

das hellgraue Zinndoppelsalz des 4.5-Amidooxyhydrophenanthrenchinons ab. Es wird mit rauchender Salzsäure gewaschen, hierauf in viel heissem Wasser gelöst und mittels Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird zur Trockne verdampft. Hierbei färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit zufolge Oxydation des Hydrochinons zu Chinon allmählich roth. Es hinterbleibt das Chlorhydrat des 4.5-Amidooxyphenanthrenchinons in Gestalt dunkelbrauner, glänzender Schuppen. Ausbeute 4.5 g.

Man verreibt es mit Natriumbicarbonatlösung und erhält so das 4.5-Amido-oxy-phenanthrenchinon als schwarzes Pulver, das sogleich analysenrein ist.

0.1842 g Sbst.: 0.4724 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O. — 0.2158 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 744 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 70.29, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 69.96, » 3.38, » 6.10.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird sie mit intensiv blaugrüner Farbe gelöst.

Die Untersuchung über die pharmakologische Wirkung des 4.5-Amidooxyphenanthrenchinonchlorhydrates hat kein bemerkenswerthes Resultat geliefert.

Stuttgart, Technische Hochschule.

## 642. Julius Schmidt und Karl Bauer: Uebergänge von der Phenanthren- in die Fluoren-Reihe.

(Studien in der Phenanthren-Reihe. XVIII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass beim Kochen von Phenanthrenchinon mit wässriger Kali- oder Natron-Lauge<sup>1)</sup> Diphenylenglykolsäure (9-Oxyfluoren-9-carbonsäure) entsteht entsprechend dem Schema



Aus verschiedenen Gründen schien es uns wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaction auch für die Substitutionsproducte, wel-

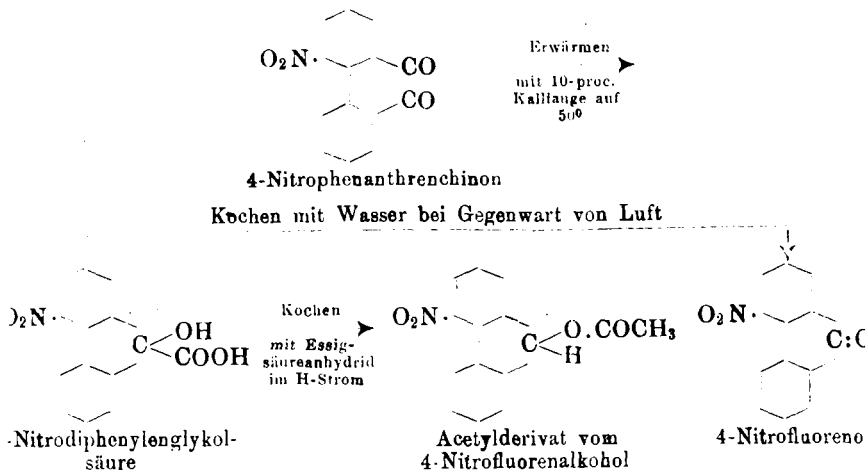
<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge auf Phenanthrenchinon vergl. man R. Anschütz und G. Schultz, Ann. d. Chem. 196, 50 [1879]; R. Meyer und O. Spengler, diese Berichte 38, 440, 950 [1905].

che J. Schmidt und seine Schüler in den letzten Jahren aus dem Phenanthrenchinon durch Nitrierung<sup>1)</sup> und Bromierung<sup>2)</sup> hergestellt haben, Gültigkeit hat.

In der That werden alle zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen, nämlich 2-Nitro-, 4-Nitro-, 2,7-Dinitro-, 4,5-Dinitro-, 2-Brom-, 2,7-Dibrom-, 2,7-Brom-nitro-Phenanthrenchinon durch wässrige Kali- oder Natron-Lauge im gleichen Sinne wie das Phenanthrenchinon selbst verändert, das heisst in die entsprechenden Diphenylenglykolsäuren übergeführt.

Diese können nun, wie wir weiter gefunden haben, zu verschiedenen Fluorenderivaten abgebaut werden. Meist liefern sie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Ausschluss von Luft zufolge Abspaltung von Kohlendioxyd das Acetylderivat des entsprechenden Fluorenalkohols; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, mit Wasser oder mit Alkalien bei Gegenwart von Luft zufolge Abspaltung von Kohlendioxyd und gleichzeitiger Oxydation das entsprechende Fluorenketon (Fluorenon).

Für das 4-Nitrophenanthrenchinon zum Beispiel lässt sich diese Stufenfolge von Reactionen durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



Die in Frage kommende Reaction ermöglichte es also, eine grössere Anzahl von Fluorenabkömmlingen aus den genannten Phenanthrenchinonderivaten zu gewinnen. Die meisten dieser Fluorenabkömmlinge waren bisher noch nicht bekannt, von den wenigen übrigen war die

1) Diese Berichte 36, 3726, 3730, 3734, 3738, 3745 [1903].

2) Diese Berichte 37, 3551, 3556, 3558, 3567, 3571 [1904].

Constitution fraglich geblieben und ergab sich aus ihrer nunmehrigen Darstellung aus Phenanthrenchinonderivaten von bekannter Constitution.

Diese Bereicherung der Fluorencemie dürfte erwünscht sein, weil bisher die Anzahl der Fluorenabkömmlinge von bekannter Constitution verhältnissmässig gering geblieben ist.

Die directe Gewinnung von Fluorenabkömmlingen aus Fluoren ist wiederholt mit mehr oder weniger Erfolg von verschiedenen Seiten versucht worden, die Constitution der erhaltenen Producte blieb aber in den meisten Fällen unaufgeklärt.

Für die synthetische Gewinnung von Fluorenabkömmlingen kommen zwei Methoden in Betracht. Die eine beruht auf der Ueberführung geeigneter Diphenensäurederivate in solche des Fluorenon durch Kohlenensäureabspaltung<sup>1)</sup>, die andere basirt auf dem Uebergang von *o*-Aminobenzophenon in Fluorenon durch Diazotirung und geeignete Eliminirung der Diazogruppe.

Beide Methoden haben keine ausgedehntere Verwendung gefunden, was theils in der verhältnissmässig schwierigen Beschaffung der Ausgangsmaterialien, theils in dem mitunter wenig glatten Verlauf der Synthesen seine Erklärung findet.

Bezüglich der in Frage kommenden Uebergänge von der Phenanthren- in die Fluoren-Reihe ist noch hervorzuheben, dass sich der Einfluss von in das Molekül des Phenanthrenchinons eingetretenen Substituenten auf den Verlauf der Reaction in sehr deutlicher Weise geltend macht.

