ich, ergiebt sich eher aus einer Untersuchung über den Einfluss des Aluminiumchlorids auf die Dissociation der verschiedenen Chloride, sowie auch auf diejenige der Moleküle des Schwefels und Phosphors, und solche Versuche habe ich nunmehr gleichfalls in Angriff genommen.

Ob andere Metallhaloide, so besonders das Chromichlorid und Ferrichlorid, sich dem Aluminiumchlorid ähnlich verhalten (vorläufige Versuche haben ein negatives Resultat ergeben), habe ich noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Dagegen kann ich heute schon mittheilen, dass eine solche dissociirende Wirkung nicht nur auf Metallhalogen-salze beschränkt ist, sondern sich auch bei Salzen anderer Säuren findet, worüber ich binnen Kurzem berichten werde.

Berlin, den 28. Mai 1901.

270. Otto Diels: Zur Kenntniss der Fluorens.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. Juni 1901.)

Während die Nitrirung des Anthracens und Phenanthrens nur auf Umwegen gelingt, führt sie beim Fluoren leicht und glatt zum 2-Nitrofluoren¹⁾. Dieses lässt sich, wie Strassburger gezeigt hat, mit Zinn und Salzsäure zum Aminofluoren²⁾ reduciren; weit vortheilhafter ist indessen nach meinen Erfahrungen die Reductionsmethode mit Zinkstaub und Chlorcalcium in verdünnt-alkoholischer Lösung, weil sie schnell und nahezu quantitativ verläuft und ein sehr reines Product liefert. — Da das Aminofluoren noch nicht näher untersucht ist, so habe ich zunächst einige einfache Umwandlungsproducte desselben, nämlich Diazoverbindung, Phenol und Hydrazin, dargestellt.

Die Diazoverbindung, die man leicht in festem Zustande isoliren kann, krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser, ist völlig beständig und in kaltem Wasser verhältnissmässig sehr schwer löslich. Nach den üblichen Reductionsmethoden lässt sie sich leicht in das Fluoryl-

¹⁾ Strassburger, diese Berichte 17, 107 [1884]. ²⁾ Desgl. 17, 108 [1884].

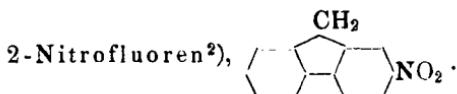
hydrazin umwandeln. Letzteres bildet schöne und schwerlösliche Hydrazone, sodass es zur Charakterisirung von Aldehyden und Ketonen bisweilen mit Vortheil Verwendung finden dürfte.

Die Oxydation des 2-Nitrofluorens führt ganz glatt zum 2-Nitrodiphenylenketon.

Bei der Reduction dieser Verbindung gewinnt man, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Producte. Durch Schwefelammonium wird nur die Nitrogruppe verändert, und es entsteht in guter Ausbeute das noch nicht bekannte 2-Aminofluoren, ein Isomeres des von Graebe auf ganz anderem Wege erhaltenen 4-Aminodiphenylenketons¹⁾.

Durch Diazotirung gelingt man auch hier zu einer wohlkristallisierten, beständigen und schwerlöslichen Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser in das entsprechende 2-Oxyfluoren übergeht. Letzteres gleicht in Aussehen und Verhalten dem Alizarin, doch ist die Farbe der Salzlösungen viel weniger intensiv, und es gelingt nicht, den Farbstoff durch Beizen auf der Faser zu fixiren.

Reducirt man dagegen das 2-Nitrofluoren mit Zinkstaub und Chlorcalcium in verdünnt-alkoholischer Lösung, so beobachtet man intermedial die Bildung des eben erwähnten, tiefgefärbten Amino-ketons, doch wandelt sich dieses bei weiterer Reduction in den 2-Amino-Fluorenan alkohol um.



30 g technisches Fluoren³⁾ werden in 250 ccm heissem Eisessig gelöst, die Lösung auf ca. 50° abgekühlt, mit 40 ccm Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) unter Umschütteln versetzt und auf ca. 80—85° erhitzt. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei ganz feiner, gelblich-weißer Nadeln, die fast reines Nitrofluoren darstellen. Die Ausbeute beträgt 90—100 pCt. vom Fluoren. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Nitrofluorens liegt bei 153°, während die ganz reine Verbindung bei 156° (corr.) schmilzt.

