

Wird die wäßrige Lösung von 1 g Glycyl-dijodtyrosinesterchlorhydrat mit 1.8 ccm Normal-Natronlauge (1 Äquivalent) versetzt, so scheidet sich der freie Ester sofort als flockiger, schwerer Niederschlag ab. Dieser ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol. Mit Wasser verseift er sich beim Kochen, mit Alkali schon in der Kälte. Gegen 85.5° beginnt die Substanz zu sintern, und gegen 130° (korr.) zersetzt sie sich unter Aufschäumen; gegen 156.5° tritt Braunfärbung ein.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 50° über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1772 g Sbst.: 0.1824 g CO<sub>2</sub>, 0.0433 g H<sub>2</sub>O. — 0.2003 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1695 g Sbst.: 0.1592 g Ag J.

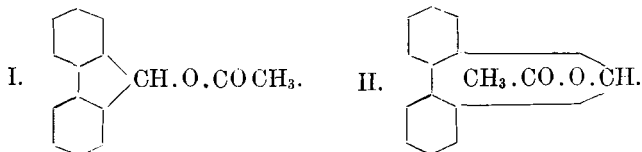
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (504). Ber. C 28.57, H 2.78, N 5.55, J 50.40.

Gef. » 28.03, » 2.73, » 5.22, » 50.75.

## 221. Julius Schmidt und Hermann Stützel: Über 9-Amino-fluoren.

(Eingegangen am 4. April 1908.)

Vor kurzem haben J. Schmidt und R. Mezger<sup>1)</sup> zwei isomere Acetylderivate des 9-Oxyfluorens (Fluorenalkohols) beschrieben. Nach dem gesamten Verhalten derselben ist anzunehmen, daß sie stereoisomer sind, wie dies die Formeln I und II zum Ausdruck bringen sollen.



Da bisher nur wenige Beispiele von solcher *cis-trans*-Isomerie bekannt geworden sind, war es von Interesse, nach weiteren derartigen Fällen zu suchen.

Wir haben deshalb das 9-Amino-fluoren einem genauen Studium in dieser Richtung unterzogen. Es war verlockend, sich gerade dieser Verbindung zuzuwenden, weil man bei Durchsicht der über dieselbe vorliegenden Literatur den Eindruck gewinnt, daß Andeutungen von

<sup>1)</sup> J. Schmidt und R. Mezger, diese Berichte **39**, 3895 [1906].

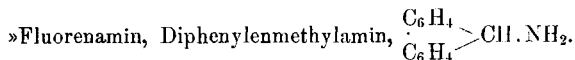
der Möglichkeit der vorstehend erwähnten Isomerie in diesem speziellen Fall vorhanden sind.

Das 9-Aminofluoren wurde nämlich zuerst von Wegerhoff<sup>1)</sup> beschrieben. Er erhielt es durch Reduktion von Fluorenonoxim in Eisessiglösung mit Zink und teilt mit: »Die freie Base schmilzt zwischen **50 und 60°**.«

Sieben Jahre später wurde die Verbindung aufs neue von W. Kerp beschrieben. Er berichtet<sup>2)</sup>: »Im Vorübergehen wurde das Oxim reduziert. Die durch Einwirkung von Zink auf die Lösung des Oxims in Eisessig erhaltene Base, Diphenylenmethylamin,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ , krystallisiert aus Benzolpetroläther in schönen, weißen Nadeln, welche in warmem Wasser ziemlich löslich sind und **bei 161°** schmelzen.«

Die Base selbst wurde von Kerp nicht analysiert, wohl aber das Chlorhydrat und ein Harnstoff.

