

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.

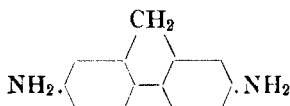
(III. Mittheilung über Fluoren.)

[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.

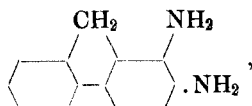
Man erhält hierbei ein Gemenge zweier isomerer Nitroacetylaminofluorene, die sich als solche kaum trennen lassen. Wir verseiften daher das Gemisch direct und erhielten so die entsprechenden Nitroaminofluorene, welche sich vermöge ihrer verschiedenen Basicität von einander scheiden lassen. Der basischere 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].

Das zweite Nitroaminofluoren ist kaum noch basisch und geht bei der Reduction in ein Diamin über, welches mit Diacetyl leicht und glatt sich zu dem entsprechenden Chinoxalinderivat condensirt, bei welchem also die Amidgruppen in der *o*-Stellung zu einander stehen. Merkwürdiger Weise enthält das salzsaure Salz dieses Diamins nur ein Molekül Salzsäure, obwohl die bekannten *o*-Phenylen- oder Naphtylen-Diamine sich stets als zweisäurige Basen verhalten.

Da nun das Fluoren bekanntlich einen deutlich sauren Charakter trägt und, wie verschiedentlich bewiesen worden ist, die Methylengruppe die Ursache der sauren Natur ist, so darf man wohl annehmen, dass das von uns dargestellte *o*-Fluorylendiamin die neu aufgenommene Aminogruppe in der 1-Stellung, also in unmittelbarer Nachbarschaft der Methylengruppe enthält. Die Formel würde dann folgende sein:



und würde die verhältnissmässig geringe Basicität der Verbindung vortrefflich erklären.

2-Acetylaminofluoren.

Das 2-Acetylaminofluoren ist bereits früher¹⁾ von Strassburger durch Behandeln des 2-Aminofluorens mit Essigsäureanhydrid erhalten worden. Empfehlenswerther ist aber folgende Vorschrift:

20 g 2-Aminofluoren²⁾ werden mit 200 ccm Eisessig 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die heisse Lösung mit siedendem Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich dann eine schwere, graue, krystallinische Masse aus, die abgesaugt und zuerst mit 50-procentiger Essigsäure, dann mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Nach dem Umkrystallisiren aus 50-procentiger Essigsäure ist die Verbindung rein und schmilzt bei 189° (corr. 191°) (Strassburger 188°).

Nitrirung des 2-Acetylaminofluorens.

5 g 2-Acetylaminofluoren werden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu der auf 52° abgekühlten Lösung unter Umschütteln allmählich 3.3 g concentrirte Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) hinzugefügt. Nach dem Erkalten und öfteren Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich eine gelbe krystallinische Masse ab, welche abgesaugt und zunächst

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

²⁾ Diels, diese Berichte 34, 1759 [1901].

mit 50-procentiger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 4.2 g.

Zur Reinigung löst man das Rohproduct aus einem siedenden Gemisch von Eisessig und Alkohol um, wobei die Verbindung in gelben, concentrisch angeordneten Nadeln auskrystallisirt.

Diese schmelzen unter Zersetzung zwischen 188° und 200°, nachdem sie vorher bereits zusammen gesintert sind. Die Substanz besteht, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, aus zwei isomeren Nitroacetylaminofluorenen. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet:

0.2021 g Sbst.: 0.4956 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 15.20 ccm N (17°, 761 mm).

C₁₅H₁₂N₂O₃. Ber. C 67.17, H 4.47, N 10.41.
Gef. » 66.88, » 4.72, » 10.56.

1-Nitro-2-Aminofluoren.

10 g des eben beschriebenen Nitroacetylaminofluorens werden sehr fein gepulvert, in 400 ccm absolutem Alkohol suspendirt und 20 ccm concentrirte Salzsäure (1.19) hinzugefügt. Man kocht nun bis Alles gelöst ist, wozu etwa eine Stunde nöthig ist, am Rückflusskühler und destillirt ca. $\frac{2}{3}$ des Alkohols ab.