Die Anwesenheit von Nitrogruppen erleichtert den Reactionsverlauf, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht: Der Uebergang in die Fluorenreihe durch Behandeln mit 10-procentiger, wässriger Kalilauge erfolgt beim

Phenanthrenchinon ziemlich schwer, erst bei 80°;

2- und 4-Nitrophenanthrenchinon leichter, bei 50° bzw. 65°;

2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrenchinon am leichtesten, bei 15°.

Auch die Anwesenheit von Brom scheint den Reactionsverlauf zu erleichtern, doch macht sich hier der Einfluss nicht in derartiger deutlicher Weise geltend wie bei den Nitrogruppen und lässt sich deshalb auch nicht so exact feststellen.

Der lockernde Einfluss, den die Nitrogruppen im Molekül des Phenanthrenchinons ausüben, lässt sich auch bei den Diphenylglykolsäuren constatiren. Ihre Beständigkeit nimmt mit dem Vorhandensein von Nitrogruppen ab:

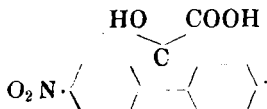
<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 187 [1873].

Diphenylenglykolsäure ist verhältnissmässig recht beständig;  
 2- und 4-Nitrodiphenylenglykolsäure sind weniger beständig;  
 2,7- und 4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure sind am wenigsten beständig.

### Experimentelles.

#### 1. Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2-Nitro-phenanthrenchinon.

2-Nitro-diphenylenglykolsäure,  
 2-Nitro-9-oxy-fluoren-9-carbon-  
 säure,



Das 2-Nitrophenanthrenchinon, welches nach der Vorschrift von J. Schmidt und A. Kämpf<sup>1)</sup> bereitet wurde, lässt sich in folgender Weise verhältnissmässig glatt in 2-Nitrodiphenylenglykolsäure überführen.

4 g 2-Nitrophenanthrenchinon werden mit 400 ccm 10-procentiger Kalilauge 20 Minuten lang in einem 65° warmen Wasserbade digerirt, wobei das Chinon grössten Theils in Lösung geht. Man filtrirt durch Glaswolle und übersättigt das tief braunrothe Filtrat nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei fällt die Säure als gelbbraunes Pulver aus, welches zur Reinigung nach dem Abfiltriren noch einmal in verdünnter Sodalösung aufgenommen und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden wird. Man trocknet die gut ausgewaschene 2-Nitrodiphenylenglykolsäure im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und erhält sie so in kleinen, zugespitzten, gelbbraunen Prismen, die bei 160—161° unter Zersetzung schmelzen.

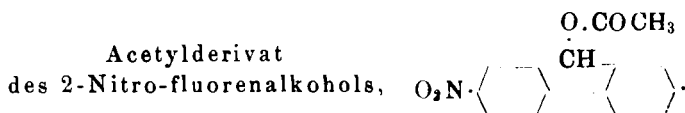
0.1604 g Sbst.: 0.3626 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O. — 0.2240 g Sbst.: 10.8 ccm N (22 5°, 745 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 61.99, H 3.32, N 5.16.

Gef. » 61.65, » 3.54, » 5.33.

Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in warmem Wasser, wird jedoch bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. In Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich ziemlich leicht, in Aethyl-, Methyl-Alkohol und Aceton sehr leicht. Sämmtliche Lösungen sind braun gefärbt. Von kalten Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten wird sie mit tief braunrother Farbe gelöst: desgleichen von kalter, concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen zunächst smaragdgrün und schliesslich tief blauviolett.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3731 [1903].



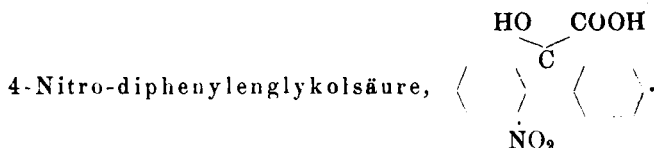
3 g 2-Nitrodiphenylenglykolsäure werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, und dabei wird fortwährend Wasserstoff in lebhaftem Strom durch die Flüssigkeit geleitet. Aus der auf den vierten Theil ihres ursprünglichen Volumens eingeengten Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Acetylderivat als braungelbe Masse ab. Man erhält es durch Umkrystallisiren aus Eisessig in hellgelben Nadeln, die bei 155–156° schmelzen.

0.1474 g Sbst.: 0.3630 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 6.8 ccm N (24°, 745 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.91, H 4.09, N 5.20.  
Gef. » 67.16, » 4.01, » 5.48.

Bei dem Versuch, durch Erhitzen des Acetylderivates mit concentrirter Salzsäure den 2-Nitrofluorenalkohol darzustellen, wurde eine Verbindung in braungelben Nadeln erhalten, die bei 129–130° schmolz. Die Resultate, welche sie bei der Analyse lieferte, deuten darauf hin, dass sie sich durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom vom 2-Nitrofluorenalkohol unterscheidet. Wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung war es nicht möglich, die Constitution dieser Verbindung aufzuklären, und wir unterlassen es, darüber Speculationen anzustellen.

## 2. Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 4-Nitro-phenanthrenchinon<sup>1)</sup>.



Sie wird analog dargestellt wie die 2-Nitrodiphenylenglykolsäure und bildet weisse Nadeln, die bei 156–158° schmelzen.

0.2114 g Sbst.: 0.4774 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.2079 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 743 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 61.99, H 3.32, N 5.16.  
Gef. » 61.68, » 3.63, » 4.92.

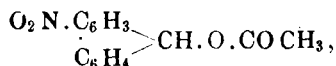
Die Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich bei sofortigem Abkühlen in fast weissen Nadeln ab; kocht man aber die wässrige Lösung einige Zeit, so tritt Zersetzung der Säure unter

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung des 4-Nitrophenanthrenchinons vergl. man J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 36, 3731 [1903].

Bildung von 4-Nitrofluorenon ein. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich die Säure in Aether, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Benzol und Chloroform schwer; zum Umkrystallisiren der Säure eignet sich Benzol am besten. Von Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten wird die Säure mit schwach gelber, von kalter concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe aufgenommen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen zunächst intensiv grün, dann tief kornblumenblau.

Die Lösung der Säure in der äquivalenten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge giebt mit Silbernitrat einen gelblich rothen, mit Bleiacetat einen hellgelben, mit Kupfersulfat einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag von dem entsprechenden Metallsalze. Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Abscheidung von metallischem Silber.