Die Angaben von Kerp über die freie Base sind als die richtigen angesehen worden; denn im Handbuch von Beilstein, Ergänzungsband II, 350 u. 351, findet sich die Notiz:



Bei der Reduktion des Diphenylenketoxims gelöst in Eisessig mit Zink (Kerp, B. **29**, 230 [1896]). Nadeln aus Benzol und Ligroin, Schmp. 161°... Die im Hauptwerk befindliche Angabe des Schmp. 50—60° (Wegerhoff) beruht auf einem Druckfehler (Beckmann, Privatmitteilung).«

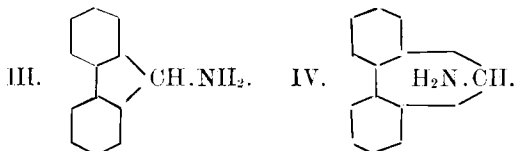
Beim genauen Studium des 9-Aminofluorens konnten wir nun feststellen, daß die Angaben von Wegerhoff tatsächlich bis zu einem gewissen Grade zutreffen.

Wir erhielten nämlich bei der Reduktion des Fluorenonoxims mit Hilfe von Zink in essigsaurer Lösung als Reaktionsprodukt Aminofluoren, das unscharf zwischen 50° und 80° schmilzt und ein Gemisch von 2 Verbindungen darstellt. Es gelingt unschwer, dasselbe durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin in zwei wohlcharakterisierte Verbindungen zu zerlegen. Beide haben, wie die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, die Zusammensetzung von Aminofluoren, also die empirische Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_9 \cdot \text{NH}_2$ , und wenn man die Entstehung in Betracht zieht, die Strukturformel eines 9-Aminofluorens. Nach dem ganzen Verhalten und unter Berücksichtigung der oben zitierten Untersuchung von Schmidt und Mezger, wird man zu dem

<sup>1)</sup> Wegerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 37 [1889].

<sup>2)</sup> W. Kerp, diese Berichte **29**, 231 [1896].

Schluß gedrängt, daß die beiden Verbindungen stereoisomer sind, wie es die Formeln III und IV zum Ausdruck bringen sollen.



Wir unterscheiden die beiden 9-Aminofluorene als  
 $\alpha$ -Verbindung vom Schmp. 53—55°  
 und  $\beta$ -Verbindung vom Schmp. ca. 123°.

Die erstere entsteht in überwiegender, die letztere in untergeordneter Menge, so daß sich das Verhältnis hier ähnlich gestaltet, wie bei den oben zitierten Acetylderivaten vom 9-Oxyfluoren. Die  $\beta$ -Verbindung ist die labile und kann in die  $\alpha$ -Verbindung umgelagert werden.

Das Auftreten der Isomerie-Erscheinung scheint lediglich auf die freien Aminverbindungen beschränkt zu sein. Denn als wir Abkömmlinge derselben herstellten, nämlich Salze, Acylderivate, Benzalverbindungen, Harnstoffe usw., gelangten wir in den meisten Fällen zu identischen Derivaten, gleichgültig, ob wir von der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Verbindung ausgingen, insbesondere dann, wenn die Darstellung der Derivate bei höherer Temperatur, also unter Erhitzung der Ausgangskörper in Lösung stattfand.

Die Annahme liegt nahe, daß hierbei gerade durch das Kochen mit Lösungsmitteln zunächst die labile  $\beta$ - in die stabile  $\alpha$ -Verbindung umgelagert wird, so daß nur die Derivate dieser letzteren dem Experimentator in die Hände fallen. Es ist das nur eine Annahme, die keinen Anspruch auf Sicherheit macht, da sie sich experimentell schwer beweisen lassen dürfte. Wir brauchen wohl kaum besonders hervorzuheben, daß die als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Derivaten dienenden Basen nur denjenigen Grad von Reinheit aufwiesen, der sich bei Verbindungen, die man aus einem Gemisch durch fraktionierte Krystallisation trennt, erreichen läßt; d. h. die angewandte  $\alpha$ -Verbindung enthielt wohl von vornherein Spuren des  $\beta$ -Isomeren und umgekehrt. Nur in einem Fall konnten wir Verschiedenheiten in den entsprechenden Derivaten beobachten, nämlich beim Reaktionsprodukt, das die absolut-ätherischen Lösungen der beiden Isomeren mit Phenylisocyanat liefern. Man erhält dabei aus der  $\alpha$ -Verbindung ein Additionsprodukt, das bei 310° unter Zersetzung schmilzt, aus der  $\beta$ -Verbindung ein solches, das bei 340° unter Zersetzung schmilzt. Vielleicht bleibt die Isomerie in diesem Falle auch bei den Abkömmlingen

lingen deshalb erhalten, weil sich die Entstehung derselben augenblicklich vollzieht, wenn man die Komponenten in absolut-ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, also unter Bedingungen, bei denen eine Umlagerung von Stereoisomeren nach allen bisher gesammelten Erfahrungen von vornherein unwahrscheinlich ist.

