

des Thioindigos. Die Benzollösung fluoresciert bräunlichgelb. Mit Brom wird ebenfalls ein grünes Additionsprodukt erhalten. Die grasgrüne Farbe der konzentriert-schwefelsauren Lösung liegt ungefähr zwischen der gelbgrünen des Biacenaphthylidendions und der blaugrünen des Thioindigos. Es scheinen übrigens mehrere Schwefelsäure-Anlagerungsprodukte von verschiedener Farbe zu existieren.

Das durch Fällen der konzentriert-schwefelsauren Lösung mit Wasser erhältliche leicht küpbare Produkt gibt mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung eine intensiv rotstichig violette Küpe. Beim Ansäuern derselben wird dagegen, offenbar unter Isomerisation, ein farbloser Niederschlag gefällt, der sich in Alkalien wieder mit violetter Farbe löst.

**535. Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller:
Über die Kondensation des Fluorens mit Alkylnitriten und
-nitraten durch Kaliumäthylat.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Fluoren konnte bisher mit Oxalester¹⁾ und mit einigen aromatischen Aldehyden²⁾ kondensiert werden. Im allgemeinen steht es aber in seiner Reaktionsfähigkeit dem Inden und namentlich dem Cyclopentadien nach³⁾. Insbesondere war es nicht gelungen, es mit Amylnitrit⁴⁾ und Äthylnitrat⁵⁾ in Reaktion zu bringen. Wir haben uns durch Wiederholung der im Thieleschen Laboratorium angestellten Versuche davon überzeugt, daß das übliche Kondensationsmittel Natriumäthylat hier vollständig versagt. Umso überraschender kam uns daher die Beobachtung, daß viele der Synthesen — nicht nur beim Fluoren, sondern auch in manchen anderen Fällen — bei der Anwendung von Kaliumäthylat fast glatt gelingen⁶⁾. Wir be-

¹⁾ W. Wislicenus, Densch, diese Berichte **33**, 771 [1900]; **35**, 759 [1902].

²⁾ J. Thiele, diese Berichte **33**, 851 [1900].

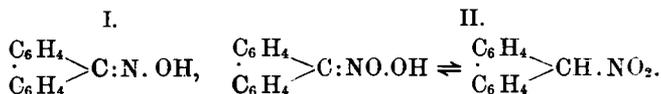
³⁾ J. Thiele, Henle, Ann. d. Chem. **347**, 290 [1906].

⁴⁾ Vergl. Ann. d. Chem. **347**, 291.

⁵⁾ Vergl. Wieland, Diss. München 1901, S. 18.

⁶⁾ Die Vermutung Lassar-Cohns (Arbeitsmethoden II, 695, 732 [1907]), daß Kaliumäthylat in Fällen, wo Natriumäthylat nicht mehr wirkt, das beabsichtigte Resultat noch herbeiführen kann, bestätigt sich durch unsere Erfahrungen, dagegen ist es in den gewöhnlichen Fällen, die an sich gute Ausbeuten liefern, als Kondensationsmittel nicht überlegen.

schränken uns diesmal auf die Beschreibung der Synthesen des Fluorenon-oxims (Oximido-fluorens) (I) aus Fluoren und Amylnitrit und des 9-Nitro-fluorens (II) mit Hilfe von Äthylnitrat,



Das letztere ist dadurch besonders interessant, daß die beiden desmotropen Formen leicht isoliert werden können, und daß auch die *aci*-Form verhältnismäßig sehr beständig ist.

Fluoren und Amylnitrit.

Zur Ausführung dieser Synthese bereitet man sich am besten eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung¹⁾ aus einer gewogenen Menge Kalium, der etwa 2¹/₂ Mol. entsprechenden Menge ganz absoluten Alkohols und einem größeren Überschuß absoluten Äthers, der übrigens auch durch andere indifferente Lösungsmittel, wie z. B. Benzol, ersetzt werden kann.

Wird hierzu ein in absolutem Äther gelöstes Gemisch gleichmolekularer Mengen von Fluoren und Amyl- oder Äthylnitrit gegeben, so tritt sofort eine Reaktion ein, die man gut tut, durch äußere Kühlung zu mäßigen. Ans der sich rötlichgelb färbenden Flüssigkeit beginnt bald eine gelblichweiße Kaliumverbindung in mikroskopisch kleinen Nadelchen auszukristallisieren, und schließlich ist das Ganze ein Kristallbrei. Das abgesaugte und mit Äther gewaschene Produkt ist die reine Kaliumverbindung des Diphenylen-ketoxims oder Fluorenon-oxims, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C:N.OK}$, von der sich kleinere Mengen auch noch in der ätherischen Mutterlauge befinden. Die gesamte Ausbeute übersteigt 90% der Theorie.

