

549. Otto Diels und Otto Staehlin: Darstellung und Eigenschaften einiger Chinolinbasen des Fluorens und Fluorenon.

(II. Mittheilung über Fluoren.)

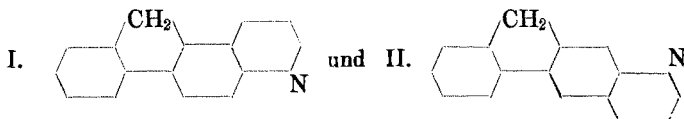
[Aus dem 1. Berliner Universitäts-Laboratorium]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Das 2-Aminofluoren, dessen Darstellung der Eine von uns kürzlich¹⁾ beschrieben hat, lässt sich — wie aus der vorliegenden Mittheilung hervorgeht — nach der Skraup'schen Synthese leicht in die entsprechende Chinolinbase überführen; ja, die Synthese verläuft sogar aussergewöhnlich glatt, wenn man sich als Oxydationsmittel der von Knüppel²⁾ zu ähnlichen Zwecken besonders empfohlenen Arsensäure bedient.

Das Fluorenchinolin ist eine prächtig krystallisirende Base, die sehr charakteristische und schwer lösliche Salze bildet.

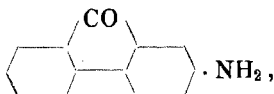
Unter den theoretisch möglichen beiden Formeln:



haben wir vorläufig auf experimentellem Wege keine Auswahl treffen können.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure werden 4 Atome Wasserstoff addirt; da die so entstehende, ausserordentlich charakteristische Verbindung sich durch die typischen Derivate als secundäre Base erweist, so lässt sich wohl nicht bezweifeln, dass die Hydrirung am Pyridinkern stattgefunden hat. — Die weitere Reduction mit Natrium und Amylalkohol scheint zwar möglich zu sein, doch haben wir noch kein entscheidendes Resultat erhalten.

Bei der Oxydation des Fluorenchinolins wird die Methylengruppe zur Ketongruppe oxydirt; es entsteht also ein Chinolin des Fluorenon. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man das von dem Einen von uns³⁾ vor einiger Zeit beschriebene 2-Aminofluoren,



der Skraup'schen Synthese unterwirft. Da die beiden Methoden fast quantitativ verlaufen, so sind sie zur Darstellung dieser Verbindung gleich geeignet.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1759 [1901].

²⁾ Diese Berichte 29, 703 [1896].

³⁾ Diese Berichte 34, 1764 [1901].

Bei der Kalischmelze wird Fluorenonchinolin in der für die Fluorenonabkömmlinge typischen Weise verändert. Es findet Aufspaltung des Fünfrings unter Bildung einer Phenylchinolincarbonsäure statt. Die Versuche, diese Säure durch Permanganat weiter zu oxydiren, haben uns noch kein sicheres Resultat geliefert, sollen indessen noch fortgesetzt werden. Vielleicht erhält man auf diesem Wege Aufschluss über die Constitution des Fluorenonchinolins.

Fluorenonchinolin.

Man vermischt 25 g 2-Aminofluoren mit 75 g wasserfreiem Glycerin, fügt 38 g feingepulverte Arsensäure und 40 g concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt vorsichtig am Rückflusskühler.

Um hierbei jede Ueberhitzung zu vermeiden, muss die Masse öfter durchgeschüttelt werden. Bei etwa 140° tritt das Sieden ein, und die Reaction verläuft ohne jede Heftigkeit. Man erhält das Gemisch so lange im gelinden Sieden, bis sich kein unverändertes Aminofluorensulfat mehr an den Gefässwandungen absetzt, wozu 4—5-stündiges Erhitzen erforderlich ist. Hierauf giesst man die siedende, dunkel-gelbbraune Flüssigkeit in 1½ L heisses Wasser und versetzt mit dem grössten Theil der berechneten Menge Natronlauge (40 ccm Natronlauge, 33-procentig). Hierbei fällt eine geringe Menge flockig kohligter Producte aus; man giebt etwas Thierkohle hinzu, kocht nochmals auf und filtrirt siedendheiss. Das klare, gelbe Filtrat wird nach dem Erkalten mit Alkali oder Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base in etwas graugefärbten Flocken abscheidet, die man abfiltrirt und mit kaltem Wasser auswäscht. Die Ausbeute an Rohproduct (Schmp. 120°) beträgt 24.5 g = 80 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung führt man das Rohproduct am besten in das schwer lösliche, salzsaure Salz über. Zu diesem Zweck löst man die Base unter Zusatz von etwas Thierkohle in heisser, verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und lässt erkalten. Dabei erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei hübscher, gelblich gefärbter Nadelchen.