2-Aminofluoren.

30 g trocknes und möglichst fein gepulvertes Nitrofluoren werden in 1 L Alkohol vom specifischen Gewicht 0.87 aufgeschlämmt, mit

¹⁾ Graebe, Ann. d. Chem. 284, 310 [1894].

²⁾ Die hier angegebene Nitrirungsvorschrift bietet gegenüber der Strassburger'schen wesentliche Vortheile.

³⁾ Für die gütige Ueberlassung grösserer Mengen Fluoren sage ich Hrn. Professor Dr. Krämer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

einer Lösung von 10 g Chlorcalcium in 15 ccm Wasser, sowie 300 g Zinkstaub versetzt und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man filtrirt sodann heiss vom Zinkstaub ab, zieht Letzteren nochmals mit siedendem Alkohol aus und versetzt die vereinigten Filtrate mit viel Wasser. Dabei scheidet sich das Aminofluoren als dicker, weisser Krystallbrei aus, der filtrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Ausbeute ca. 85 pCt. der Theorie. Die Verbindung ist bereits ziemlich rein und schmilzt bei 123°. Zur völligen Reinigung krystallisiert man sie aus verdünntem Alkohol um, wobei sie in compacten, büschelförmig verwachsenen Nadeln anschiesst und der Schmelzpunkt sich auf 129° (corr. 130°) erhöht¹⁾.

0.2471 g Sbst.: 16.9 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{13}H_{11}N$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.87.

Das Aminofluoren bildet schöne, schwerlösliche Salze.

Zur Darstellung des salzauren Salzes erhitzt man am besten 2 g feingepulvertes Aminofluoren mit 55 ccm Wasser und 2.7 g Salzsäure (1.19) zum Sieden, wobei klare Lösung stattfindet. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in glänzenden, unregelmässigen Blättchen aus. In salzsäurehaltigem Wasser ist das Hydrochlorat viel schwerer löslich, es wird daher aus der heissen, wässrigen Lösung selbst durch verdünnte Salzsäure sofort abgeschieden. Die salzaure Lösung des Amino-Fluorens färbt den Fichtenspahn intensiv feuerroth.

Das Sulfat ist noch schwerer löslich und bildet flimmernde, undeutlich gezackte Krystallblättchen.

2-Diazofluorenchlorid.

15 g Aminofluoren werden mit 550 ccm Wasser sehr sorgfältig verrieben, mit 20 g concentrirter Salzsäure (1.19) versetzt und zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung kühlt man dann schnell auf ca. 40° ab, sodass sich das Salz möglichst feinkörnig abscheidet und fügt eine gesättigte, wässrige Lösung von 6 g Natriumnitrit unter Unschrütteln hinzu. Hierbei verschwindet das Salz, und es entsteht eine klare, braungelbe Lösung, die beim Abkühlen mit Eis zu einem dicken Brei feiner, reingelber Nadeln gesteht. Diese saugt man ab, löst sie zur völligen Reinigung in warmem Alkohol und fällt mit Aether.

Die Ausbeute an festem, reinem Diazosalz beträgt 100 pCt. vom Gewichte des Aminofluorens.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie enthält dann 2 Moleküle Wasser, die sie ohne Zersetzung nicht abgiebt:

¹⁾ Strassburger gibt den Schmelzpunkt des Aminofluorens zu 124--125° an.

0.1673 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1600 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2075 g Sbst.: 18.6 ccm N (16.5°, 765 mm). — 0.1991 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.
 $C_{13}H_9N_2Cl \cdot 2H_2O$. Ber. C 58.97. H 4.92, N 10.58. Cl 13.21.
 Gef. » 59.06, » 4.93, » 10.67, 10.63, 10.50, » 13.44.

