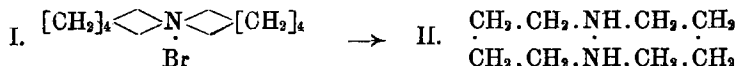


28. Julius v. Braun, Georg Blessing und Friedrich Zobel:
Cyclische Bisimine und ihr Zerfall (III).

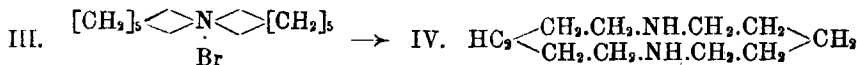
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. November 1923.)

Als wir vor nicht langer Zeit¹⁾ das methyl- und äthyl-haltige elf-gliedrige Bimimin A synthetisierten, sprachen wir die Hoffnung aus, daß es uns vielleicht gelingen würde, auch das zehngliedrige (nichtalkylierte) niedere Ring-Homologe (II) zu fassen. Die inzwischen auf dem Gebiete der katalytischen Hydrierung von Nitrilen gewonnenen Erfahrungen²⁾ haben uns erlaubt, schneller als wir gedacht hatten, das Ziel zu erreichen: denn sie wiesen uns einen bequemen Weg zur Darstellung des bisher recht schwer zugänglichen Bis-pyrrolidiniumbromids (I), dessen Druckbehandlung mit Ammoniak den erwünschten Verlauf nahm.



Die Gewinnung des Bispyrrolidins erregte in uns den Wunsch, die schon vor Jahren von dem einen von uns ausgeführten Versuche³⁾, die die Darstellung des zwölfgliedrigen Bis-piperidins (IV) erstrebt, aber nicht zum Ziele geführt hatten, noch einmal mit besonderer Sorgfalt zu wiederholen, und diesmal hatten wir besseren Erfolg; es gelang uns, wenn auch nur in bescheidenem Umfang, die Umsetzung:



zu realisieren, und als wir endlich der Vollständigkeit halber auch noch das zwischen II und III stehende Mittelglied V der Behandlung mit Ammoniak unter Druck unterwarfen, konnten wir auch hier einen Erfolg buchen, denn es gelang uns das Tetramethylen-pentamethylen-bisimin (VI) rein zu fassen.



Die Synthese der Basen III und IV ist zunächst in systematischer Beziehung wichtig, denn sie vervollständigt die Zahl der theoretisch möglichen Dimeren von der allgemeinen Formel $[-(\text{CH}_2)_n \text{NH}-]_2$, die nunmehr bis auf das Bis-hexamethylenimin (E)⁴⁾ bekannt sind und im Folgenden neben den monomeren Formen $[\text{CH}_2]_n > \text{NH}$ unter Angabe der Siedepunkte und Dichten — soweit diese bestimmt sind — zusammengestellt werden mögen:

1) B. 56, 1564 [1923].

2) B. 56, 1988 [1923].

3) B. 39, 4347 [1906].

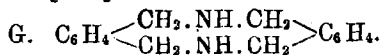
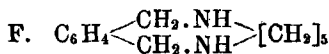
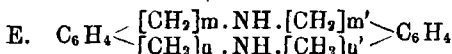
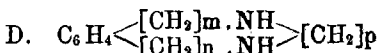
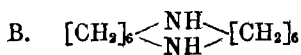
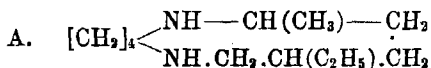
4) vergl. weiter unten.