Durch Lösen des Salzes in etwas mit Salzsäure angesäuertem Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man die Base in undeutlich krystallinischer Form, aber fast reinem Zustande.

Um ein ganz reines Product zu gewinnen, äthert man die alkalisch gemachte Flüssigkeit aus und verdampft den Aether. Es hinterbleiben dann prächtig glänzende, weisse Blättchen, die bei 133° schmelzen.

Zur Analyse wurden diese im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

0.2001 g Sbst.: 0.6490 g CO₂, 0.0941 g H₂O: — 0.3071 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 766.5 mm).

C₁₆H₁₁N. Ber. C 88.42, H 5.11, N 6.47.
Gef. » 88.46, » 5.23, » 6.28.

Die Base bildet sternförmig angeordnete Nadeln oder Blättchen; sie schmilzt bei 133° (corr. 134.5°) und siedet bei 390—400° fast unzersetzt.

In kaltem Wasser unlöslich, wird sie spurenweise von siedendem Wasser aufgenommen und ist mit Wasserdampf ganz wenig flüchtig. Kalter Alkohol löst die Verbindung ziemlich schwer, heisser dagegen leicht; sie krystallisirt daraus in sternförmig vereinigten, gekrümmten Nadelchen.

Aehnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse der Base in Methylalkohol, Benzol und Aceton. Von Aether wird sie nur in frisch abgeschiedenem Zustande leicht aufgenommen, schwierig dagegen nach dem Trocknen.

Chloroform löst bereits in der Kälte, und die Verbindung lässt sich aus dieser Lösung durch Ligroin in wedelförmigen Krystallen ausfällen.

Aus siedendem Ligroin — von dem die Base etwa 40 Theile zur Lösung bedarf — krystallisirt sie in grossen, wavelitartigen Krystalldrüsen.

In heisser, verdünnter Salzsäure ist der Chinolinkörper sehr leicht mit gelber Farbe löslich. Beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in hellgelben, sternförmig angeordneten, gekrümmten Nadeln. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 110° abgibt. Das wasserfreie Salz ist heller gefärbt und schmilzt bei 235° (corr. 241°) unter Zersetzung.

Kocht man die wässrige Lösung des Salzes, so findet theilweise Dissociation in die freie Base und Salzsäure statt. Die salzsaure Lösung des Salzes färbt einen Fichtenspahn feuerroth.

Auch in heisser, verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base leicht. Das entstehende Sulfat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet feine, grünlichgelbe, gekrümmte Nadeln.

Das Nitrat der Base, wie man es beim Auflösen derselben in heisser, verdünnter Salpetersäure gewinnt, ist schwach gelb gefärbt, fällt zunächst ölig aus und erstarrt dann zu kleinen, sternförmig verwachsenen Nadelchen, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

In der salzsauren Lösung des Chinolins erzeugt Platinchlorid sofort einen hell-orangefarbenen Niederschlag des auch in heissem Wasser ungemein schwer löslichen Chloroplatinats, welches kleine, schöne Nadelchen bildet.

In gleicher Weise entstehen mit Kaliumbichromat und Quecksilberchlorid die entsprechenden Doppelsalze, Ersteres ist rothgelb, Letzteres schwach hellgelb gefärbt, Beide sind in heissem Wasser sehr schwer löslich und bilden feine Nadeln.

Jodmethylat.

1.5 g Chinolinbase wird in wenig warmem Methylalkohol gelöst und mit 1.5 g Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach ca. 8 Minuten beginnt die Abscheidung des Jodmethylates in feinen, goldgelben Nadeln, deren Menge sich durch längeres Erhitzen noch vermehrt. Nach einer Stunde lässt man erkalten, filtrirt die Krystalle ab und wäscht sie mit Methylalkohol.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus viel siedendem Methylalkohol umkrystallisirt. Sie enthält dann 1 Molekül Krystallwasser, das sie bei 110° unter Dunkelfärbung völlig abgiebt.