Acetylderivat des 4-Nitrofluorenonalkohols,



wird aus der 4-Nitrodiphenylglykolsäure erhalten, indem man sie mit etwa der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom einige Zeit kocht. Es scheidet sich aus der auf ein kleines Volumen eingeeengten Flüssigkeit ab und wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Bildet weisse Blättchen, die bei  $112-113^\circ$  schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1792 g Sbst.: 0.4373 g  $\text{CO}_2$ , 0.0672 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2351 g Sbst.: 11.3 ccm N ( $24^\circ$ , 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 66.91, H 4.09, N 5.20.

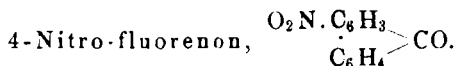
Gef. » 66.55, » 4.16, » 5.27.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird das Acetylderivat verseift; der entstehende Alkohol scheint aber ähnlich wie der 2-Nitrofluorenonalkohol sogleich ein Atom Sauerstoff aufzunehmen. Denn man erhält ein Product, das aus Aethylalkohol in gelblich, weissen Nadeln vom Schmp.  $105-107^\circ$  krystallisirt und bei der Analyse Zahlen liefert, die auf die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  und nicht, wie es der Alkohol verlangt,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$  stimmen.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 68.72, H 3.96.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . » » 64.19, » 3.70.

Gef. » 64.16, » 3.48.



3 g der 4-Nitrodiphenylglykolsäure werden mit 350 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei man zunächst eine klare, gelbe Lösung erhält. Alsbald beginnt die Zersetzung der Säure, und das entstehende

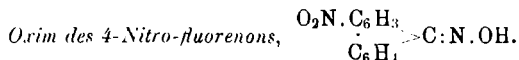
Keton scheidet sich in gelben Flocken aus der Flüssigkeit ab. Man dampft dieselbe auf 150 ccm ein und filtrirt nach dem Erkalten das Reactionsproduct ab. Dasselbe ist nicht einheitlich, sondern enthält neben dem Keton noch eine zweite Verbindung (A). Beide lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig trennen, da das Keton in Eisessig viel leichter löslich ist als die Verbindung (A). Man löst die gesammte Menge der Substanz in 500 ccm siedendem Eisessig auf. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten nur die Verbindung A ab<sup>1)</sup>. Das Filtrat von derselben wird auf 50 ccm eingeeengt. Beim Erkalten krystallisirt dann der Hauptsache nach 4-Nitrofluorenon aus. Es wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bis es constant bei 173—174° schmilzt.

0.1555 g Sbst.: 0.3930 g CO<sub>2</sub>, 0.04552 g H<sub>2</sub>O. — 0.2463 g Sbst.: 15 ccm N (27.5°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 69.33, H 3.11, N 6.22.

Gef. » 69.56, » 3.22, » 6.52.

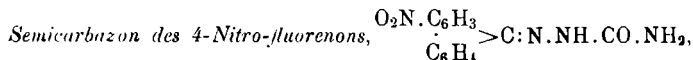
Das 4-Nitrofluorenon wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht aufgenommen. Beim Uebergiessen desselben mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält man eine schmutzig grüne Lösung, die beim Erwärmen schmutzig braun wird.



Man erhält es durch Kochen des 4-Nitrofluorenon's mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung. Es bildet dunkelgrüne Nadelchen und schmilzt bei 255—256° unter Zersetzung.

0.1428 g Sbst.: 15.4 ccm N (26°, 741 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.66. Gef. N 11.66.



durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des 4-Nitrofluorenon's mit der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat dargestellt, bildet ein braunes Pulver, welches bei 350° noch nicht schmilzt.

<sup>1)</sup> Die Verbindung A krystallisirt in goldgelben Nadelchen, schmilzt bei 300° und ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich für dieselbe die Formel C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.1812 g Sbst.: 0.5134 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1680 g Sbst.: 11.4 ccm N (25°, 742 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.16, H 3.48, N 6.97.

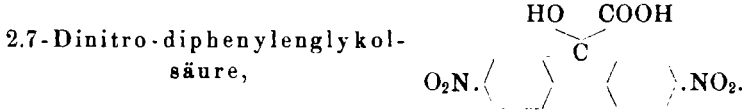
Gef. » 77.26, » 3.71, » 7.38.

Da die Substanz nur in sehr geringer Menge entsteht, mussten wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung Versuche zur Aufklärung ihrer Constitution unterbleiben.

0.1060 g Sbst.: 19.6 ccm N (27.5°, 744 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N$ . Ber. N 19.85. Gef. N 19.91.

### 3. Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon.



Es erforderte eine grosse Anzahl von Versuchen, bis das Verfahren zur Herstellung der 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure aus 2.7-Dinitrophenanthrenchinon ermittelt war. Denn einerseits wird das 2.7-Dinitrophenanthrenchinon bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam von verdünnter, wässriger Kalilauge angegriffen; andererseits aber ist die 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure gegen verdünnte Kalilauge ziemlich empfindlich und wird von ihr schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei höherer Temperatur aber ausserordentlich rasch zersetzt. Aus diesem Grunde ist die Durchführung der Reaction bei höherer Temperatur ausgeschlossen; man muss vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten, nicht mehr als 5 g 2.7-Dinitrophenanthrenchinon auf ein Mal in Angriff nehmen und, wenn die Reaction sich vollzogen hat, die Säure so rasch wie möglich aus der Reactionsflüssigkeit isoliren. Selbst dann ist die Ausbeute noch verhältnissmässig gering. Man verfährt also folgendermaassen:

5 g sehr fein pulverisirtes 2.7-Dinitrophenanthrenchinon<sup>1)</sup> werden mit 500 ccm 10-procentiger Kalilauge 15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei sich das Chinon zunächst in eine grüne Masse verwandelt, von der beträchtliche Mengen noch nach Beendigung der Reaction vorliegen. Man übersättigt sogleich die Flüssigkeit, in welcher die grüne Masse suspendirt ist, mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure, trennt den braunen Niederschlag durch Abgiessen von der Hauptmenge der Flüssigkeit und filtrirt ihn möglichst rasch an der Saugpumpe. Hierauf wird er mit 20-procentiger Sodalösung digerirt, wobei ein grügelbes Product<sup>2)</sup> ungelöst

<sup>1)</sup> Die Darstellung desselben erfolgte nach den Angaben von J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 36, 3738 [1903].

<sup>2)</sup> Dieses in Soda unlösliche grügelbe Product scheint nichts anderes als das 2.7-Dinitrophenanthrenchinhydrone zu sein; denn es geht an der Luft ausserordentlich leicht, meist schon während des Filtrirens, unter allmählicher Gelbfärbung in ein Product über, das sich mit Sicherheit als 2.7-Dinitrophenanthrenchinon charakterisiren liess. Es krystallisirte aus Eisessig in hellgelben Nadeln vom Schmp. 300–303°, gab bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure *p,p'*-Dinitrodiphenylsäure und lieferte bei der Analyse die nachfolgenden Resultate:

0.1596 g Sbst.: 0.3290 g CO<sub>2</sub>, 0.0334 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_6N_2O_6$ . Ber. C 56.37, H 2.01.