Das Fluorendiazoniumchlorid bildet in reinem Zustande schöne, tiefgelbe Nadeln, die sich an Luft und Licht allmählich etwas grünlich färben. Beim schnellen Erhitzen verpufft die Verbindung schwach unter Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich bei ca. 116° bräunlich und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 118—119° (corr. 119—120°).

In kaltem Wasser ist der Diazokörper verhältnismässig schwer löslich: 1 Theil bedarf zu seiner Lösung etwa 40 Theile Wasser von 18°. Sehr reichlich löst er sich dagegen in heissem Wasser und scheidet sich beim schnellen Abkühlen unverändert in gelben Nadeln ab. Erhitzt man die wässrige Lösung zum Kochen, so tritt Stickstoffentwicklung, Verharzung und Bildung des Phenols ein.

Auch von warmem Alkohol wird das Salz reichlich aufgenommen und durch Aether in schönen Nadeln ausgefällt.

Noch schwerer löslich als das Diazoniumchlorid sind das entsprechende Bromid und Jodid.

Das Erstere fällt aus der Diazolösung durch Bromwasserstoff sofort in weisslichen verfilzten Nadeln aus, während das analog entstehende Jodid gelb aussieht. Beide Salze sind selbst in heissem Wasser schwer löslich.

Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Kaliumbichromat erzeugen in der wässrigen Lösung des Diazosalzes sehr schwer lösliche Doppel-salze. Die beiden Ersteren sind gelblichweiss, das Letztere orange-farbig.

Mit Phenolen und Phenolsulfosäuren bildet die Diazoverbindung sofort die entsprechenden Azofarbstoffe, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

2-Oxyfluoren.

1 Theil Diazofluorenchlorid wird in etwa 60—70 Theilen Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Stickstoffentwicklung erwärmt. Das Rohproduct, welches aus einer bräunlichen Krystallmasse besteht, behandelt man nach dem Abfiltriren mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt abermals und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei fällt das Phenol zunächst als weisse, voluminöse Masse aus, die beim kurzen Erwärmen kry stallinisch wird. — Die Ausbeute ist sehr schwankend. — Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus siedender 50-procentiger Essigsäure umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2005 g Sbst.: 0.6333 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.71, H 5.49.

Gef. » 86.14, » 5.59.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz von 166° ab und schmilzt scharf bei 168° (corr. 171°).

In kaltem Wasser fast unlöslich, wird die Verbindung wenig von siedendem Wasser aufgenommen und beim Erkalten wieder in flimmernden Blättchen abgeschieden. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung keine Färbung hervor.

In Aether, Alkohol und Aceton löst sich das Oxyfluoren sehr leicht, ebenso in heissem Chloroform und heißer Essigsäure. Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisiert es beim Erkalten in büschelförmig verwachsenen Nadeln. — Sehr schwer löslich ist die Verbindung in Ligroin.

In verdünnten Alkalilaugen und heißem Ammoniak löst sich das Phenol leicht. Das Kaliumsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch starke Kalilauge in kleinen Nadeln abgeschieden. Verdünnte Säuren fällen das Phenol aus seinen Salzlösungen amorph und voluminös aus, doch geht es beim Erwärmen sofort in den krystallinischen Zustand über.

2-Fluorylhydrazin.

12 g Diazofluorenchlorid werden in 500 g Wasser gelöst und eine gesättigte, wässrige Lösung von 2½ Mol.-Gew. Natriumsulfit (= 36 g 40-prozentige Bisulfitlauge, mit 33-prozentiger Natronlauge neutralisiert) hinzugegeben. Zu der zuerst rothbraunen, bald gelb werdenden Mischung fügt man weitere 500 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei klare Lösung eintritt. Nun giebt man 40 g Zinkstaub und 100 ccm 50-prozentige Essigsäure hinzu, filtrirt, sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, und versetzt das Filtrat noch heiß mit ⅓ des Volumens rauchender Salzsäure, wobei das salzaure Fluorylhydrazin sofort in gelblich-weissen, krystallinischen Flocken ausfällt. Nach einigen Stunden saugt man das Salz ab, löst es in ca. 1 L siedendem Wasser und übersättigt noch heiß mit Ammoniak. Dabei scheidet sich das Fluorylhydrazin als ganz weisse, mitunter voluminös amorphe, meistens jedoch krystallinische Masse ab. Man kühlte unter Luftabschluss ab, saugt dann möglichst schnell auf ein Leinwandfilter, wäscht mit Wasser aus und trocknet das Hydrazin sofort im Vacuum. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde das trockne Robproduct aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2009 g Sbst.: 0.5852 g CO₂, 0.1111 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 772 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.58, H 6.12, N 14.27.