0.3292 g lufttrockne Sbst.: 0.2056 g AgJ. — 0.3927 g lufttrockne Sbst.: 0.0178 g H₂O.

C₁₇H₁₄NJ + H₂O. Ber. J 33.64, H₂O 4.78.

Gef. » 33.75, » 4.53.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich der Körper bei 235° (corr. 241°) dunkel und zersetzt sich, ohne zu schmelzen.

Tetrahydrochinolin des Fluorens.

Man löst 5 g Chinolinbase in 50 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und lässt die Lösung aus einem Tropftrichter allmählich zu einem kochenden Gemisch von 20 g Zinngranalien und 120 g rauchender Salzsäure hinzutropfen. Nach einiger Zeit bildet sich ein grünlich-gelbes Oel, das aus einem Gemisch verschiedener Zinndoppelsalze besteht. Nachdem alles Metall gelöst ist, fügt man nochmals dieselbe Menge Zinn und Salzsäure hinzu und setzt das Erhitzen fort, bis das Zinn abermals fast gänzlich verschwunden ist. Die zuerst grünlich-gelbe Flüssigkeit entfärbt sich dabei völlig, die anfangs ölige Masse wird körnig und nimmt schliesslich krystallinische Structur an. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt, der Niederschlag in viel siedendem Wasser gelöst und in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Nachdem das Zinn ausgefällt ist, kühlt man in Eis ab und filtrirt. Im Filtrate ist nur sehr wenig salzsaures Salz gelöst; dieses ist vielmehr fast völlig in dem Zinnniederschlage enthalten. Zur Gewinnung des Salzes kocht man Letzteren mehrmals mit je 150 ccm mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser aus und vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz von Salzsäure zu dem Filtrate. Verarbeitet man auch noch das erste Filtrat vom Schwefelzinnniederschlage auf Salz, so ist die Ausbeute so gut wie quantitativ.

Das so resultirende Hydrochlorat der Base ist schneeweiss, prachtvoll krystallisirt und liefert durch Uebersättigen mit Alkalien bereits ein recht reines Product.

Zur Analyse wurde dieses noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1967 g Sbst.: 11.55 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{16}H_{15}N$. Ber. C 86.80, H 6.85, N 6.35.

Gef. » 86.92, » 6.99, » 6.60.

Die Base bildet schöne, glänzend weisse, unregelmässig verwachsene Nadeln oder Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr scharf bei 141.5° (corr. 143°) schmelzen.

In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen wird sie in der Siedehitze in geringer Menge aufgenommen und beim Erkalten in flimmernden Blättchen wieder abgeschieden.

In Alkohol ist sie schwerer als die ursprüngliche Base löslich; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Die Löslichkeit in Methylalkohol ist dieselbe wie in Aethylalkohol.

Leicht aufgenommen wird die Hydrobase von Aether, Aceton, Benzol und Chloroform; aus letzterer Lösung scheidet sie sich auf Ligroinzusatz in feinen Kryställchen ab.

Das salzsaure Salz der hydrirten Verbindung ist bereits oben beschrieben worden. Es krystallisirt in prächtigen, weissen, glänzenden Spiessen und ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich. 1 Theil bedarf bei gewöhnlicher Temperatur etwa 350 Theile, bei 100° ca. 16 Theile zur Lösung. Mit reinem Wasser erleidet das Salz spurenweise hydrolytische Spaltung.

Die salzsaure Lösung des Salzes färbt einen Fichtenspahn intensiv feuerroth.

In heisser, verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base ziemlich leicht. Das Sulfat scheidet sich beim Abkühlen zunächst ölig ab, erstarrt aber bald zu atlasglänzenden Blättchen.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Base in der Kälte ziemlich schwer mit gelbgrüner Farbe auf, die beim Erwärmen in röthlich übergeht.