Gef. » 56.24, » 2.32.



bleibt und die alkalische Flüssigkeit in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure einfiltrirt. Die sich nunmehr in weissen Nadelchen abscheidende 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure wird rasch abgesogen, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, wobei sie sich bisweilen schwach gelb färbt. Ausbeute 0.8 g. Die so erhaltene Säure ist sogleich analysenrein.

0.2172 g Sbst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1683 g Sbst.: 13.4 ccm N (19°, 745 mm).

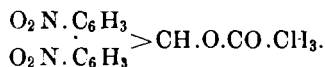
C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.16, H 2.54, N 8.86.

Gef. » 52.91, » 2.61, » 8.93.

Die 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure färbt sich, im Capillarröhrchen erhitzt, bei ca. 130° rothbraun, wird bei weiterem Erhitzen dunkler und schmilzt schliesslich bei ca. 280° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Sie hat einen intensiv bitteren Geschmack, löst sich wenig in kaltem Wasser und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Sie ist ziemlich schwer löslich in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, leicht in Aethylalkohol und Aceton. Die Lösungen sind zunächst schwach gelb, färben sich aber beim Stehen an der Luft, jedenfalls infolge Oxydation, intensiv rothgelb. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich dabei gleichzeitig rothgelbe Flocken ab. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird die Säure mit braungelber Farbe aufgenommen; beim Erwärmen färbt sich die Lösung tief braun. In verdünnter Natronlauge löst sie sich zunächst ohne Färbung auf; die farblose Lösung wird aber beim Stehen an der Luft gelb und scheidet alsbald Zersetzungsproducte in Gestalt gelber Flocken ab.

Vermischt man die frisch bereitete alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt im ersten Augenblick ein hellgelbes Silbersalz aus, das aber sehr rasch missfarbig wird und alsbald unter Abscheidung von Silber zerfällt.

Acetylderivat des 2.7-Dinitro-fluorenalkohols,



Man erhält es beim Kochen frisch bereiteter, vollkommen trockner 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom<sup>1)</sup>. Es krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, gelblich-

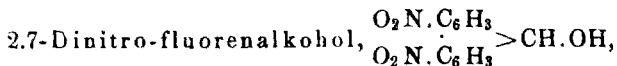
<sup>1)</sup> Es kommt auch vor, dass man beim Erhitzen der 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid anstatt des Acetylderivates vom Alkohol das gleich zu behandelnde 2.7-Dinitrofluorenon erhält. Die genauen Bedingungen, unter welchen das eintritt, können nicht angegeben werden. Nur

weissen Nadeln, die bei  $244^{\circ}$  zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man diese weiter, so tritt bei  $247^{\circ}$  lebhaft Gasentwicklung ein.

0.1627 g Sbst.: 0.3400 g  $\text{CO}_2$ , 0.0558 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2498 g Sbst.: 20.5 ccm N ( $21^{\circ}$ , 741 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. C 57.32, H 3.17, N 8.92.  
Gef. » 56.98, » 3.46, » 8.96.

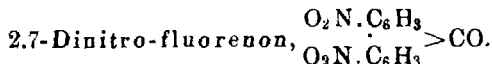
Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer in Aether, Alkohol, Eisessig, leichter in Aceton, Benzol und Chloroform.



entsteht durch Erhitzen des Acetylderivats mit rauchender Salzsäure. Er krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp.  $212^{\circ}$  und geht sehr leicht, schon beim längeren Liegen an der Luft im feuchten Zustande, in das 2.7-Dinitrofluorenol über.

0.1390 g Sbst.: 12.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 744 mm),

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. N 10.29. Gef. N 10.10.



Erwärmt man 2.7-Dinitrodiphenylenglykolsäure unter Durchleiten von Luft oder von Sauerstoffgas mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, oder kocht man es mit Wasser, so entsteht in glatter Ausbeute 2.7-Dinitrofluorenon. Es krystallisirt aus Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmp.  $290^{\circ}$ .

0.1721 g Sbst.: 0.3636 g  $\text{CO}_2$ , 0.0360 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1618 g Sbst.: 15.2 ccm N ( $19^{\circ}$ , 741 mm).

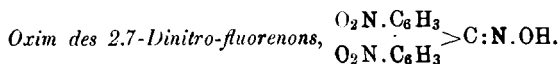
$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$ . Ber. C 57.77, H 2.22, N 10.37.  
Gef. » 57.61, » 2.32, » 10.52.

Dieses Nitrofluorenon ist, wie aus den Eigenschaften bestimmt hervorgeht, identisch mit dem von G. Schultz<sup>1)</sup> durch Nitriren von Fluorenon erhaltenen Product, und wird die von Schultz ermittelte Constitution durch vorstehende Bildungsweise bestätigt. Wir haben von

soviel lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass es stets dann zur Bildung des Ketons kommt — das ja jedenfalls seine Entstehung der Oxydation von intermediär gebildetem Alkohol verdankt —, wenn die angewandte Säure noch Feuchtigkeit enthält, oder wenn sie nicht frisch bereitet, sondern schon mehrere Tage alt ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 203, 103 [1880]; diese Berichte 29, 232 [1896]. Man vergl. auch die nachfolgende Abhandlung.

dem 2.7-Dinitrofluorenon, da es bisher noch nicht durch Derivate näher charakterisirt worden ist, die nachfolgenden Verbindungen dargestellt.

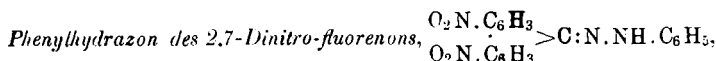


0.3 g des Ketons wurden in 20 ccm Alkohol suspendirt und mit der concentrirten, wässrigen Lösung von 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade rückfließend gekocht. Beim Abkühlen der klaren Lösung scheidet sich die Hauptmenge des Oxims ab.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in kleinen, hellgelben Nadeln, die bei ca. 285—286° unter Zersetzung schmelzen.

0.1424 g Sbst.: 0.2848 g CO<sub>2</sub>, 0.0328 g H<sub>2</sub>O. — 0.1464 g Sbst.: 19.15 ccm N (21°, 743 mm).