1. $[\text{CH}_2]_2 > \text{NH}$	Sdp. 55—56°, $d_4^{18} = 0.8321$.	6. $[\text{CH}_2]_2 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > [\text{CH}_2]_2$	Sdp. 145—146° (fest).
2. $[\text{CH}_2]_3 > \text{NH}$	Sdp. 63°, $d_4^{20} = 0.8436$.	7. $[\text{CH}_2]_3 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > [\text{CH}_2]_3$	Sdp. 186—188° (fest).
3. $[\text{CH}_2]_4 > \text{NH}$	Sdp. 87—88°. $d_4^0 = 0.879$.	8. $[\text{CH}_2]_4 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > [\text{CH}_2]_4$	Sdp. ₁₂ 95°, $d_4^{18} = 0.9020$.
4. $[\text{CH}_2]_5 > \text{NH}$	Sdp. 106°. $d_4^{20} = 0.861$.	9. $[\text{CH}_2]_5 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > [\text{CH}_2]_5$	Sdp. ₁₂ 108—110° ₇ , $d_4^{13} = 0.9195$.
5. $[\text{CH}_2]_6 > \text{NH}$	Sdp. ca. 125°.	10. $[\text{CH}_2]_6 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > [\text{CH}_2]_2$	Sdp. 167° (fest).
		11. $[\text{CH}_2]_6 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > [\text{CH}_2]_4$	Sdp. ₁₄ 110—112° ₇ , $d_4^{11} = 0.920°$.

In Wasser sind die Basen sowohl der linken wie der rechten Vertikalreihe sämtlich leicht löslich, und zwar mit stark alkalischer Reaktion. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften ist es zunächst bemerkenswert, wie wenig sich sowohl bei den niedriggliedrigen als auch bei den hochgliedrigen Ringen (1 und 2, 8, 11 und 9) die Siedepunkte durch Hinzutritt eines weiteren Methylengliedes im Vergleich zu den Ringen mit mittlerer Gliederzahl (3, 4 und 5, 6, 10 und 7) verändern; es ist ferner bemerkenswert, wie sehr der Ersatz einer Iminogruppe durch eine Methylengruppe (4 und 6, 5 und 10) den Aggregatzustand beeinflußt. In chemischer Beziehung sind die Monoimine und die niedriggliedrigen Bisimine durch Stabilität ausgezeichnet; die höhergliedigen neigen zu einem thermischen Zerfall, der im Sinne der punktierten Linien verläuft und um so leichter eintritt, je größer die Gliederzahl des Ringes ist: das Bis-pyrrolidin kann man noch aus dem Bis-pyrrolidiniumbromid mit erträglicher Ausbeute fassen, beim Bispiperidin ist die Ausbeute eine so geringe, daß es uns nur dank der relativen Leichtzugänglichkeit des Bispiperidiniumbromids möglich war, das Bis-piperidin (neben Piperidin) in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge zu isolieren, die gemischte Base 11 nimmt eine Mittelstellung ein. Man kann daher mit größter Wahrscheinlichkeit sagen, daß das Bis-hexamethylenimin (B) sich kaum wird gewinnen lassen, auch dann wenn es möglich sein sollte, das quartäre Bromid $[\text{CH}_2]_6 > \text{N}(\text{Br}) < [\text{CH}_2]_6$ darzustellen; aber auch dieses ist wenig wahrscheinlich; denn nachdem wir früher streng nachgewiesen haben⁵⁾, daß 1,6-Dibrom- resp. Dijod-hexan sich mit Methylamin unter einer schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Atomverschiebung statt zu *N*-Methyl-hexamethylenimin zu *N*-Methyl- α -pipercolin vereinigt, nachdem sich gezeigt hat, daß dieselbe Atomverschiebung auch bei der Einwirkung auf Piperidin erfolgt, ist mit Sicherheit zu erwarten, daß sie auch bei der Einwirkung von Dibrom-hexan auf Hexamethylenimin in die Erscheinung treten wird. Es scheint somit, als läge im Bis-piperidin das Endglied der überhaupt experimentell zugänglichen Reihe von Polymethylen-bisiminen mit symmetrischem Bau vor. Unsymmetrische Glieder der Formel C, von denen wir die zwei bisher bekannten (10 und 11) in unsere Zusammenstellung mit hineingenommen haben, werden sich dagegen vermutlich noch in größerer Anzahl fassen lassen, und ihre Untersuchung dürfte insbesondere bezüglich des Vergleichs ihrer Stabilität mit

⁵⁾ B. 43, 2853 [1910].