Durch Lösen des Tetrahydrürs in Essigsäure und Versetzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht das Nitrat, welches weisse, unregelmässig gezackte Spiesse bildet, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Löst man die Base direct in verdünnter Salpetersäure, so tritt Blaufärbung ein, die beim Erwärmen in roth übergeht und schliesslich einer schmutzig braunen Fällung Platz macht.

Platinchlorid erzeugt mit dem Hydrochlorat das schwach orange gefärbte Platindoppelsalz, das auch in kochendem Wasser enorm schwer löslich ist und in feinen, dünnen Nadeln krystallisirt. Etwas leichter wird dasselbe von Alkohol aufgenommen.

In verdünnten, neutralen oder schwach sauren Salzlösungen bringen die verschiedensten Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Kaliumbichromat oder Chlorkalk, eine prächtige, indigoblaue Färbung hervor, die bald violett wird und schliesslich in eine schmutzige, braune Fällung

übergeht. Dieselben Farbenercheinungen lassen sich auch bei einer wässrig-alkoholischen Emulsion der Base beobachten.

Löst man einige Körnchen der Verbindung in 5 Tropfen rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und versetzt nach dem Erkalten mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure, so entsteht eine prachtvolle Grünfärbung, die sich nach einigen Augenblicken in eine rothgelbe Lösung verwandelt. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man die Base, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf 150° erwärmt und dann mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme sofort reducirt.

Nitrosoderivat der tetrahydrirten Base.

1 g salzsaures Tetrahydrür wird in 10 ccm heissem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und rasch abgekühlt, sodass sich das Salz recht feinkörnig wieder abscheidet. Hierauf fügt man unter Eiskühlung die berechnete Menge Natriumnitrit (0.4 g) in verdünnter wässriger Lösung zu. Hierbei verschwindet das Salz allmählich und macht einer fleischfarbenen Emulsion Platz, welche nach kurzer Zeit in röthliche Flocken übergeht. Diese werden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in prächtigen, hellrothen, stark glänzenden Blättchen anschliessen.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1648 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.23. Gef. N 11.23.

Das Nitrosamin schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, scharf bei 160° (corr. 162°). In Wasser unlöslich, wird es von Chloroform, Aceton und Benzol schon in der Kälte sehr leicht, von Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter aufgenommen.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlich gelber Farbe.

Der Körper giebt in typischer Weise die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Phenylcyanatkörper der tetrahydrirten Base.

0.5 g der secundären Base werden in 30 ccm absolutem Aether gelöst und im Verlauf von einer halben Stunde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.25 g Phenylcyanat in absolutem Aether portionsweise versetzt. Nach einer Stunde beginnt die Abscheidung von hübschen, farblosen Krystallen, deren Menge sich bei längerem Stehen noch beträchtlich vermehrt. Dieselben werden abgesaugt, mit absolutem Aether nachgewaschen und sind dann völlig rein.

Zur Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1846 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 770 mm).

$C_{23}H_{20}N_2O$. Ber. N 8.25. Gef. N 8.25.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 204° (corr. 208°). In Wasser ist der Körper unlöslich, von Aether und Petroläther wird er nur äusserst schwer, dagegen von Aceton und Essigester leicht aufgenommen. Aus der heissgesättigten, alkoholischen Lösung scheidet er sich in hübschen, farblosen, monoklinen Prismen ab.

Oxydation des Fluorencinolins.

7 g Fluorencinolin werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 25 g grüblich zerstoßenem Natriumbichromat am Rückflusskühler erhitzt. Bald kommt das Gemisch in's Sieden, und die Reaction verläuft zunächst ohne äussere Wärmezufuhr. Schliesslich wird wieder mit der Flamme erhitzt, bis nach etwa einer halben Stunde die Oxydation vollendet ist. Man giesst die dunkelgrüne Lösung in viel Wasser, wobei das Chromat der neuen Base als orangefarbene Masse ausfällt. Diese wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Natronlauge zerrieben. Beim Erwärmen geht die rothgelbe Farbe des Salzes in die rein gelbe der freien Base über. Nach dem Filtriren und Auswaschen ist dieselbe völlig rein. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe. Einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wird sie in prächtigen, hellgelben, langen, dünnen Nadeln erhalten, die einen lebhaften Glanz besitzen.

