

Es wurde auch versucht, nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens noch höhere Hydrierungsstufen des Phenanthrens als das auf S. 4247 beschriebene 9.10-Dihydrophenanthren zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurde Phenanthren in der beim 9.10-Dihydrophenanthren beschriebenen Weise, mit Wasserstoffgas gemengt, über erhitztes, feinverteiltes Nickel geleitet, doch wurde die Temperatur, von 150° ausgehend, allmählich auf 400° gesteigert.

Die erzielten Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Bei 150° erhält man dabei ein Gemenge, das hauptsächlich aus 9.10-Dihydrophenanthren besteht, aber ziemlich viel Phenanthren enthält.

Bei 200° ist das in der Vorlage aufgefangene Produkt lediglich 9.10-Dihydrophenanthren.

Bei 250° macht sich ein Geruch bemerkbar, wie er beim Tetrahydrophenanthren beobachtet worden ist. Die Hauptmenge des Produktes besteht jedoch wiederum aus Dihydrophenanthren mit wenig Phenanthren, und das Tetrahydrophenanthren scheint nur in ganz geringen Spuren aufgetreten zu sein.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur wird das Destillat immer ärmer an Dihydrophenanthren und bei 400° wird das Phenanthren unverändert zurückgewonnen.

Es scheint also, daß nach diesem Verfahren nicht mehr als 2 Atome Wasserstoff an das Phenanthrenmolekül angelagert werden können, und daß das Dihydrophenanthren, das sich dabei intermediär bildet, wiederum in Wasserstoff und Phenanthren zerfällt, wenn man die Temperatur über 200° steigert.

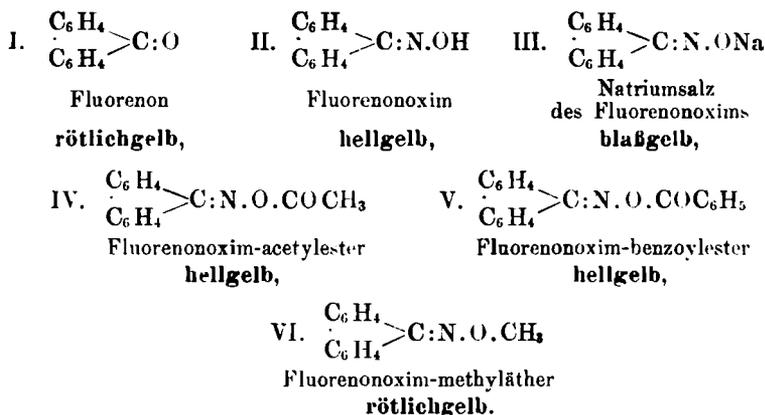
Stuttgart, Laborat. für reine und pharmazeut. Chemie an der K. Techn. Hochschule.

604. Julius Schmidt und Julius Söll: Über Fluorennoxim-Abkömmlinge. Beitrag II zur Farbtheorie.

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

Vor kurzem haben wir über einen Fall von Hypsochromie beim Phenanthrenchinondioxim berichtet¹⁾. Bei Fortsetzung dieser Studien an anderen Oximen von Mono- und Polyketonen, sowie von Chinonen sind wir zu ähnlichen Ergebnissen wie in der Phenanthrenreihe gelangt, und wir möchten heute kurz über diejenigen berichten, welche das Studium des Fluorennoxims geliefert hat. Es ist:

¹⁾ J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte 40, 2454 [1907].



Die vorstehend genannten Verbindungen, welche größtenteils schon bekannt waren, wurden von uns aufs sorgfältigste gereinigt und so oft aus passenden Lösungsmitteln umkrystallisiert, bis keine Änderung der Farbe mehr wahrnehmbar war.

Wie beim Phenanthrenbinondioxim so tritt auch hier deutlich in die Erscheinung, daß der Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Oximidogruppe mit Aufhellung der Farbe verknüpft ist, oder, wie man sich auch ausdrücken kann, daß die in einem ungesättigten Kohlenstoffringe befindliche Gruppe ($>\text{C}:\text{N}:\text{OH}$) ein schwächerer Chromophor ist als die Gruppe ($>\text{C}:\text{O}$). Nicht so deutlich, aber immerhin noch bemerkbar, ist der Einfluß, den der Ersatz von Wasserstoff der Oximidogruppe durch Natrium, durch Alkyl oder Acyl hervorruft. Denn während beim gelben Phenanthrenchinondioxim Ersatz von Wasserstoff der beiden Oximidogruppen durch Acetyl, durch Benzoyl oder durch Methyl vollkommenes Verschwinden der Farbe bedingt, erreichen wir beim Fluorennoxim durch Einführung von Acetyl oder von Benzoyl eine geringe Aufhellung, durch Einführung von Methyl aber eine Vertiefung der Farbe. Wir werden dadurch bestätigt in der schon früher geäußerten Ansicht, daß man mit der Ableitung von allgemeinen Schlußfolgerungen auf diesem Gebiete recht vorsichtig sein muß.