0.2485 g Sbst.: 0.0920 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ONK}$. Ber. K 16.8. Gef. K 16.6.

Die Kaliumverbindung ist an trockner Luft ganz beständig und zersetzt sich beim Erhitzen erst über 200° (zwischen 210° und 220°). Durch Wasser wird sie jedoch sofort und vollständig in Kalilauge und das bereits bekannte Fluorenon-oxim (Diphenylen-ketoxim), das aus Benzol in gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 195° kristallisiert, zerlegt.

¹⁾ Hantzsch und Lehmann (diese Berichte **34**, 2512 [1901]) haben eine solche Lösung zur Überführung des Diazoessigesters in seine Kaliumverbindung zuerst benutzt.

0.1270 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 738 mm).

C₁₃H₉ON. Ber. C 80.0, H 4.6, N 7.2.

Gef. » 79.9, » 4.9, » 7.3.

Es dürfte dies die bequemste Darstellungsmethode des Fluorenonoxims sein, das seinerseits das Ausgangsmaterial für das 9-Aminofluoren¹⁾ bildet.

Fluoren und Äthylnitrat.

Zu der alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung, deren Bereitung oben beschrieben ist, gibt man die berechneten Mengen von Fluoren und Äthylnitrat in Äther (oder auch in Benzol) gelöst. Auch hier erfolgt die Reaktion unter Wärmeentwicklung, die Lösung färbt sich gelblich und beginnt bald die Kaliumverbindung des 9-Isonitrofluorens,



in krystallinischer Form auszuscheiden. Nach etwa 12-stündigem Stehenlassen filtriert man ab. Die Kaliumverbindung ist sofort rein, kann übrigens auch aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält sie dann in gelb, aber nicht sehr intensiv gefärbten Nadelchen, die bei 100° getrocknet werden können, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die Ausbeute übersteigt 70% der Theorie. Da sich auch in den ätherisch-alkoholischen Mutterlaugen noch viel Kaliumverbindung vorfindet, die man durch Ausschütteln mit Wasser und Ansäuern der wäßrigen Schicht direkt auf Nitrofluoren verarbeitet, so ist der Verlauf der Synthese ein sehr glatter.

Sowohl von einem direkt erhaltenen (I und II), sowie von einem aus Alkohol umkrystallisierten Präparat (III) wurden Kaliumbestimmungen ausgeführt.

I. 0.3827 g Sbst.: 0.1330 g K₂SO₄. — II. 0.2185 g Sbst.: 0.0755 g K₂SO₄.
— III. 0.3543 g Sbst.: 0.1203 g K₂SO₄.

C₁₃H₈O₂NK. Ber. K 15.7. Gef. K I. 15.6, II. 15.5, III. 15.3.

Die Kaliumverbindung zersetzt sich nach längerem Stehen an der Luft, was sich durch unvollkommene Löslichkeit in Wasser verrät. Frisch bereitet, ist die Kaliumverbindung mit neutraler Reaktion in Wasser leicht löslich. Mit Eisenchlorid gibt die sehr verdünnte Lösung eine intensive Dunkelgrünfärbung, in der konzentrierten Lösung entsteht ein dunkler, flockiger Niederschlag.

¹⁾ Weyerhoff, Ann. d. Chem. **252**, 37 [1889]; Julius Schmidt, Stützel, diese Berichte **41**, 1246 [1908].

Andere Salze des 9-Isonitro-fluorens.

Aus konzentrierteren Lösungen des Kaliumsalzes kann durch Ammoniumchlorid das Ammoniumsalz, $(C_6H_4)_2C:NO.O.NH_4$, ausgefällt werden. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es glänzende, gelblich gefärbte Kryställchen, die sich bei $146-148^\circ$ zersetzen.

0.2023 g Stbst.: 21.8 ccm N (21.2° , 729 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.0.

Noch vollkommener wird aus der wäßrigen Kaliumsalzlösung durch Kochsalz das schwerlösliche Natriumsalz des 9-Isonitro-fluorens gefällt. Man erhält es in Form glänzender, gelblicher Krystallschüppchen und kann es aus heißem Wasser umkrystallisieren. Es enthält Krystallwasser, von dem es im Exsiccator oder durch Erhitzen auf 95° befreit werden kann. Die aus der Gewichtsabnahme bestimmte Menge entspricht nicht völlig 4 Mol. Wasser (gef. 22.2% Gewichtsverlust, statt 23.6%). Die bis zu konstantem Gewicht getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.2764 g Stbst.: 0.0810 g Na_2SO_4 . — 0.2478 g Stbst.: 0.0730 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_8O_2NNa$. Ber. Na 9.9. Gef. Na 9.4, 9.6.

In Alkohol, Aceton, Essigester ist das Salz ziemlich leicht löslich.