Nach 12-stündigem Stehen werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, ohne Weiteres mit einem Liter Wasser und 50 ccm Salzsäure (1.19) 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und heiss abgesaugt. Im Filtrate ist der isomere Nitroaminokörper enthalten; derselbe wird weiter unten beschrieben werden. Der Rückstand wird dann mehrmals mit ammoniakalischem Wasser und zum Schluss mit heissem Wasser ausgewaschen.

So erhält man ein dunkelrothes Präparat, welches nochmals in der eben beschriebenen Weise mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann ausgewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 4—5 g.

Zur Reinigung wird die Verbindung aus Eisessig umkrystallisirt, wobei man sie in schönen, tief braunrothen Nadeln erhält. Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet:

0.1665 g Sbst.: 0.4224 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1729 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 757 mm).

C₁₃H₁₀N₂O₂. Ber. C 69.03, H 4.42, N 12.41.
Gef. » 69.21, » 4.68, » 12.36.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei 203° (corr. 206°).

In Alkohol löst sich das 1-Nitro-2-Aminofluoren auch in der Hitze schwierig, während es aus Essigsäure und Eisessig in schönen Nadeln anschießt. Auch von Aether und Benzol wird die Verbindung nur schwierig aufgenommen.

Da der Nitroaminokörper nur geringe basische Eigenschaften besitzt, so erleiden seine Salze in wässriger Lösung hydrolytische Spaltung. Besser gelingt ihre Darstellung in absoluten Lösungsmitteln.

Löst man die Base in Eisessig und versetzt die heisse Lösung tropfenweise mit concentrirter Salzsäure (1.19), so scheidet sich in wenigen Augenblicken das salzsaure Salz in prachtvoll bronceglänzenden, zu Büscheln angeordneten Krystallen aus. Uebergiesst man das Hydrochlorat mit Wasser, so wird es sofort unter Bildung der freien Base zerlegt, wobei ein Farbenumschlag von röthlich-weiss in tiefroth eintritt.

Zur Analyse wurde es im Vacuum über festem Kali getrocknet dann staubfein gepulvert und 0.7815 g mit 40 ccm Wasser eine Stunde lang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, auf 100 ccm aufgefüllt und die freie Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge titirt.

I.	20 ccm	5.88 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge
II.	20 »	5.87 » »
III.	20 »	5.89 » »

Ber. HCl 13.90. Gef. HCl 13.74.

1.2-Diaminofluoren.

4 g 1-Nitro-2-Aminofluoren werden in 80 ccm absolutem Alkohol suspendirt und mit 8 g Zinn und 20 g concentrirter Salzsäure (1.19) versetzt. Nachdem die anfangs spontan eintretende Reaction nachgelassen hat, erwärmt man das Gemisch am Rückflusskühler bis zur Lösung des Zinns. Die Dauer des Versuches beträgt 6—7 Stunden. Hierauf destillirt man $\frac{3}{4}$ des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit 200 ccm Wasser, erhitzt nochmals zum Sieden und filtrirt heiss vom unveränderten Zinn ab. Nachdem die Lösung des Zinndoppelsalzes in bekannter Weise durch Schwefelwasserstoff entzint ist, wird heiss vom Zinnsulfür abfiltrirt und der Rückstand nochmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Die Lösung des Hydrochlorates wird nun im Kohlensäurestrom bis zur Krystallabscheidung eingedampft, das abgeschiedene Salz nach 12-stündigem Stehen abgesaugt und aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es dann in schönen, weissen Krystallblättchen, die im Vacuum über festem Kali getrocknet wurden. Die Ausbeute an ganz reinem Product beträgt 1.2 g.

0.1815 g Sbst.: 0.4475 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.1141 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1816 g Sbst.: 0.1129 g AgCl.

C₁₃H₁₃N₂Cl. Ber. C 67.24, H 5.64, N 12.07, Cl 15.27.