Die Darstellung des Fluorenon-oxims¹⁾ gestaltet sich bei Anwendung der von uns kürzlich für die Bereitung von Oximen empfohlenen Methode²⁾ folgendermaßen:

Eine Mischung von 10 g Fluorenon, 150 ccm Alkohol, 5.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 8.9 g Bariumcarbonat wird 5 Stunden auf dem Wasser-

¹⁾ Man vergleiche Wiener Monatsh. f. Chem. **5**, 195.

²⁾ Vergl. Fußnote 1 auf S. 4257.

bad erhitzt, die Lösung heiß filtriert und der Rücksand mit Alkohol nachgewaschen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisiert die Hauptmenge des Fluorenonoxims aus, das durch Waschen mit Wasser von beigemengtem Bariumchlorid befreit wird. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge wird der Rest des Oxims erhalten. Das so dargestellte Präparat ist sehr rein und schmilzt bei 193—194°.

Fluorenonoxim-methyläther (Formel VI, S. 4258).

3 g Fluorenonoxim werden unter Erwärmen in 100 cem 10-prozentiger Natronlauge gelöst. Beim Abkühlen der heißen Lösung auf etwa 30—40° scheidet sich das blaßgelbe Natriumsalz¹⁾ aus. Hierauf wird unter Umschütteln so lange Dimethylsulfat zugegeben, bis sämtliches Natriumsalz verbraucht ist und die wäßrige Lösung beim Ansäuern keine Trübung mehr gibt. Das Reaktionsgemisch ist bei der angegebenen Temperatur flüssig. Um zu verhindern, daß es sich an den Wänden des Gefäßes festsetzt, muß während des Abkühlens stark geschüttelt werden. Es wird abfiltriert und ist schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol rein.

Der Fluorenonoximmethyläther bildet rötlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 145—146°. Er ist in allen üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich.

0.1781 g Sbst.: 0.5259 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.3224 g Sbst.: 20.3 cem N (16.5°, 726 mm).

C₁₄H₁₁NO. Ber. C 80.32, H 5.31, N 6.71.
Gef. » 80.56, » 5.24, » 6.96.

Der

Fluorenonoxim-benzoyl ester (Formel V, 4258)

wurde zuerst von Wegerhoff²⁾ durch Behandeln von Fluorenonoxim mit Benzoylchlorid erhalten; Man verfährt zu seiner Darstellung zweckmäßig folgendermaßen.

3 g Fluorenonoxim werden in 100 cem 10-prozentiger Natronlauge durch Erwärmen gelöst, die Lösung wird auf 30—40° abgekühlt, dann wird unter Schütteln Benzoylchlorid zugegeben, bis sämtliches Oxim in Reaktion getreten ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Benzoyl ester krystallisiert aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 179°. In Benzol, Äther und Chloroform ist er leicht, in Alkohol schwer löslich.

0.1803 g Sbst.: 0.5277 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.3828 g Sbst.: 16.2 cem N (18°, 741 mm).

C₂₀H₁₃NO₂. Ber. C 80.20, H 4.40, N 4.69.
Gef. » 79.82, » 4.82, » 4.74.

¹⁾ Wegerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 36 [1888].

²⁾ Wegerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 36 [1888].

Der

Fluorenonoxim-acetylesther (Formel IV, S. 4258)

wurde zuerst von Wegerhoff¹⁾ durch Kochen von Fluorenonoxim mit Essigsäureanhydrid erhalten.

3 g Fluorenonoxim werden mit 20 g Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang gekocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Abdampfen mit Alkohol auf dem Wasserbad entfernt. Zum Schluß wird aus wenig 96-prozentigem Alkohol krystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist das Produkt rein.

Die Substanz krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmp. 79° (nach Wegerhoff 76°). Sie ist in Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform sehr leicht löslich.

0.1801 g Sbst.: 0.4979 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.3852 g Sbst.: 20.4 ccm N (20.5°, 745 mm).

C₁₅H₁₁NO₂. Ber. C 75.93, H 4.70, N 5.92.

Gef. » 75.41, » 4.98, » 5.88.

Die vorstehend beschriebenen Abkömmlinge des Fluorenonoxims werden von konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe aufgenommen. Aus der schwefelsauren Lösung scheiden sie sich bei starkem Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule.

605. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Hydrazine und Amine. (III)²⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Im Jahrgang 1906 dieser Zeitschrift habe ich gemeinschaftlich mit S. Gambarjan über Versuche berichtet, das β -Diphenylhydroxylamin, (C₆H₅)₂N.OH, darzustellen. Die Oxydation des Diphenylamins gab nicht das gewünschte Resultat, wir erhielten vielmehr in glatter Reaktion Tetraphenylhydrazin. Die nähere Untersuchung dieser Substanz zeigte nun, daß wir durch ihre Bildung aus Diphenylamin nicht allzu weit von unserem Ziel abgelenkt worden waren, denn beim Zusammenbringen mit Säuren fand eine überraschend leichte hydrolytische Lösung der Stickstoffbindung statt, bei der außer dem stets

¹⁾ Wegerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 36 [1888].

²⁾ I und II siehe diese Berichte **39**, 1499 und 3036 [1906].