Die Silberverbindung wird durch Silbernitrat aus der Lösung des Kaliumisonitrofluorens als hellgelber, flockiger Niederschlag gefällt, der sich rasch am Licht, langsamer im Dunkeln schokoladebraun färbt, ohne jedoch seine Zusammensetzung wesentlich zu ändern.

0.1815 g Stbst.: 0.0612 g Ag. — 0.1936 g Stbst.: 0.0660 g Ag.

$C_{13}H_8O_2NAg$. Ber. Ag 34.0. Gef. Ag 33.7, 34.1.

Durch Einwirkung von Methyljodid wurde nicht ein Methyläther, sondern das Fluorenon-oxim erhalten.



Diese Verbindung fällt aus der kalten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes beim Übersäuern mit kalter, verdünnter Schwefelsäure als ein voluminöser, grünlichgelber Niederschlag aus, den man, weil er schwer von der Mutterlauge zu trennen ist, am besten ausäthert. Entfernt man den Äther im Vakuum, so hinterbleiben grünlichgelbe Krystallnadelchen, die jetzt schwer löslich in Äther sind. Aus warmem, absolutem Alkohol lassen sie sich bei raschem Arbeiten mit einer Ausbeute von etwa 50% umkrystallisieren und zeigen dann einen Schmelzpunkt, der zwischen 132° und 135° etwas variiert.

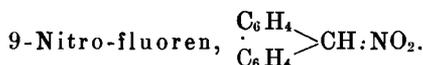
0.1260 g Stbst. 0.3420 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 0.1152 g Stbst.: 0.3120 g CO_2 , 0.0453 g H_2O . — 0.1219 g Stbst.: 7.0 ccm N (14° , 733 mm).

$C_{13}H_9O_2N$. Ber. C 73.9, H 4.3, N 6.6.

Gef. » 74.0, 73.9, » 4.0, 4.4, » 6.6.

Aus den alkoholischen Krystallisations-Mutterlaugen läßt sich keine Isoverbindung mehr gewinnen, weil sich der gelöste Anteil in die wahre Nitroverbindung umlagert.

Die Iso- oder *aci*-Verbindung ist in Aceton sehr leicht, in Alkohol, Benzol, Äther namentlich in der Wärme ziemlich leicht, in Petroläther und Wasser aber nicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt eine intensiv dunkelgrüne Eisenchloridreaktion. In Kalilauge löst sie sich mit gelber Farbe. Nuance, Eisenchloridreaktion und Alkalilöslichkeit unterscheiden die Iso- von der eigentlichen Nitroverbindung in charakteristischer Weise. Es ist bemerkenswert, daß sie sich in fester Form wochenlang unverändert hält, erst nach Monaten zeigen sich Spuren einer geringen Zersetzung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit bräunlichroter Farbe, Zusatz von Phenol läßt eine intensiv rote Färbung entstehen. Auch dieses Verhalten unterscheidet sie von dem wahren 9-Nitrofluoren.



Läßt man eine alkoholische Lösung des *aci*-Nitrofluorens bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt sie kurze Zeit, so verschwindet die Eisenchloridreaktion, und aus der durch Nebenprodukte gelbrot gefärbten Lösung scheiden sich allmählich Krystalle der durch Umlagerung entstandenen wahren Nitroverbindung ab. Durch Umkrystallisieren aus Benzol und Waschen mit wenig Äther erhält man schließlich farblose, glänzende, kleine Täfelchen, die bei 181—182° unter Entwicklung von Stickoxyden und Rotfärbung schmelzen.

0.1313 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1667 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1267 g Sbst.: 7.7 ccm N (14°, 733 mm). — 0.1538 g Sbst.: 9.0 ccm N (14.4°, 739 mm).

C₁₃H₉O₂N. Ber. C 73.9, H 4.3, N 6.6.
Gef. » 73.4, 74.0, » 4.1, 4.0, » 6.9, 6.8.

In Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol, Eisessig ziemlich leicht, in Wasser und Ligroin unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bleibt farblos, Zusatz von Phenol ruft sehr langsam eine schwache, später dunkler werdende Rosafärbung hervor. Wäßrige Kalilauge löst selbst in der Wärme nicht, dagegen kann man die Nitroverbindung durch Natrium- oder Kaliumäthylatlösung namentlich bei gelindem Erwärmen in Lösung bringen. Dabei ist aber eine Rückverwandlung in die *aci*-Form eingetreten, die man durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern in Substanz ausfällen kann.

Einwirkung von Ammoniak und Phenylisocyanat auf die Nitro-fluorene.