Gef. » 79.44, » 6.14, » 14.05.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Verbindung bei 165° zu sintern und schmilzt bei $167-168^{\circ}$ (corr. $170-171^{\circ}$).

In kaltem Wasser ist das Hydrazin unlöslich; die in der Siedehitze hergestellte Lösung reducirt Fehling'sche und Silber-Lösung sofort.

In der Kälte wird das Fluorylhydrazin nur schwierig von den üblichen Solventien aufgenommen, in der Wärme viel reichlicher. Aus der heiss gesättigten, alkoholischen Lösung fallen beim Abkühlen glänzende, fast farblose Blättchen aus, die häufig büschelförmig angeordnet sind. Die Krystallisation aus Chloroform besteht aus hübschen, vierseitigen, rhombischen Tafeln. — Da das Hydrazin auch in Aether schwer löslich ist, so gelingt seine Isolirung durch Ausäthern nur bei Anwendung grosser Aethermengen. — Eisessig und auch 50-prozentige Essigsäure lösen das reine Hydrazin schon in der Kälte. —

Die Salze des Fluorylhydrazins sind sehr schwer in Wasser löslich. Am besten gelingt ihre Darstellung, wenn man die Base in 50-prozentiger Essigsäure löst und die betreffenden Säuren hinzufügt. Durch Fällen mit verdünnter Salzsäure gewinnt man so das in unregelmässigen Blättchen krystallisirende Chlorid, während durch verdünnte Schwefelsäure das Sulfat entsteht, welches büschelförmig verwachsene Blättchen bildet. — Während das reine und trockne Fluorylhydrazin recht haltbar ist, oxydiren sich feuchte und unreine Präparate rasch unter Bräunung.

Mit Aldehyden und Ketonen bildet die Base schwer lösliche, schön krystallisierte Hydrazone.

1. Benzaldehyd-Fluorylhydrazon.

0.5 g Fluorylhydrazin wird in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und mit einer Mischung von 0.25 g Benzaldehyd und 2 ccm Alkohol versetzt. Sofort fällt das Hydrazon als dichter, weissgelber Niederschlag aus, der mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus siedendem Essigester umgelöst wird. Man erhält so schöne, gelbliche, glänzende Blättchen, die beim Erhitzen von etwa 182° ab sintern und unscharf um 188° schmelzen.

0.1631 g Sbst.: 13.7 ccm N (10° , 756.5 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.72.

2. Furfurol-Fluorylhydrazon.

Zu einer Lösung von 0.5 g Fluorylhydrazin in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure giebt man eine solche von 0.25 g Furfurol in 2 ccm Alkohol schnell hinzu. Das Hydrazon, welches sich auch hier sofort abscheidet, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Essigester glän-

zende, bräunliche Blättchen, die bei 186—187° (corr. 190—191°) schmelzen.

0.1745 g Sbst.: 14.6 ccm N (9°, 759.5 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. N 10.18. Gef. N 10.07.

3. Aceton-Fluorylhydrazon.

Man löst 1.1 g Fluorylhydrazin in 10 ccm 50-prozentiger Essigsäure und fügt 0.3 g Aceton hinzu. Das sofort ausfallende Hydrazon wird aus siedendem Alkohol umgelöst und dann in bräunlichen, flimmernden Täfelchen erhalten. Beim Erhitzen sintert es von ca 125° und schmilzt bei 135—136° (corr. 137—138°).

0.1996 g Sbst.: 0.5910 g CO_2 , 0.1206 g H_2O .

$C_{16}H_{16}N_2$. Ber. C 81.01, H 6.75.

Gef. » 80.75, » 6.71.