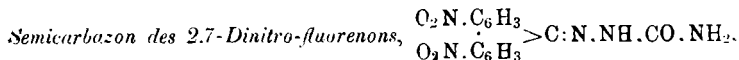
C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.73, H 2.45, N 14.73.  
Gef. » 54.55, » 2.56, » 14.53.



wird erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des Ketons mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin. Wegen seiner geringen Löslichkeit reinigt man es am besten durch Auskochen mit Alkohol. Es bildet dunkelrothe, glänzende Prismen, welche bei 263—264° unter Zersetzung schmelzen.

0.1983 g Sbst.: 27 ccm N (19°, 744 mm).

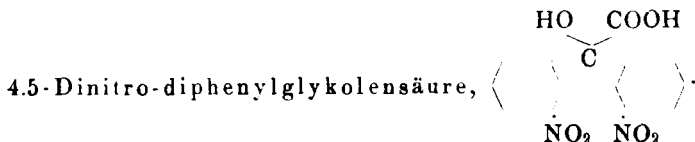
C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 15.55. Gef. N 15.32.



ähnlich wie die vorstehenden Derivate durch Erhitzen des Fluorenon's mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Suspension bereitet, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 350° noch nicht schmelzen.

0.1732 g Sbst.: 32.6 ccm N (19°, 744 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 21.17. Gef. N 21.40.



Die Darstellung aus dem 4.5-Dinitrophenanthrenchinon<sup>1)</sup> erfolgte genau in derselben Weise wie diejenige der 2.7-Dinitrodiphenylglykolsäure aus dem 2.7-Dinitrophenanthrenchinon. Es ist nur zu

<sup>1)</sup> Es wurde nach der Vorschrift von J. Schmidt und A. Kämpf, diese Berichte 36, 3739 [1903], bereitet.

bemerken, dass Ersteres durch 10-proc. Kalilauge rascher verändert wird als Letzteres, sodass es sich beim Schütteln mit derselben innerhalb weniger Secunden in eine grüne Masse verwandelt. Aus 5 g des Chinons erhält man auch hier etwa 0.8 g Säure.

Dieselbe bildet bräunlichgelbe Nadelchen und schmilzt bei ca. 140° unter Zersetzung.

0.2308 g Stbst.: 0.4515 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — 0.1910 g Stbst.: 15.4 ccm N (23°, 745 mm).

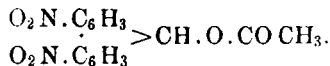
C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 53.16, H 2.54, N 8.86.  
Gef. » 53.38, » 2.80, » 8.90.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig in Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Aceton. Sämmtliche Lösungen sind anfangs hellgelb und werden beim Stehen an der Luft rothgelb. Besonders deutlich und rasch tritt dieser Farbenumschlag bei der Acetonlösung ein. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Säure zunächst gelöst, dann aber rasch zersetzt, sodass sich aus der Lösung hellgelbe Flocken abscheiden.

In Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten löst sich die Säure mit gelber Farbe.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur mit rothgelber Farbe aufgenommen. Erwärmt man die rothgelbe Lösung, so wird sie tiefpurpurroth; die Färbung bleibt erhalten auch wenn man bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch und kann mit Vortheil zur Unterscheidung der Säure von den vorhergehend beschriebenen Säuren benutzt werden.

Acetylderivat des 4.5-Dinitro-fluorenalkohols,



Es entsteht aus der 4.5-Dinitrodiphenylglykolsäure in guter Ausbeute, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid erhitzt und dabei die Luft sorgfältig ausschliesst, sodass keine Oxydation des intermediär entstehenden Alkohols eintreten kann.

2 g der Säure werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Durchleiten von Wasserstoffgas auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie sich vollständig gelöst haben. Zur Beendigung der Reaction wird 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht und hierauf die Hauptmenge des Essigsäureanhydrids abdestillirt. Das beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Acetylderivat wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Es bildet weisse Nadeln, welche bei 220—221° schmelzen.

0.1770 g Sbst.: 0.3704 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O. — 0.1423 g Sbst.: 11.8 ccm N (23.5°, 745 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.32, H 3.18, N 9.13.

Gef. » 57.06, » 3.33, » 9.06.

4.5-Dinitro-fluorenalkohol,  $\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{OH},$

wird erhalten durch Erhitzen des Acetylderivates mit concentrirter Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 201—202° schmelzen.

0.1542 g Sbst.: 3.223 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1670 g Sbst.: 15.4 ccm N (26°, 742 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.35, H 2.94, N 10.29.

Gef. » 57.00, » 3.02, » 9.98.

Der Alkohol ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und zeigt ein recht charakteristisches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Er löst sich in derselben bei gewöhnlicher Temperatur mit blutrother Farbe, die Lösung wird beim Erwärmen intensiv kirschroth.

4.5-Dinitro-fluorenon,  $\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \end{matrix} > \text{CO}.$

Wenn man die Zersetzung der 4.5-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid nicht unter Ausschluss, sondern bei Gegenwart von Luft vornimmt, so oxydirt sich der zunächst entstehende 4.5-Dinitrofluorenalkohol sogleich; man erhält deshalb nicht, wie beim Arbeiten im Wasserstoffstrom, das Acetylderivat des Alkohols, sondern das 4.5-Dinitrofluorenon.

2 g der Säure werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der braungelben Lösung scheidet sich schon in der Hitze die Hauptmenge des gebildeten Ketons in Gestalt von gelben Nadeln ab. Den Rest desselben erhält man durch Einengen der Mutterlauge. Wegen der geringen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln konnte die Verbindung nicht umkrystallisirt werden, und wir beschränkten uns darauf, sie zur Reinigung mit Eisessig auszukochen.

0.1424 g Sbst.: 0.3030 g CO<sub>2</sub>, 0.3020 g H<sub>2</sub>O. — 0.1880 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 734 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.77, H 2.22, N 10.37.

Gef. » 58.00, » 2.51, » 10.12.

Das 4.5-Dinitrofluorenon färbt sich beim Erhitzen von 330° ab allmählich dunkel und ist bei 350° noch nicht geschmolzen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zeigt es dasselbe charakte-

ristische Verhalten wie die 4.5-Dinitrodiphenylglykolsäure. Man erhält zunächst eine rothgelbe Lösung, die beim Erwärmen tief purpurroth wird.

*Oxim des 4.5-Dinitro-fluorenon.* Krystallisirt aus Alkohol in braungelben Nadeln, die bei 267—268° schmelzen.

0.1382 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{13}H_7O_5N_3$ . Ber. N 14.73. Gef. N 14.73.

*Phenylhydrizon des 4.5-Dinitro-fluorenon.* Bildet ziegelrothe Nadelchen, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen.

0.1376 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 736 mm).