Auch bei den Thioharnstoffen scheinen zwei verschiedene Isomere aufzutreten, was sich jedoch nicht mit Sicherheit nachweisen ließ.

### Experimenteller Teil.

Die Darstellung von Fluorenon-oxim erfolgte nach dem kürzlich von J. Schmidt und J. Söll mitgeteilten Verfahren<sup>1)</sup>.

Darstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-9-fluoren,



Man reduziert das Oxim mit Zinkstaub und Essigsäure in folgender Weise:

60 g Fluorenonoxim werden gelöst in einer heißen Mischung von 400 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser. In die am Rückflußkühler siedende Flüssigkeit trägt man allmählich 160 g Zinkstaub ein. Die anfangs gelbe Lösung wird allmählich heller, und nachdem aller Zinkstaub eingetragen ist, d. h. nach Verlauf von ca. 2 Stdn., ist sie vollkommen farblos geworden. Man gießt die Reaktionsflüssigkeit vom ungelöst gebliebenen Zinkstaub ab, wäscht diesen mit heißer, verdünnter Essigsäure nach und verdünnt die vereinigten Lösungen mit 400 ccm Wasser.

Dabei entsteht ein weißer Niederschlag, der nach dem Erkalten der Lösung abgesogen wird; er besteht der Hauptsache nach aus basischen Zinksalzen und enthält geringe Mengen eines Fluorenderivates, das vorerst nicht weiter untersucht wurde.

Zur Isolierung des Gemisches der Aminofluorene aus der Reaktionsflüssigkeit stehen zwei Wege offen:

a) Man versetzt dieselbe mit soviel konzentrierter Natronlauge, daß der zunächst entstehende Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder vollkommen in Lösung geht, und sorgt durch Kühlung mit fließendem Wasser dafür, daß sich die Flüssigkeit nicht über 20° erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen setzt sich das ausgeschiedene Aminofluoren gut ab, so daß es nach Abgießen des größten Teils der Natronlauge durch Tuch abfiltriert und ausgewaschen werden kann.

b) Man fügt der Reaktionsflüssigkeit etwa das gleiche Volumen rauchender Salzsäure zu, wobei Aminofluorenychlorhydrat wegen seiner Schwerlöslichkeit in Säuren sofort auskristallisiert. Es läßt sich be-

<sup>1)</sup> J. Schmidt und J. Söll, diese Berichte **40**, 4258 [1907].

quem filtrieren und durch Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure von Zinkverbindungen befreien.

Die letztere Methode ist der ersteren vorzuziehen; denn das nach a) erhaltene Aminofluoren ist mit beträchtlichen Mengen anorganischer Salze verunreinigt. Um es von ihnen zu befreien, kocht man das Rohprodukt mit 200 ccm Alkohol aus, filtriert die Lösung vom ungelöst Gebliebenen und scheidet aus ihr durch Vermischen mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure das Basengemisch wieder in Gestalt der Chlorhydrate ab. Ausbeute an rohem Chlorhydrat nach jeder der beiden Methoden ca. 45 g aus 60 g Oxim.

Um aus dem Chlorhydrat das Basengemisch in Freiheit zu setzen, haben wir es in der Reibschale aufs feinste mit starkem Ammoniak verrieben. So erhält man das Basengemisch als körnige Masse, die allerdings meistens noch einen geringen Gehalt an unzersetztem Chlorhydrat aufweist.