4. Acetessigester-Fluorylhydrazon.

Aus 0.5 g Fluorylhydrazin in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure und 0.5 g Acetessigester in 3 ccm Alkohol entsteht beim Zusammengiessen das schön krystallisirende Hydrazon. Aus Alkohol in der Hitze umgelöst, bildet es prachtvoll glänzende, schwach gelbliche Nadeln, die bei 123° (corr. 124°) schmelzen.

0.2018 g Sbst.: 0.5491 g CO_2 , 0.1226 g H_2O .

$C_{19}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 74.03, H 6.49.

Gef. » 74.21, » 6.75.

2-Nitrofluorenon.

Das 2-Nitrofluorenon hat man früher durch Nitrirung des Diphenylenketons in keineswegs glatter Reaction erhalten. Quantitativ dagegen verläuft die Oxydation des Nitrofluorens.

30 g möglichst fein gepulvertes Nitrofluoren werden mit 300 ccm Eisessig und 102 g gröslich zerstossenem Natriumchromat am Rückflusskühler gekocht. Zunächst entsteht eine klare, dunkelbraune Lösung, die sich bald mit glänzenden Krystallnadeln erfüllt. Nach 1 Stunde lässt man erkalten, filtrirt dann den Krystallbrei ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Die so erhaltenen, glänzenden, schwefelgelben Krystalle schmelzen bei 218—219° (corr. 222—223°), sind also völlig rein.

2-Aminofluorenon.

Man vertheilt 10 g sehr fein gepulvertes Nitrofluorenon in 600 ccm absolutem Alkohol, fügt 70 ccm concentrirtes, wässriges Ammoniak hinzu und leitet in die schwach siedende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Das Nitrofluorenon verschwindet allmählich, und nach etwa 1½ Stunde resultirt eine klare, tiefrothe Flüssigkeit. Nun destillirt man etwa 500 ccm ab, filtrirt und versetzt das Filtrat mit viel Wasser.

Dabei fällt ein schmutzig violetter Krystallbrei aus, der im wesentlichen aus der gesuchten Verbindung, gemengt mit Schwefel, besteht. Er wird abgesaugt und mit einem Gemisch von 100 ccm Wasser und 20 ccm verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Vom Ungelösten filtrirt man heiß ab und übersättigt das Filtrat sofort mit Ammoniak. So erhält man tiefviolette Krystallflocken, die einmal aus ziemlich wenig heißem, absolutem Alkohol umgelöst werden und dann in prachtvoll glänzenden, tiefvioletrothen, dicken Prismen anschliessen. Die Ausbeute an dieser fast reinen Verbindung beträgt etwa 65 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde der Körper noch einmal aus Alkohol umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

0.2009 g Sbst.: 0.5889 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 12.5 ccm N (17.5°, 770 mm).

C₁₃H₉ON. Ber. C 80.00, H 4.61, N 7.17.

Gef. » 79.94, » 4.71, » 7.13.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert das Aminofluorenon von 156° ab und schmilzt bei 160° (corr. 163°) zu einer tiefrothen Flüssigkeit.

In Wasser fast unlöslich, löst sich die Verbindung in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich reichlich, so in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform. Sehr schwer löslich ist sie dagegen in Petroläther. — Auch von Eisessig und heißer Essigsäure wird sie leicht aufgenommen.

Das 2-Aminofluorenon ist nur eine schwache Base, denn die aus saurer Lösung sich abscheidenden, prachtvoll krystallisirenden Salze werden bereits durch Wasser zerlegt. Auffallend ist der enorme Farbenunterschied zwischen Base und zugehörigen Salzen; Letztere sind nämlich hellgelb gefärbt, während das Aminofluorenon, wie schon erwähnt, eine tiefvioletrothe Farbe besitzt.

Dargestellt wurde das Hydrochlorat: 5 g feingepulverte Base werden mit einer Mischung von 130 ccm Wasser und 12 ccm Salzsäure (1.19) zum Sieden erhitzt, mit Thierkohle aufgekocht und filtrirt. Beim Erkalten krystallisiert das salzaure Salz in sternförmig gruppierten, stark glänzenden, gelblichen Prismen aus. Zur Analyse wurden diese filtrirt und im Vacuum über Kalibhydrat und Schwefelsäure getrocknet:

0.2010 g Sbst.: 0.4958 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.2643 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 749.5 mm). — 0.2087 g Sbst.: 0.1297 g AgCl.