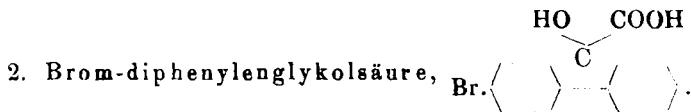
$C_{19}H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 15.55. Gef. N 15.54.

*Semicarbazon des 4.5 Dinitro-fluorenon.* Durch Kochen des Ketons mit Semicarbazidchlorhydrat ebenfalls in alkoholischer Suspension dargestellt: bildet hellgelbe Nadeln, die bei 288° unter Zersetzung schmelzen.

0.1378 g Sbst.: 26.6 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{14}H_9O_5N_5$ . Ber. N 21.40. Gef. N 21.26.

## 5. Flurenabkömmlinge, erhalten aus 2-Brom-phenanthrenchinon.



Das 2-Bromphenanthrenchinon<sup>1)</sup> wird von 10-procentiger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erst beim Erwärmen auf 80—90° erfolgt Bildung der 2-Bromdiphenylglykolsäure und zwar in bemerkenswerth glatter Weise. Man erwärmt 2 g reines 2-Bromphenanthrenchinon mit 200 ccm 10-procentiger Kalilauge auf 80—90°, bis eine fast klare Lösung vorliegt<sup>2)</sup>, filtrirt durch Glaswolle und übersättigt das abgekühlte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei scheidet sich die 2-Bromdiphenylglykolsäure in weissen Nadeln ab, welche sorgfältig ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet werden.

0.1594 g Sbst.: 0.3164 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.3553 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 11.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung.

$C_{14}H_9O_3Br$ . Ber. C 55.08, H 2.95, Br 26.23.

Gef. » 54.79, » 3.06, » 26.45.

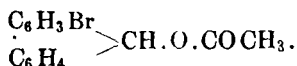
Die Säure schmilzt bei 213° unter Zersetzung. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und sehr schwer in kaltem Wasser. Ihre Lösungen

<sup>1)</sup> Es wurde dargestellt nach den Angaben von J. Schmidt und E. Junghans, diese Berichte 37, 3558 [1904].

<sup>2)</sup> Etwas 2-Bromfluorenon, das sich hierbei bildet, bleibt ungelöst.

in Alkali sind farblos. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erwärmen aber mit intensiv blaugrüner Farbe gelöst.

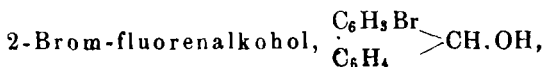
Acetylderivat des 2-Brom-fluorenalkohols,



Man erhält es durch Erwärmen der Säure (2 g) mit Essigsäureanhydrid (10 ccm) auf dem Wasserbade (1 Stunde) unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff. Zur Isolirung des Productes wird das Essigsäureanhydrid durch Kochen mit viel Alkohol möglichst vollständig zerstört und der so entstandene Essigester abgedampft. Das Acetylderivat hinterbleibt als Oel, welches innerhalb zweier Tage fast vollständig zu weissen Krystallwarzen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farnkrautähnlichen Gebilden. Es schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 70—72° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1604 g Sbst.: 0.3478 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O. — 0.3171 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 10.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 59.40, H 3.63, Br 26.40.  
Gef. » 59.14, » 3.76, » 26.49.



entsteht beim Verseifen des Acetylderivats mittelst concentrirter Salzsäure in der Siedehitze. Er schwimmt zunächst auf der heissen Salzsäure als Oel, das beim Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in weissen Nadeln, die bei 100—102° schmelzen.



Wenn man das 2-Bromphenanthrenchinon mit 10-procentiger Kalilauge längere Zeit zum Sieden erhitzt, so wird die intermediär entstehende 2-Bromdiphenylenglykolsäure sogleich weiter zersetzt, und man erhält das 2-Bromfluorenon.

3 g 2-Bromphenanthrenchinon werden mit 300 ccm 10-procentiger Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Das rothe Chinon geht zunächst in Lösung und alsbald scheidet sich aus derselben eine grüne Masse ab. Dieselbe wird abfiltrirt und gut mit Wasser gewaschen, wobei sie sich allmählich gelb färbt.

Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig stellt das 2-Bromfluorenon gelbe Nadeln dar, die bei 134° schmelzen.

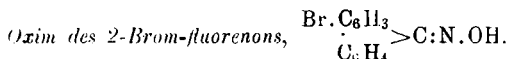
0.1584 g Sbst.: 0.3493 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O. — 0.3217 g Sbst. forderten nach dem Verglühen mit Kalk 12.5 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>OBr. Ber. C 60.23, H 2.70, Br 30.88.

Gef. » 60.14, » 2.90, » 31.23.

Es löst sich ziemlich leicht in Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit schmutzig brauner Farbe aufgenommen, beim Erwärmen nimmt die Farbe der Lösung an Intensität zu.

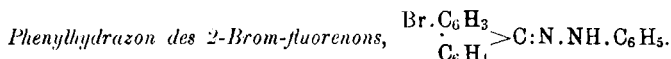
Dass das 2-Bromfluorenon durch Bromiren von Fluorenon dargestellt werden kann, wird in der übernächsten Abhandlung näher beschrieben.



0.4 g 2-Bromfluorenon werden mit 25 ccm Alkohol und der concentrirten, wässrigen Lösung von 0.2 g Hydroxylaminchlorhydrat vermischt, die Mischung wird zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhält eine gelbe Lösung, die auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt wird. Beim Erkalten der eingeeengten Lösung krystallisirt das Oxim in gelben Nadelchen aus, die sogleich analysenrein sind. Es schmilzt bei 194—195°.

0.2346 g Sbst.: 10.5 ccm N<sub>2</sub> (18.5°, 746 mm).

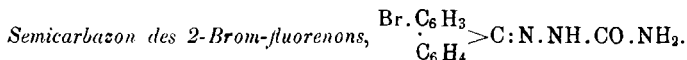
C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ONBr. Ber. N 5.10. Gef. N 5.08.



Entsteht beim Erhitzen des 2-Bromfluorenon's mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Suspension. Man erhält eine rothe Lösung, aus der sich nach starkem Einengen das Hydrazon beim Erkalten in ziegelrothen Nadelchen abscheidet. Es schmilzt bei 148°.

0.1173 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 748 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. N 8.02. Gef. N 8.01.



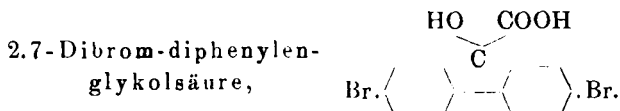
Analog wie die vorstehenden Verbindungen mittels Semicarbazidchlorhydrat hergestellt. Scheidet sich aus der heissen, alkoholischen Lösung beim Erkalten in gelben Flocken ab und schmilzt bei ca. 235°.