Einmal setzten wir die Amine aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge (statt Ammoniak) in Freiheit. Dabei traten Schwierigkeiten auf, weil sich die Amine nicht in dem oben angeführten grobkörnigen, sondern in sehr fein verteiltem Zustand abschieden und sich nur schlecht filtrieren und auswaschen ließen. Merkwürdigerweise war das so erhaltene Gemisch anders zusammengesetzt, als das oben angegebene es zeigte sich bei der gleich zu schildernden Trennung der Isomeren, daß in weitaus überwiegender Menge die niedrig schmelzende  $\alpha$ -Verbindung vorlag, während nur sehr geringe Mengen  $\beta$ -Verbindung resultierten. Wir schließen daraus, daß die letztere gegen Natronlauge weniger stabil ist als die erstere.

Zur *Trennung des Basengemisches in die beiden Isomeren* wird es mit der zehnfachen Gewichtsmenge Ligroin (Sdp. 50—70°) längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, dabei bleibt in geringer Menge eine Substanz ungelöst, die bei etwa 220° schmilzt. Sie ist kein Aminofluoren und wurde vorerst nicht weiter untersucht. Man filtriert die heiße Ligroinlösung ab und läßt sie langsam erkalten. Hierbei scheidet sich das niedrig schmelzende  $\alpha$ -Aminofluoren in prächtigen, weißen Nadeln ab. Die Mutterlauge wird auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Beim Erkalten der so konzentrierten Lösung krystallisiert ein Gemenge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung aus. Man filtriert ab und engt das Filtrat wieder auf etwa die Hälfte seines Volumens ein. Nunmehr scheidet sich beim Erkalten der Lösung die  $\beta$ -Verbindung in feinen Kryställchen ab, die zu Flocken zusammengeballt erscheinen. Der Rest wird erhalten, wenn man die letzte Mutterlauge beinahe vollständig zur Trockne eindampft. Die Tatsache, daß die hoch schmelzende  $\beta$ -Verbindung zuletzt auskrystallisiert, dürfte darauf zurückzuführen

sein, daß sie eine ausgesprochene Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen hat. Häufig gelingt die Isolierung in der vorstehend beschriebenen Weise erst nach Impfen der Ligroinlösung mit einem Kristall. Beide Basen müssen, damit sie möglichst rein erhalten werden, noch mehrere Male aus Ligroin umkristallisiert werden.

#### $\alpha$ -Amino-9-fluoren.

Die aus Ligroin von Sdp. 50—70° wiederholt umkristallisierte Verbindung bildet lange weiße Nadeln und schmilzt, langsam erhitzt, bei 53—55°. Sie ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol, gar nicht in kaltem Wasser. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit grüner Farbe aufgenommen.

0.2429 g Sbst.: 0.7652 g CO<sub>2</sub>, 0.1410 g H<sub>2</sub>O. — 0.2137 g Sbst.: 14 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1060 g Sbst. bzw. 0.1428 g Sbst. gaben in 25.53 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.14° bzw. 0.16°.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 86.18, H 6.08, N 7.70. Mol.-Gew. 181.

Gef. » 85.92, » 6.43, » 7.60. » » 180, 175.

Wenn die Verbindung einige Zeit auf ihre Schmelztemperatur erhitzt wird, färbt sie sich grün, eine Erscheinung, die schon bei der Schmelzpunktsbestimmung sehr gut sich beobachten läßt. Sie wurde vorerst nicht näher studiert, doch glauben wir, daß sie nicht auf Oxydationswirkung zurückzuführen ist, da gerade die oberen der Luft direkt ausgesetzten Partien der Schmelze am wenigsten gefärbt waren. Auch die Lösungen der Base nehmen in der Hitze häufig eine grüne Farbe an.