C₁₃H₉ON.HCl. Ber. C 67.38, H 4.30, N 6.04, Cl 15.33.

Gef. » 67.27, » 4.45, » 5.99, » 15.33.

Die salzaure Lösung des Aminoketons färbt einen Fichtenspahn intensiv feuerrot.

Phenylhydrazon des 2-Aminofluorenons.

0.5 g des eben beschriebenen Ketons werden in 10 ccm siedendem, absolutem Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von 0.3 g Phenyl-

hydrazin und 3 ccm 50-procentiger Essigsäure versetzt. Kocht man einige Minuten, so tritt ein Farbenumschlag ein. Die tiefrote Lösung wird braungelb, und nach etwa $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen scheiden sich prachtvoll goldgelbe, wawellitartige Krystalldrusen aus, die von der Mutterlauge befreit und einmal aus siedendem Alkohol umgelöst werden.

Beim Erhitzen sintert das Hydrazon von etwa 138° und schmilzt nicht sehr scharf bei 146° (corr. 148°).

0.2008 g Sbst.: 21.9 ccm N (18° , 751 mm).

$C_{19}H_{15}N_3$. Ber. N 12.63. Gef. N 12.45.

4-Aminobiphenylcarbonsäure.

Graebe¹⁾ hat bei der Kalischmelze des 4-Aminofluorenons in glatter Reaction Phenanthridon erhalten. Dagegen wird das von mir dargestellte 2-Aminofluorenon unter Bildung einer Aminobiphenylcarbonsäure aufgespalten.

3 g feingepulvertes Aminofluorenon werden mit 9 g gepulvertem Aetzkali gemischt, einige Tropfen Wasser hinzugefügt, im Paraffinbad auf 260° erhitzt und ca. 20—25 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die rothe Substanz schmilzt zunächst und verwandelt sich schliesslich in eine grüngraue, körnige Masse. Man pulvrisirt diese, löst sie in 15 ccm Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Von dem in braunen Flocken ausfallenden Nebenproduct filtrirt man ab und übersättigt das Filtrat mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Dabei fällt ein Oel aus, das beim Reiben bald fest wird und dann eine weisse, körnige Masse bildet. Ausbeute 2.2 g. Die Verbindung, die nicht ganz scharf um 215° schmilzt, wurde zur Analyse zweimal aus siedendem Alkohol umgelöst, aus dem sie in hübschen, weissen, spindelförmigen Blättchen krystallisiert:

0.1687 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.2151 g Sbst.: 12.2 ccm N (20° , 746 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N$. Ber. C 73.24, H 5.17, N 6.57.

Gef. » 73.24, » 5.51, » 6.37.

Die Verbindung ist in heissem Wasser schwer löslich, ebenso in siedendem Alkohol. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisiert sie in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Auch heisses Aceton, Chloroform und Aether lösen nur schwierig.

2-Diazo fluorenonchlorid.

2 g 2-Aminofluorenon werden mit 70 ccm Wasser sorgfältig verrieben, 6 g Salzsäure (1.19) hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Die

¹⁾ Graebe, Ann. d. Chem. 284. 312 [1894].

klare Lösung kühlt man schnell auf ca. 50° ab und trägt eine concentrirte, wässrige Lösung von 0.8 g Natriumnitrit unter Umschütteln ein, wobei das Salz in Lösung geht. Beim Abkühlen erhält man das Diazosalz in goldglänzenden, kleinen, gelblichen Nadeln in einer Ausbeute von 1.5 g.

Die Verbindung ist analog dem 2-Diazo fluorenchlorid recht beständig: Im Reagensglas schnell erhitzt oder mit einem heissen Draht berührt, zersetzt sie sich heftig unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sie sich bei 128°. Kaltes Wasser löst das Diazoniumchlorid ziemlich schwer, aus heissem lässt es sich unzersetzt umkrystallisiren. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Stickstoffentwickelung und Bildung des Phenols ein.