0.1208 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Br. Ber. N 13.18. Gef. N 13.29.



## 6. Fluorenabkömmlinge, erhalten aus 2.7-Dibrom- und 2.7-Brom-nitro-Phenanthrenchinon.



Das 2.7-Dibromphenanthrenchinon kann durch wässrige Kalilauge je nach den Versuchsbedingungen in 2.7-Dibromdiphenylenglykolsäure oder aber in 2.7-Dibromfluorenon übergeführt werden. Die Gewinnung der Säure gestaltet sich folgendermassen.

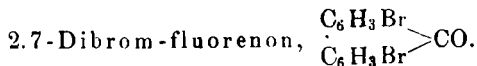
2 g 2.7-Dibromphenanthrenchinon<sup>1)</sup> werden mit 200 ccm 20-procentiger Kalilauge auf dem Wasserbade digerirt. Das Chinon färbt sich dabei rothbraun und geht zum geringen Theil in Lösung. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird an der Saugpumpe filtrirt. Der Rückstand ist der Hauptsache nach unverändertes 2.7-Dibromphenanthrenchinon. Das alkalische Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei die 2.7-Dibromdiphenylenglykolsäure als weisser, ausserordentlich feinpulveriger Niederschlag ausfällt, der abfiltrirt, gut gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wird.

Weisse Nadelchen, die bei ca. 280° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1127 g Subst.: 0.1897 g CO<sub>2</sub>, 0.0237 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 43.75, H 2.08.

Gef. » 43.85, » 2.33.



Die Verbindung, die schon seit längerer Zeit unter dem Namen  $\beta$ -Dibromfluorenon bekannt ist<sup>2)</sup>, bildet sich beim Kochen des 2.7-Dibromphenanthrenchinons mit Kalilauge, wobei die intermediär entstehende 2.7-Dibromdiphenylenglykolsäure zersetzt wird.

2 g 2.7-Dibromphenanthrenchinon werden mit 200 ccm 10-procentiger Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Das rothe Keton verwandelt sich in einen grünen Brei, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Aus dem alkalischen Filtrat scheiden sich beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ganz geringe Mengen der 2.7-Dibromdiphenylenglykolsäure ab. Der grüne Rückstand wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, wobei er sich allmählich wieder roth färbt (grünes 2.7-Dibromphenanthrenchinhydrone verwandelt sich durch Oxydation mittels des Luftsauerstoffs in rothes 2.7-Dibromphenanthrenchinon). Nach dem Trocknen wird die rothe Masse mit 500 ccm Eisessig ausgekocht,

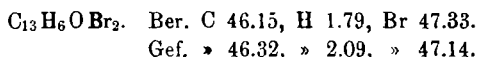
<sup>1)</sup> Die Darstellung desselben erfolgte nach den Angaben von J. Schmidt und E. Junghans, diese Berichte **37**, 3567 [1904].

<sup>2)</sup> Holm, diese Berichte **16**, 1031 [1883]. — A. Werner, diese Berichte **37**, 3029 [1904].

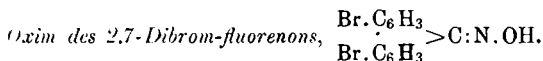
wobei 1.3 g unverändertes 2.7-Dibromphenanthrenchinon, welches in Eisessig ausserordentlich schwer löslich ist, ungelöst bleiben. Aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine weitere geringe Menge 2.7-Dibromphenanthrenchinon ab. Das Filtrat hiervon wird auf ein kleines Volumen eingeeengt.

Aus der so concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das 2.7-Dibromfluorenon in gelben Nadeln ab, die bei 202° schmelzen.

0.1868 g Sbst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O. — 0.1748 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 10.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

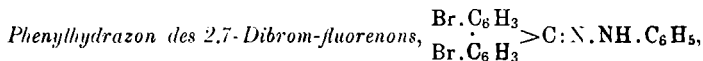
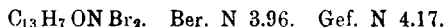


Grössere Mengen des 2.7-Dibromfluorenons können selbstverständlich nach diesem Verfahren nicht gewonnen werden. Man erhält sie aber, wie in der übernächsten Abhandlung näher ausgeführt wird, leicht durch directes Bromiren von Fluorenon. Zur näheren Charakteristik haben wir von der Verbindung noch folgende Abkömmlinge dargestellt.



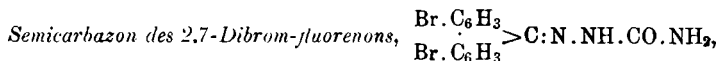
Man erhitzt die alkoholische Suspension des 2.7-Dibromfluorenons so lange mit der concentrirten wässrigen Lösung der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat, bis eine klare Lösung vorliegt. Nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Alkohols krystallisirt aus der concentrirten Lösung das Oxim in hellgelben Nadelchen. Es schmilzt bei 235° unter Zersetzung.

0.1569 g Sbst.: 5.8 ccm N (18.5°, 745 mm).



durch Erhitzen des 2.7-Dibromfluorenons mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Suspension dargestellt, bildet prächtig orangerothe, glänzende Nadeln und schmilzt bei 192–193°.

0.2247 g Sbst.: 13.2 ccm N (18.5°, 744 mm).

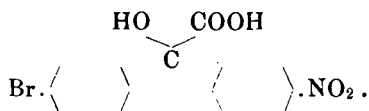


in analoger Weise mittels Semicarbazidchlorhydrat dargestellt, erscheint in hellgelben Nadelchen, zersetzt sich beim Erhitzen allmählich von 240° ab und ist bei 350° noch nicht flüssig.

0.1442 g Sbst.: 14 ccm N (19.5°, 734 mm).



## 2-Brom-7-nitro-diphenylenglykolsäure,



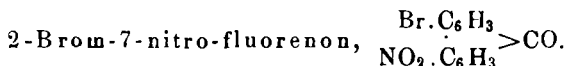
Wird erhalten durch Erhitzen des 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinons<sup>1)</sup> mit der hundertfachen Menge 10-procentiger Kalilauge auf dem Wasserbade. Aus der tiefbraunen Flüssigkeit scheidet sie sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure in braunen Flocken ab. Dieselben werden abfiltrirt, gut ausgewaschen und im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die trockne Säure bildet ein rothbraunes Pulver, das sich beim Erhitzen von ca. 160° ab allmählich zersetzt und schliesslich bei 230° unter stürmischer Gasentwicklung verflüssigt.

0.1772 g Stbst.: 0.3134 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O. — 0.1970 g Stbst.: 7.4 ccm N (20°, 729 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NBr. Ber. C 48.00, H 2.28, N 4.00.

Gef. » 48.23, » 2.64, » 3.97.