#### $\beta$ -Amino-9-fluoren.

Die Verbindung kristallisiert aus Ligroin in feinen Nadelchen, die sich meistens zu flockenartigen Gebilden zusammenlagern. Sie schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren bei ca. 123°. Sie zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie sie vorstehend für die  $\alpha$ -Verbindung beschrieben wurden. Bei längerem Erhitzen mit Lösungsmitteln wird die Verbindung in das niedrig schmelzende Isomere umgelagert. Es geht dies daraus hervor, daß die Rohbase, welche zwischen 50° und 80° schmolz, also sicherlich beträchtliche Mengen der höher schmelzenden  $\beta$ -Verbindung enthielt, bisweilen beim Umkristallisieren, insbesondere wenn lange gekocht wurde, fast nur niedrig schmelzende  $\alpha$ -Verbindung lieferte.

0.1590 g Sbst.: 0.5002 g CO<sub>2</sub>, 0.0897 g H<sub>2</sub>O. — 0.1956 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 747 mm). — 0.0518 g Sbst. bzw. 0.1555 g Sbst. gaben in 28.86 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.05° bzw. 0.15°.

$C_{13}H_{11}N$ . Ber. C 86.18, H 6.08, N 7.72. Mol.-Gew. 181.  
Gef. » 85.96, » 6.28, » 7.65. » » 180, 179.6.

*Derivate, welche aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminofluoren erhalten wurden.*

Die im Nachfolgenden zu beschreibenden Derivate wurden sämtlich mit jedem der beiden Isomeren jeweils in der gleichen Weise hergestellt und die korrespondierenden Verbindungen aufs sorgfältigste mit einander verglichen. Wie bereits hervorgehoben wurde, erwiesen sie sich mit Ausnahme des Thioharnstoffs und des Einwirkungsproduktes von Phenylisocyanat vollkommen identisch. Aus diesem Grunde werden wir der Kürze halber von den Präparaten, die sich als identisch erwiesen haben, nur die Darstellung aus einem der beiden Isomeren beschreiben.

9-Aminofluoren- $\alpha$ -chlorhydrat,  $C_{13}H_{11}N.HCl$ , wird am besten dargestellt, indem man die alkoholische Lösung der Base mit wäßriger rauchender Salzsäure versetzt. Hierbei erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird die Verbindung in prächtigen, weißen Nadeln erhalten. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich. 0.4401 g Sbst.: 0.2845 g AgCl.

$C_{13}H_{12}NCl$ . Ber. Cl 16.22. Gef. Cl 16.10

9-Aminofluoren-nitrat,  $C_{13}H_{11}N.HNO_3$ . Da wir die Empfindlichkeit der Base gegen Oxydationsmittel fürchteten, wurde das Salz auf dem etwas ungewöhnlichen Wege dargestellt durch Umsetzung der heißen wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit der äquivalenten Menge Silbernitrat. Beim Erkalten des Filtrats vom Chlorsilber krystallisierte das Nitrat in schönen, weißen Nadeln aus; es schmilzt bei  $180^\circ$  unter Zersetzung.

0.1738 g Sbst.: 17.6 ccm N ( $18^\circ$ , 747 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_3$ . Ber. N 11.46. Gef. N 11.45.

9-Aminofluoren-pikrat,  $C_{13}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$ , erhält man durch Vermischen kalt gesättigter, alkoholischer Lösungen von Aminofluoren und Pikrinsäure. Das sogleich sich ausscheidende Pikrat wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Nadeln, färbt sich beim Erhitzen von etwa  $180^\circ$  an braun und schmilzt bei circa  $240^\circ$  zu einer braunen Flüssigkeit.

0.2441 g Sbst.: 30.4 ccm N ( $15^\circ$ , 739 mm).

$C_{19}H_{14}N_4O_7$ . Ber. N 14.21. Gef. N 14.13.

9-Aminofluoren-pikrolonat,  $C_{13}H_{11}N.C_{10}H_8N_4O_5$ . Wie L. Knorr zuerst gezeigt hat<sup>1)</sup>, liefert 4-Nitro-1-*p*-nitrophenyl-3-methyl-pyrazolon, genannt Pikrolonsäure, schwer lösliche Salze, die in ihrem ganzen Verhalten mit den Pikraten sehr viel Ähnlichkeit haben. Sie übertreffen die letzteren meistens noch an Schwerlöslichkeit und lassen sich mit Vorteil verwenden zur Isolierung und Charakterisierung von Basen. Letzteres bestätigte sich auch bei den beiden isomeren Aminofluorenen.