Gef. » 67.25, » 5.38, » 12.20, » 15.37.

Das *o*-Diaminofluoren erweist sich hiernach als einsäurige Base.

Zur Isolirung der Letzteren wird das reine Salz mit absolutem Alkohol aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Zu der kochenden

Suspension giebt man tropfenweise so viel Methylamin (33-procentige, wässrige Lösung), dass eben Lösung eintritt, und filtrirt von etwaigen Verunreinigungen rasch ab. Hierauf lässt man unter Einleiten eines trocknen Stromes von Kohlensäure erkalten, wobei sich das Diaminofluoren in schönen, reinweissen Krystallen abscheidet.

Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1000 g Sbst.: 0.2905 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 20.4 ccm N (22.5°, 765 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.59, H 6.13, N 14.39.

Gef. » 79.23, » 6.02, » 14.49.

Die Base schmilzt bei 191° (corr. 193°). — Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in kochendem und kann daraus umkrystallisirt werden. Auch von warmem Benzol und Alkohol wird die Substanz aufgenommen und beim Erkalten wieder krystallinisch abgetrennt.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung Grünfärbung. Feuchte oder unreine Präparate werden durch den Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung schnell oxydirt.

Chinoxalinderivat des 1.2-Diaminofluorens.

1 g *o*-Fluorylendiamin wird in 6 ccm Essigsäure (50-procentig) gelöst und die warme Lösung mit 1/2 ccm Diacetyl versetzt, wobei sich sofort ein gelber, krystallinischer Körper ausscheidet, während die überstehende Flüssigkeit eine tiefgrüne Farbe annimmt. Nach dem Erkalten wird die Krystallmasse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Zur Reinigung löst man die Substanz am besten aus kochender, 50-procentiger Essigsäure um und erhält sie so in schönen, langen, farblosen Nadeln.

0.0854 g Sbst.: 0.2583 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.1168 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₇H₁₄N₂. Ber. C 82.92, H 5.69, N 11.39.

Gef. » 82.49, » 5.84, » 11.34.

2-Amino-7-Nitrofluoren.

Aus dem Filtrat von 1-Nitro-2-Aminofluoren scheiden sich nach längerem Stehen schwach roth gefärbte Nadelchen ab, die beim gelinden Erwärmen wieder in Lösung gehen. Man versetzt die heisse Lösung mit Ammoniak, wobei ein orangerother, flockiger Niederschlag ausfällt. Diesen saugt man nach dem Erkalten ab und löst ihn, ohne zu trocknen, nochmals unter gelindem Erwärmen in schwach salzsauerm Wasser, wobei geringe Mengen des rothen 1-Nitro-2-Aminofluorens ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt die warme Lösung und

versetzt sie mit Ammoniak, wobei man nunmehr die 2.7-Verbindung frei von der isomeren erhält. Zur Reinigung wird sie in 50-procentiger Essigsäure gelöst und die heisse Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten erhält man den Körper in schön orangerothen, prismenförmigen Krystallen, die bei 100° getrocknet wurden. Die Ausbeute beträgt etwa 2 g.

0.1148 g Sbst.: 0.2903 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₃H₁₀N₂O₂. Ber. C 69.03, H 4.32, N 12.36.

Gef. » 68.97, » 4.45, » 12.09.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 229° (corr. 232°).

In Alkohol, Essigsäure, Eisessig löst sie sich leicht, krystallisirt indessen nur schwierig wieder aus.

2.7-Diaminofluoren¹⁾.

Die Reduction des 2-Amino-7-Nitrofluoren wird in derselben Weise durchgeführt, wie dies beim 1-Nitro-2-Aminofluoren beschrieben worden ist. Man gewinnt so das recht beständige salzsaure Salz in glänzend weissen Nadeln. Es ist in warmem Wasser leicht löslich und lässt sich gut daraus umkrystallisiren.

Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

0.1720 g Sbst.: 0.3649 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.2236 g Sbst.: 20.7 ccm N (19°, 763 mm). — 0.2240 g Sbst.: 0.2406 g AgCl.

C₁₃H₁₄N₂Cl₂. Ber. C 58.21, H 5.22, N 10.45, Cl 26.12.

Gef. » 57.87, » 5.08, » 10.68, » 26.60.

Wie man aus den Analysenzahlen ersieht, enthält dieses Salz in normaler Weise 2 Moleküle Salzsäure.

Zur Darstellung der freien Base löst man das Salz in Wasser und fügt zu der heissen Lösung tropfenweise Ammoniak, wobei sich das Diamin in schönen, weissen Nadeln abscheidet. Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften vollständig dem von Schultz²⁾ auf anderem Wege gewonnenen 2.7-Diaminofluoren, doch giebt der letztere Forscher als Schmelzpunkt seiner Base 157° an, während wir ihn zu 162° (corr. 164°) fanden.

Um unsere Verbindung ganz sicher als identisch mit seinem Producte zu erweisen, diazotirten wir das 7-Nitro-2-Aminofluoren und führten den Diazokörper durch Eliminirung der Aminogruppe in das bekannte 2-Nitrofluoren über, wodurch in der That die 2.7-Stellung der beiden Gruppen erwiesen ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 101 [1880]. ²⁾ Ann. d. Chem. 237, 327 [1887].

1 g 7-Nitro-2-Amino-fluoren wird fein gepulvert, mit 6 ccm concentrirter Salzsäure (1.19) verrieben und diese Suspension mit 50 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt. Dazu wird eine Auflösung von 0.3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis fast vollständige Lösung eintritt. Nach dem Abfiltriren kocht man das Filtrat mit 300 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, filtrirt von dem dabei auftretenden rothen Niederschlage ab und versetzt mit Wasser. Hierbei fällt ein gelbrother, kaum krystallinischer Niederschlag aus. Man löst ihn in absolutem Alkohol und versetzt in der Hitze vorsichtig mit Wasser. Zunächst scheidet sich ein rother Körper ab, von dem man heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystallisiren beim Erkalten gelbweisse, verfilzte Nadeln aus, wiederholt aus 50-procentiger Essigsäure umgelöst, bei 152° schmelzen, während ganz reines 2-Nitrofluoren bei 154° (corr. 156°) schmilzt.

551. **Otto Diels und Hans Jost: Ueber die Darstellung des Diacetyls und ein Polymerisationsproduct desselben.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1902.)

Zur Darstellung des Diacetyls geht man gewöhnlich von seinem Monoxim aus, welches durch Nitrosirung der Methylacetessigsäure gewonnen werden kann, und zerlegt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift von v. Pechmann¹⁾ — eine Methode, die kostspielig und zeitraubend und zur Darstellung grosser Mengen von Diacetyl kaum geeignet ist.

Weit vortheilhafter geschieht nach unseren Erfahrungen die Darstellung des Diacetylmonoxims aus dem jetzt so billigen Methyläthylketon²⁾ unter Anwendung der von Claisen und Manasse³⁾ empfohlenen Methode, die wir für das Methyläthylketon ausgearbeitet haben⁴⁾.

Nachdem auf diese Weise der Darstellung des Diacetyls auch im Grossen nichts mehr im Wege stand, haben wir eine von uns zufällig

¹⁾ Diese Berichte 21, 1411 [1888].

²⁾ Wir wollen nicht verfehlen, der Firma Blanck-Zeuthen, die uns in der liberalsten Weise grosse Mengen des Methyläthylketons zur Verfügung stellte, herzlich zu danken.

³⁾ Diese Berichte 22, 526 [1889].

⁴⁾ Die Darstellung des Diacetylmonoxims aus Methyläthylketon, Amylnitrit und Salzsäure erwähnt bereits Kalischer (diese Berichte 28, 1518 [1893]), ohne indessen seine Arbeitsmethode näher auseinander zu setzen.