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rothbrauner Farbe gelöst, die Lösung wird beim Erwärmen violett.



Man erhält es durch Kochen des 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinons mit Kalilauge, bequemer durch Nitrirung des 2-Bromfluorenon.

a) Gewinnung aus 2-Brom-7-nitro-phenanthrenchinon.

3 g 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon werden mit 300 ccm 10-procentiger Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Das orangefarbene Chinon verwandelt sich in eine dunkelbraune Masse. Dieselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und mit 400 ccm Eisessig ausgekocht. Hierbei geht das 2-Brom-7-nitrofluorenon in Lösung, während der grösste Theil des braunen Productes<sup>2)</sup> ungelöst bleibt. Die Eisessiglösung wird auf 20 ccm eingengt; beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das 2-Brom-7-nitrofluorenon in gelben Nadeln ab, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 230° schmelzen.

<sup>1)</sup> Ueber die Methode zur Darstellung des 2-Brom-7-nitrophenanthrenchinons, die bisher noch nicht veröffentlicht worden ist, soll demnächst berichtet werden. J. S.

<sup>2)</sup> Es wurde nicht weiter untersucht.

## b) Darstellung aus 2-Brom-fluorenon.

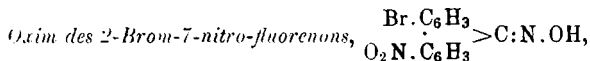
5 g 2-Bromfluorenon werden mit 150 ccm concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45 drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das Bromfluorenon geht allmählich in Lösung, und man erhält eine rothgelbe Flüssigkeit. Sie wird in 2 L Wasser gegossen, wobei sich das Nitroproduct als hellgelber Niederschlag abscheidet. Man krystallisirt es wiederholt aus Eisessig um und erhält es so in hellgelben Nadeln von dem oben angegebenen Schmelzpunkt.

0.1300 g Sbst.: 0.2440 g CO<sub>2</sub>, 0.0244 g H<sub>2</sub>O. — 0.1722 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 748 mm). — 0.2442 g Sbst. erforderten nach dem Verglühen mit Kalk 8.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung.

C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 51.31, H 1.97, N 4.60, Br 26.31.

Gef. » 51.16, » 2.06, » 4.90, » 26.62.

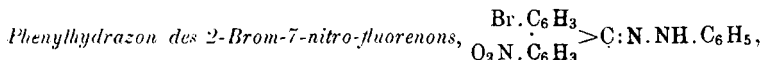
Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer in Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol, Eisessig, Benzol, leichter in Chloroform. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur mit schwach rothgelber, beim Erhitzen mit intensiv rothgelber Farbe gelöst.



in analoger Weise wie die vorstehend beschriebenen Oxime bereitet, krystallisirt aus Alkohol in gelben Warzen und schmilzt bei 249° unter Zersetzung.

0.1586 g Sbst.: 12.2 ccm N (18.5°, 747 mm).

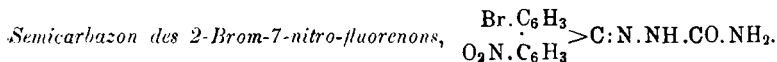
C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. N 8.77. Gef. N 8.70.



durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des 2-Brom-7-nitrofluorenon's mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins hergestellt, bildet rothe Nadeln und schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

0.1502 g Sbst.: 14.4 ccm N (19.7°, 744 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. N 10.65. Gef. N 10.78.



Die alkoholische Suspension von 0.4 g 2-Brom-7-nitrofluorenon wurde mit der wässrigen Lösung von 0.4 g Semicarbazidchlorhydrat am Rückflusskühler erhitzt. Das Fluorenon löste sich zunächst auf, und nach einiger Zeit begann die Ausscheidung des Semicarbazons aus der heissen Flüssigkeit. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Flüssigkeit abgekühlt, das Semicarbazon abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen.

Es bildet hellgelbe Nadelchen und schmilzt noch nicht bei 350°.

0.1310 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 753 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Br. Ber. N 15.51. Gef. N 15.55.

## 6. Ueberführung des Phenanthrenchinons in Diphenylenglykolsäure.

Diese schon seit langer Zeit bekannte Reaction wurde noch ein Mal einem genauen Studium unterzogen, um ein abschliessendes Urtheil zu erhalten über den Einfluss, den die Substituenten auf den Uebergang von der Phenanthren- in die Fluoren-Reihe ausüben.

10 g Phenanthrenchinon wurden mit 1000 ccm 10-procentiger Kalilauge zunächst bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Hierbei fand, zum Unterschied vom 2.7- und 4.5-Dinitrophenanthrenchinon, keine Einwirkung statt.

Hierauf wurde erwärmt. Erst bei 80° trat die Reaction ein, und nach ½ stündigem Digeriren bei 80° war das Phenanthrenchinon fast vollständig in Lösung gegangen. Die rothbraune Lösung wurde durch Glaswolle filtrirt, abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es trat zunächst eine ölige, gelbe Trübung auf, und erst nach mehrstündigem Stehen lag die Säure in Gestalt von gelben Blättern vor. Ausbeute 7 g.

Die Säure schmolz, wie dies in der Literatur angegeben ist, bei 162° unter Zersetzung.

Von den sonstigen Eigenschaften ist insbesondere die verhältnissmässig grosse Beständigkeit der Säure hervorzuheben.

0.5 g der Säure wurden in 400 ccm heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde am Rückflusskühler drei Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit wurde die gesammte Menge der Säure unverändert zurückgewonnen.

Auch in ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid unterscheidet sich die Diphenylenglykolsäure von ihrem Brom- und Nitro-Substitutionsproducten. Sie wird nämlich beim Erwärmen mit demselben in ein Isomeres umgewandelt.

5 g reine Diphenylenglykolsäure vom Schmp. 162° wurden mit 33 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Säure rasch in Lösung ging. Die gelbe Flüssigkeit wurde zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit viel Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und der entstandene Essigester abdestillirt. Es hinterblieb ein dickflüssiges Oel, aus dem sich bei längerem Stehen allmählich weisse Nadeln abschieden. Dieselben wurden abfiltrirt und wiederholt mit kaltem Alkohol gewaschen.

Sie schmolzen bei 212° und zeigten die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Diphenylenglykolsäure vom Schmp. 162°.

0.1316 g Stbst.: 0.3578 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.34, H 4.42.

Gef. » 74.15, » 4.76.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Säure schwerer löslich als die Diphenylenglykolsäure vom Schmp. 162°.

Wahrscheinlich liegt hier ein Fall von Stereoisomerie vor, dessen nähere Untersuchung wir in Angriff genommen haben.

Stuttgart, Technische Hochschule.