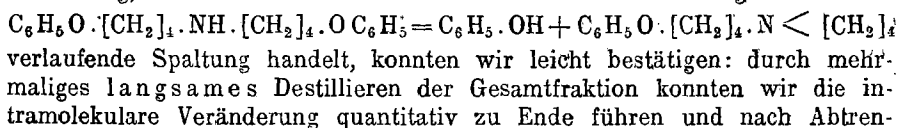
den symmetrisch gebauten Isomeren von Interesse sein. Dasselbe gilt auch für die theoretisch in außerordentlich großer Zahl denkbaren, in den Ketten alkylierten Verbindungen, wie z. B. die eingangs erwähnte, bis jetzt noch vereinzelt dastehende Methyl-äthyl-Verbindung A und endlich für Basen vom Typus D und E, in denen aromatische Ringe in die Ketten eingeflochten sind, von denen bisher auch nur die zwei Repräsentanten F und G bekannt sind⁶⁾, gegenüber einer 60 übersteigenden Zahl von Einzelindividuen, die bei wechselnder Größe von m, n, m', n' und p theoretisch ableitbar sind und sicher zum großen Teil auch synthetisiert werden können.



Beschreibung der Versuche.

Bis-pyrrolidin (II).

Der scheinbar einfachste Weg, von dem wir ursprünglich hofften, daß er uns in den Besitz genügender Mengen von Bis-pyrrolidiniumbromid (I) bringen würde, nämlich die Einwirkung von Ammoniak auf 1,4-Dibrom-butan, erwies sich leider als wenig zweckmäßig: die Umsetzung dauert lange und sie scheint in mehreren Richtungen gleichzeitig zu verlaufen, wobei u. a.: auch Basen tertiären Charakters entstehen, so daß, wenn man schließlich das quartäre Bromid durch Fällen mit konz. Alkali, Aufnehmen in Chloroform und Fällen mit Äther zu fassen sucht, man es nur in ganz schlechter Ausbeute isolieren kann. Zum Ziele führt natürlich die Einwirkung von Dibrom-butan auf Pyrrolidin, noch einfacher erweist es sich aber, dank einer zufälligen Beobachtung, vom γ -Phenoxy-butyronitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}$, auszugehen. Dieses läßt sich, wie kürzlich⁷⁾ mitgeteilt, zu einem Gemisch von δ -Phenoxy-butylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$, und Di-phenoxybutylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot [\text{CH}_2]_4)_2\text{NH}$, hydrieren. Als wir nun bei einem in größerem Maßstabe, und zwar in amyalkoholischer Lösung ausgeführten Reduktionsversuch das Gemisch der beiden Basen der Destillation unterwarfen, fanden wir, daß nachdem um 140° (13 mm) die primäre Base übergegangen war, das Thermometer nicht, wie bei früheren Versuchen kleineren Ausmaßes, schnell bis über 200° stieg, sondern daß der Kolbeninhalt gleichmäßig von etwa 170 — 260° destillierte und das Destillat reichlich Phenol enthielt. Unsere Vermutung, daß es sich hier um eine im Sinne der Gleichung



⁶⁾ Scholtz, B. 24, 2402 [1891], 31, 1700 [1893]; v. Braun und Nelken, B. 55, 2059 [1922].

⁷⁾ B. 56, 1988 [1923].

nung des niedrig siedenden Phenols das Phenoxybutyl-pyrrolidin rein fassen. Es siedet unter 13 mm, bei 170° und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem basischem Geruch dar.

0.1434 g Sbst.: 0.4091 g CO₂, 0.1255 g H₂O.

C₁₄H₂₁ON. Ber. C 76.66, H 9.66. Gef. C 76.50, H 9.79.

Das Chlorhydrat ist zerfließlich, das sich anfangs ölig abscheidende Pikrat erstarrt bald beim Reiben und krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 110°, das Jodmethylat zeigt nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther den Schmp. 123°.