Die von Hantzsch¹⁾ als Unterscheidungsmerkmal für Desmotrop-Isomere aufgestellte »Ammoniakreaktion« hat sich zwar nicht als allgemein gültig erwiesen, ist aber doch in zahlreichen Fällen und namentlich auf dem Gebiete der Nitroverbindungen charakteristisch. So gibt auch eine ätherische Lösung des *aci*- oder Isonitrofluorens mit trockenem Ammoniakgas sofort eine Fällung des oben beschriebenen Ammoniumsalzes, während der wahre Nitrokörper unter gleichen Umständen gar nicht reagiert.

Außerordentlich auffallend ist der Unterschied in der Einwirkung von Phenylisocyanat auf die beiden Formen des 9-Nitrofluorens. Während die eigentliche Nitroverbindung beim Mischen mit Phenylisocyanat ganz unverändert bleibt, tritt bei der Isoform eine stürmische Reaktion ein, die von einer starken Gasentwicklung begleitet ist.

Zersetzung des Nitro-fluorens in der Wärme.

Beide Formen des Nitrofluorens entwickeln Stickoxyd beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. (Die Isoform mit dem niedrigeren Schmelzpunkt erleidet diese Zersetzung mithin leichter.) Führt man die Reaktion vorsichtig zu Ende, so bleibt ein gelbrot gefärbtes Öl, aus dem sich mit Wasserdämpfen reichlich Fluorenon übertreiben läßt. (Glänzend gelbe Blättchen, Schmp. 82–83°.)

0.1279 g Sbst.: 0.4054 g CO₂, 0.0521 g H₂O.

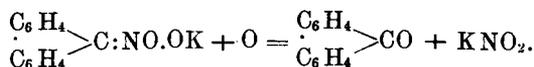
C₁₃H₈O. Ber. C 86.7, H 4.4.

Gef. » 86.5, » 4.6.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Fluorenon mit hell violetter Farbe.

Spaltung des Kalium-isonitrofluorens.

Wäßrige Lösungen kann man im geschlossenen Rohr auf Temperaturen von 150° und darüber erhitzen, ohne daß eine wesentliche Zersetzung eintritt. Läßt man dagegen eine solche Lösung an der Luft stehen, so tritt durch den Sauerstoff eine Spaltung in Fluorenon und Kaliumnitrit ein:



Beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von 5 g Kaliumverbindung in 75 ccm Wasser war nach etwa 20 Tagen die Spaltung

¹⁾ Diese Berichte **32**, 587 [1899]; Hantzsch und Dollfus, diese Berichte **35**, 226 [1902].

vollständig. Auffallend viel schneller verläuft dieselbe Reaktion in absolut-alkoholischer Lösung. Dabei scheidet sich das Kaliumnitrit in fester Form ab, das Fluorenon läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausfällen. Durchleiten von Luft durch eine 10-prozentige, alkoholische Lösung von 5 g des Kaliumisonitrofluorens führte bereits in weniger als einem Tage eine vollständige Spaltung herbei. Die Ausbeute an Fluorenon betrug dabei fast 90 % der Theorie.

9-Brom-9-nitro-fluoren.

Trägt man Bromwasser in die wäßrige Lösung des Kaliumisonitrofluorens ein, so scheidet sich glatt ein flockiger, gelblichweißer Niederschlag ab. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in gelblichen, glänzenden Nadelchen, die bei 107—108° schmelzen, sich dann bald zersetzen, bei gewöhnlicher Temperatur aber vollkommen beständig sind.

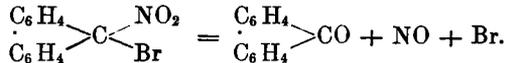
0.1972 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.2336 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 733 mm). — 0.2980 g Sbst.: 0.1955 g AgBr.

C₁₃H₈O₂NBr. Ber. C 53.8, H 2.8, N 4.8, Br 27.6.

Gef. » 54.1, » 3.1, » 4.8, » 27.9.

Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, in kaltem Alkohol und Ligroin etwas weniger.

Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt spalten sich stürmisch Brom und Stickoxyd ab, und es entsteht Fluorenon:



Diese Zersetzung scheint für die sekundär gebundene Gruppe $\text{>C}(\text{NO}_2)\text{Br}$ charakteristisch zu sein, wie sich auch beim Phenylbromnitroacetonitril, C₆H₅.C(NO₂)Br.CN, gezeigt hat. Es liefert beim Erhitzen Benzoylcyanid.

Schließlich sei noch erwähnt, daß das bei der Synthese des Nitrofluorens unverändert gebliebene Fluoren intensiv gelbrot gefärbt zurückgewonnen wird. Die intensiv rote Beimengung läßt sich nicht durch Umkrystallisieren, sondern nur durch Behandlung mit Tierkohle vom Fluoren trennen. Es ist noch nicht festgestellt worden, was dieser rote Körper ist.