<sup>1)</sup> L. Knorr, diese Berichte **30**, 914 [1897].

Heiß gesättigte alkoholische Lösungen von 0.362 g 9-Aminofluoren und 0.528 g Pikrolonsäure wurden mit einander gemischt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Pikrolonat in orange gelben Nadeln ab. Es färbt sich beim Erhitzen gegen 210° grün und schmilzt schließlich bei 265° unter Zersetzung.

0.1506 g Sbst.: 20.6 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{23}H_{19}N_3O_5$ . Ber. N 15.86. Gef. N 15.72.

Monoacetyl-9-Aminofluoren,  $C_{13}H_9.NH.CO.CH_3$ . Zur Darstellung desselben wurden 0.35 g Aminofluoren mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Erkalten schied die Lösung das Acetylderivat in weißen Nadeln ab, die mit Eisessig gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet wurden. Die Verbindung schmilzt bei 260–261°.

0.1390 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{15}H_{13}NO$ . Ber. N 6.27. Gef. N 6.45

Monobenzoyl-9-Aminofluoren,  $C_{13}H_9.NH.CO.C_6H_5$ . Die Verbindung kann leicht nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt werden, indem man die Lösung von 0.54 g Aminofluoren in 100 ccm Äther allmählich mit 20 ccm Normalnatronlauge und 2.1 g Benzoylchlorid unter fortwährendem Durchschütteln versetzt. Wenn der Geruch nach Benzoylchlorid vollkommen verschwunden ist, wird die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand nach dem Auswaschen mit Äther aus Alkohol umkrystallisiert. Die Benzoylverbindung bildet prächtige, weiße, seideglänzende Nadeln; sie schmilzt bei 260–261°

Es ist ein merkwürdiger Zufall, daß dieser Schmelzpunkt mit dem des Acetylderivats zusammenfällt, mit welchem die Verbindung auch im Aussehen eine verblüffende Ähnlichkeit zeigt.

0.2908 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{20}H_{15}NO$ . Ber. N 4.91. Gef. N 5.12.

Benzal-9-Aminofluoren,  $C_{13}H_9.N:CH.C_6H_5$ . Die Lösung von 9-Aminofluoren in der 30-fachen Menge Alkohol wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren von 20 ccm Alkohol scheidet sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten das Reaktionsprodukt in gelben Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Benzalverbindung gelbe Prismen, die bei 141° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.2127 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{20}H_{15}N$ . Ber. N 5.2. Gef. N 5.24.

9-Fluoryl-harnstoff,  $C_{13}H_9.NH.CO.NH_2$ . Die wäßrige Lösung von Aminofluorenhydrochlorid wird mit der berechneten Menge Kaliumisocyanat einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und schließlich zur Trockne eingedampft. Dem Abdampfückstand wird der Harnstoff durch Extrahieren mit Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung scheidet nach dem Einengen beim Erkalten den Harnstoff ab. Er wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in weißen Krystallen erhalten, die bei 300° noch nicht schmelzen.



0.1912 g Sbst.: 19.8 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O$ . Ber. N 12.4. Gef. N 12.1.

W. Kerp<sup>1)</sup> führt von seinem in der Einleitung erwähnten, vermeintlichen Aminofluoren vom Schmp. 161° einen Harnstoff an, der, aus Methylalkohol krystallisiert, bei 255° schmilzt. Wir haben einen solchen nicht beobachten können.