2-Oxyfluoren.

Bei der Ueberführung des 2-Aminofluorenons in das entsprechende Phenol ist es zweckmässig, von dem reinen Diazofluorenonchlorid auszugehen: 3 g Diazofluorenonchlorid werden mit ca. 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit mit rothbraunen Nadeln erfüllt. Diese filtrirt man ab und krystallisiert sie aus siedender, 50-prozentiger Essigsäure unter Anwendung von Thierkohle um. Man erhält so prachtvoll glänzende, alizarinrothe Krystallnadeln in einer Ausbeute von etwa 55 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.1786 g Sbst.: 0.5218 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₁₃H₈O₂. Ber. C 79.59, H 4.08.

Gef. » 79.66, » 4.48.

Erhitzt, sublimirt die Substanz schon vor dem Schmelzen, sie sintert von ca. 200° ab und schmilzt bei 206—207° (corr. 210—211°).

Von siedendem Wasser wird der Körper nur wenig aufgenommen, von kaltem garnicht. Alkohol und Aether lösen in der Kälte nur wenig, in der Wärme reichlicher. Geeignete Krystallisierungsmittel sind warmer Eisessig und heisse, 50-prozentige Essigsäure.

Von Alkalilaugen wird das Phenol leicht, schwieriger von Ammoniak mit weinrother Farbe gelöst. Verdünnte Säuren fällen es aus seinen Salzlösungen in kleinen, röthlichen Nadeln.

2-Amino-9-Fluorenalkohol.

Man suspendiert 5 g fein gepulvertes 2-Nitrofluoren in 250 ccm Alkohol (spec. Gew. 0.87), fügt eine Lösung von 3 g Chlorcalcium in 5 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub hinzu und kocht am Rückflusskübler. Sofort nach Beginn des Erhitzens färbt sich das Gemisch tiefroth (Bildung von Aminofluoren), entfärbt sich aber nach 15

Minuten völlig. Nach 20 Minuten filtrirt man heiss vom Zinkstaub und destillirt vom Filtrate etwa 180 ccm ab. Der Rückstand lässt beim Erkalten 2.5 g eines röthlichen, krystallinischen Productes ausfallen. Dieses löst man unter Anwendung von Thierkohle zweimal aus siedendem Alkohol um und erhält dann prachtvoll irisirende, farblose Nadeln:

0.1700 g Sbst.: 0.4988 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1833 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 80.20, H 5.57, N 7.10.
Gef. • 80.02, » 5.77, » 6.93.

Beim Erhitzen sintert die Verbindung von 192° und schmilzt bei 196° (corr. 200°).

In Aether sehr wenig löslich, wird der Aminofluorenalkohol von heissem Alkohol, Aceton und Chloroform ziemlich reichlich aufgenommen, ebenso von warmem Eisessig und heißer 50-prozentiger Essigsäure. Mit Mineralsäuren bildet die Verbindung beständige Salze. In verdünnter Salzsäure ist sie auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, und beim Erkalten krystallisiert das Hydrochlorat in dicken, oft zu Büscheln verwachsenen Prismen.

Kalte verdünnte Salpetersäure verwandelt den Aminofluorenalkohol sofort in das schön krystallisirende Nitrat. Dieses löst sich in der Wärme ziemlich leicht und scheidet sich beim Abkühlen wieder in feinen, sternförmig vereinigten Prismen ab. Das Sulfat ist in der Wärme ziemlich leicht löslich. Es krystallisiert in sehr regelmässig gebildeten Prismen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit tiefblauer Farbe aufgenommen; durch wenig Wasser schlägt diese in smaragdgrün um; mehr Wasser ruft völlige Entfärbung und Bildung eines weissen, amorphen Productes — wahrscheinlich des Diaminofluoreäthers — hervor.

Das Studium der Fluorenverbindungen ist auch auf die Chinoline des Fluorens und Fluorenons, auf die Diamine des Fluorens, sowie auf das Fluorenkalium ausgedehnt worden.