Zur Analyse wurden dieselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1770 g Sbst.: 0.5392 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.3317 g Sbst.: 17.2 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{16}H_9NO$. Ber. C 83.07, H 3.93, N 6.07.

Gef » 83.03, » 4.07, » 5.74

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Base scharf bei 188° (corr. 191°).

In kaltem Wasser ist die Verbindung unlöslich, wird aber spurenweise in der Siedehitze aufgenommen.

Heisser Alkohol löst die Substanz ziemlich schwer. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schöner, gelber Nadeln.

In Benzol und Chloroform löst sich die Chinolinbase schon in der Kälte und wird durch Ligroin — in welchem sie äusserst schwer löslich ist — aus diesen Lösungen in kleinen, blassgelben Nadelchen gefällt.

Aether nimmt die Verbindung nur in frisch gefälltem Zustande einigermaassen leicht auf.

In heisser, verdünnter Salzsäure löst sich die Substanz sehr leicht mit intensiv gelber Farbe; das Hydrochlorat krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen, sternförmig vereinigten Nadeln.

Aehnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse in heisser, verdünnter Schwefelsäure. Das Sulfat sieht gelb aus und besteht aus äusserst kleinen Nadeln.

Auch von heisser, verdünnter Salpetersäure wird die Base reichlich aufgenommen, und beim Erkalten scheidet sich das Nitrat in grossen, gelben, glänzenden Nadeln ab.

Ueberführung des 2-Amino-Fluorenon in das entsprechende Chinolin.

10 g 2-Amino-Fluorenon¹⁾ werden mit 30 g entwässertem Glycerin, 15 g pulverisirter Arsensäure und 16 g concentrirter Schwefelsäure vermischt und vorsichtig am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse erhält man so lange im gelinden Sieden, bis eine mit Wasser verdünnte Probe beim Uebersättigen mit Ammoniak keine Rothfärbung mehr giebt. Hierzu ist 4—5-stündiges Erhitzen erforderlich. Hierauf giesst man das heisse Reactionsproduct in $\frac{1}{2}$ L siedendes Wasser, fügt 18 ccm 33-procentige Natronlauge hinzu und kocht mit etwas Thierkohle nochmals auf. Dann filtrirt man heiss und übersättigt das Filtrat sofort mit Ammoniak, wobei sich die neue Base in schmutzig gelben Flocken abscheidet. Ihre Menge beträgt 12 g, entspricht also genau der Theorie.

Dieses Rohproduct braucht nur zwei Mal aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt zu werden, um prächtige hellgelbe Nadeln zu liefern, welche wie das directe Oxydationsproduct des Fluorenchinolins scharf bei 188° schmelzen.

Jodmethylat des Fluorenchinolins.

0.5 g Fluorenchinolin werden mit 5 g Jodmethyl im Einschlussrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Hierbei scheidet sich das Jodmethylat quantitativ in lebhaft roth gefärbten, kleinen Krystallen ab, die mit siedendem Methylalkohol mehrmals gewaschen werden. Das Product enthält dann ein Molekül Krystallwasser. Es wurde lufttrocken analysirt. Auf eine Wasserbestimmung musste verzichtet werden, da die Substanz dasselbe völlig erst bei einer Temperatur abgiebt, bei der sie schon theilweise Zersetzung erleidet.

0.2187 g Sbst.: 6.6 ccm N (20.5°, 766 mm).

$C_{17}H_{12}NOJ + H_2O$. Ber. N 3.59. Gef. N 3.51.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1764 [1901].

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt der Jodkörper gegen 240° etwas zu sintern und zersetzt sich unter Dunkelfärbung allmählich, ohne jedoch einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen.

Das Product ist ausgezeichnet durch enorme Schwerlöslichkeit in den organischen Solventien; selbst siedendes Nitrobenzol nimmt nur wenig davon auf. Auch seine Schwerverbrennlichkeit ist beispiellos: die Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt und dauerte 3—4 Stunden. Dabei musste das Rohr durch ein Gebläse bis zur hellsten Rothgluth erhitzt werden, um die Substanz völlig zu verbrennen.

Kalischmelze des Fluorenonchinolins.