*symm.* Di-9-fluoryl-thioharnstoff,  $CS(NH.C_6H_5)_2$ . 0.8 g Aminofluoren, 40 ccm Alkohol, 20 ccm Schwefelkohlenstoff werden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad ca. 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff ist gut am Geruch zu erkennen. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit scheiden sich Krystalle aus, die unscharf zwischen 220° und 230° schmelzen. Aus der Mutterlauge von diesen erhält man nach Einengen auf ein geringes Volumen eine weitere Krystallisation, die sogleich scharf bei 243° schmilzt. Man konnte vermuten, daß in der erstgenannten Krystallisation ein Isomeres der Verbindung vom Schmp. 243° vorlag. Doch ließ sich diese Vermutung nicht beweisen; denn beim Umkrystallisieren der Fraktion vom Schmp. 220—230° resultierte nur die Verbindung vom Schmp. 243°. Es kann natürlich nicht als ausgeschlossen gelten, daß tatsächlich ein niedrig schmelzendes Isomeres vorlag, das sich beim Umkrystallisieren in das hochschmelzende umgelagert hat. Da es aber trotz vieler Bemühungen nicht gelang, aus dem Produkt vom Schmp. 220—230° außer der Verbindung vom Schmp. 243° eine weitere Substanz in analysenreinem Zustande zu erhalten, müssen wir die Frage, ob hier tatsächlich das vermutete Stereoisomere vorlag oder nicht, offen lassen. Es sei nur noch bemerkt, daß diese beiden Fraktionen erhalten wurden sowohl aus dem  $\alpha$ -, als auch aus dem  $\beta$ -Aminofluoren, aus letzterem die Fraktion vom Schmp. 220—230° allerdings in sehr geringer Menge.

Die Verbindung vom Schmp. 243° ändert diesen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht; sie bildet farblose Krystalle.

0.1130 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{27}H_{20}N_2S$ . Ber. N 6.93. Gef. N 6.99.

*symm.* 9-Fluoryl-phenyl-harnstoff,  $C_{13}H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$ .

#### 1. $\alpha$ -Verbindung.

0.3525 g  $\alpha$ -9-Aminofluoren wurden in 100 ccm absolutem, sorgfältig über Natrium getrocknetem Äther gelöst und die Lösung mit 0.2330 g (äquimolekulare Menge) Phenylisocyanat vermischt. Es fällt augenblicklich ein weißer Niederschlag aus. Zur Vervollständigung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 231 [1896].

der Reaktion läßt man einige Stunden im gut verschlossenen Gefäß stehen und filtriert ab. Die Verbindung schmilzt bei ca. 310° unter Zersetzung.

0.1950 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.70.

### 2. $\beta$ -Verbindung.

Sie wurde genau in derselben Weise wie die  $\alpha$ -Verbindung aus dem hochschmelzenden  $\beta$ -Aminofluoren dargestellt. Mit der  $\alpha$ -Verbindung am gleichen Thermometer erhitzt, schmolz sie bei 340° unter Zersetzung. Es konnte mit Sicherheit beobachtet werden, daß die Verbindung noch unverändert ist, wenn das  $\alpha$ -Isomere sich bereits verflüssigt und unter Gasentwicklung zersetzt hat.

0.1468 g Sbst.: 12.2 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.52.

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

## 222. Julius Schmidt und Karl Th. Widmann: Über eine neue Synthese von Isoxazolen.

(Eingegangen am 7. April 1908.)

Die von uns aufgefundenene Synthese von Isoxazolen besteht in der Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf  $\gamma$ -Diketone und soll zunächst am  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureäthylester, bei welchem sie sich experimentell bisher am besten verfolgen ließ, näher geschildert werden.

Wir bemerken sogleich, daß sich in der Literatur an zwei Stellen<sup>1)</sup> Angaben über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure bzw. von salpetriger Säure auf Diacetbernsteinsäureäthylester finden, die indessen unsere Versuchsergebnisse nicht weiter berühren.

Unter Berücksichtigung der von V. Meyer und anderen Forschern bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf substituierte Acetessigester erhaltenen Resultate ließen sich für die beim Diacetbernsteinsäureester eintretenden Umwandlungen zwei Möglichkeiten voraussehen.

<sup>1)</sup> Man vergl. K. Thal, diese Berichte **25**, 1718 [1892]; L. Knorr und F. Haber, diese Berichte **27**, 1162 [1894].