Bildung der Carbonsäure: $C_{15}H_{10}N.CO.OH$.

5 g fein gepulvertes Keton wird mit 20 g gepulvertem Kali innig verrieben, mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet und das Gemisch in einem Kupfertiegel, der sich in einem Bade hochsiedenden Oeles befindet, erhitzt. Die Anfangs tiefgelbe Masse erweicht bei 180° (Thermometer im Bad) und geht in eine dunkelgraugrüne, breiige Schmelze über. Die Temperatur steigert man bis 260° und erhält sie 20 Minuten, wobei die Schmelze allmählich körnig wird. Nach dem Erkalten pulverisirt man die dunkelgraugrüne, harte Masse, löst sie in 50 ccm Wasser und filtrirt von eventl. Ungelöstem ab. Sodann setzt man vorsichtig Salzsäure zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Hierbei scheidet sich eine grosse Menge einer harzigen Masse ab, die bald fest wird. Man kocht dieselbe öfters mit wenig salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle aus und fällt aus den Filtraten die freie Carbonsäure durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Natriumacetat in weissen Flocken aus, die rasch etwas grünlich werden. Dieselben werden abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt nur 40 pCt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle erhält man die Carbonsäure in schönen, glänzenden, harten Krystallen.

Zur Analyse wurden dieselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1819 g Sbst.: 0.5136 g CO_2 , 0.0749 g H_2O . — 0.3053 g Sbst.: 14.5 ccm N (16° , 749 mm).

$C_{16}H_{11}NO_2$. Ber. C 77.06, H 4.46, N 5.64.

Gef. » 77.00, » 4.57, » 5.46.

Im Capillarrohr erhitzt, erweicht die Verbindung gegen 245° und schmilzt bei $259-260^{\circ}$ (corr. $264-265^{\circ}$) zu einer dunklen Flüssigkeit.

In Wasser ist die Carbonsäure unlöslich; aus siedendem Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten allmählich in glasglänzenden, harten,

monoklinen Prismen. Auch Aether, Chloroform und Aceton lösen das Product nur schwer.

Als Chinolincarbonsäure löst sich die Verbindung sowohl in Basen, wie in Säuren, und liefert somit zwei Reihen von Salzen:

Von verdünnter Salzsäure wird die Carbonsäure in der Wärme leicht aufgenommen; beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in prächtigen, farblosen, oft zu Sternen vereinigten Nadeln.

Aehnlich sieht das Nitrat aus, welches indessen in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Das Kupfersalz der Carbonsäure entsteht beim Hinzufügen einer Lösung von Kupferacetat zu einer schwach essigsäuren Lösung der Carbonsäure; es bildet olivgrüne, undeutliche Kryställchen, die in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

Löst man die Säure in verdünnter Kalilauge auf und giebt etwas concentrirte Kalilauge zu, so scheidet sich das Kaliumsalz zunächst ölig ab. Es erstarrt nach kurzer Zeit zu prächtigen, glänzenden, verwaschenen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

550. Otto Diels, Emil Schill und Stanley Tolson:
Ueber die Nitrirung des 2-Aminofluorens.

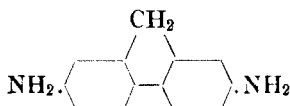
(III. Mittheilung über Fluoren.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. August 1902).

Die Nitrirung des 2-Aminofluorens kann je nach den Versuchsbedingungen zu sehr verschiedenartigen Nitrirungsproducten führen. Wir haben zunächst die gemässigte Einwirkung der Salpetersäure auf die Acetylverbindung des 2-Aminofluorens studirt.

Man erhält hierbei ein Gemenge zweier isomerer Nitroacetylaminofluorene, die sich als solche kaum trennen lassen. Wir verseiften daher das Gemisch direct und erhielten so die entsprechenden Nitroaminofluorene, welche sich vermöge ihrer verschiedenen Basicität von einander scheiden lassen. Der basischere Nitroaminokörper liefert bei der Reduction ein Diaminofluoren, welches identisch ist mit dem bereits früher auf anderem Wege dargestellten 2,7-Diaminofluoren¹⁾. Es hat die folgende Structur:



¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 101 [1880].