0.1167 g Sbst.: 0.0762 g AgJ.

C₁₅H₂₄ONJ. Ber. J 35.3. Gef. J 35.15.

Bei 3-stdg. Erwärmen des Phenoxybutyl-pyrrolidins mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° im Rohr, Ausäthern des Phenols und Eindampfen erhält man in quantitativer Ausbeute das feste, aber ungemein hygroskopische Bromhydrat des δ-Brombutyl-pyrrolidins, das wir zur Charakteristik in das Chlorhydrat und dann in das zugehörige Platinsalz überführten. Dieses ist in Wasser merklich löslich, sintert etwas unterhalb 130° und schmilzt bei 133—134°.

0.0895 g Sbst.: 0.0213 g Pt.

C₁₆H₃₄N₂Cl₆Br₂Pt. Ber. Pt 23.7. Gef. Pt 23.8.

Die wäßrige Lösung des bromwasserstoffsäuren Brombutyl-pyrrolidins scheidet auf Zusatz von genau 1 Mol. Natriumhydroxyd ein alsbald in Lösung gehendes Öl ab. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, entfernt eine kleine Trübung durch Ausäthern, dampft die neutrale Flüssigkeit ein, zieht den Rückstand mit Chloroform aus und fällt das bereits bekannte^{*)}, ungemein hygroskopische Bis-pyrrolidiniumbromid mit Äther. Die Ausbeute beträgt über 90%, und das Präparat erweist sich als absolut einheitlich und rein.

Beim 22-stdg. Erwärmen mit der 4-fachen Menge konz. Ammoniaks auf 170—180°, eine Temperatur, die wir in Anschluß an die früheren Versuche zur Darstellung von cyclischen Bisiminen wählten, erhält man eine klare Flüssigkeit, die beim Übersättigen mit Alkali ein teils in Äther gehendes, teils darin unlösliches dickes Öl abscheidet. Das letztere kann in Chloroform aufgenommen und mit Äther ausgefällt werden und erweist sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Die Menge beträgt mehr als die Hälfte (rund 60%) der angewandten.

Die ätherische Lösung wird getrocknet, der Äther abdestilliert, der Rückstand mehrfach mit Äther übergossen und durch Destillation von Äther befreit, die Destillate mit ätherischer Salzsäure versetzt, die halb feste, halb ölige Fällung durch absol. Alkohol von Chlorammonium getrennt und das in Alkohol gehende salzsaure Pyrrolidin als solches durch das bei 206° schmelzende Goldsalz charakterisiert. Der noch stark nach Pyrrolidin riechende Äther-Rückstand liefert unter 12 mm ohne nennenswerten Vorlauf und unter Hinterlassung eines nur kleinen Restes eine bei 90—100° (Hauptmenge 95°) siedende Hauptfraktion, die sich als reines Bis-pyrrolidin erweist. Die Ausbeute beträgt 15% des angewandten oder 35% des überhaupt umgesetzten Bromids.

0.0908 g Sbst.: 0.2255 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

C₈H₁₆N₂. Ber. C 67.57, H 12.76. Gef. C 67.75, H 12.96.

0.0582 g Sbst. in 0.4651 g Campher: Δt = 25°.

Mol.-Gew. Ber. 142. Gef. 131.

*) J. v. Braun, B. 49, 973 [1916].

Das Bis-pyrrolidin stellt eine wasserhelle, im Vergleich zum Pyrrolidin nur schwach basisch riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit dar, deren Dichte (d_4^{18}) = 0.902 ist.

Das Chlorhydrat ist zerfließlich, das Platinsalz stellt gelbrote, in Wasser merklich lösliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 207° dar.

0.1025 g Sbst.: 0.0364 g Pt.

$C_8H_{20}N_2Cl_6Pt$, Ber. Pt 35.35. Gef. Pt 35.50.

Das Pikrat fällt in Äther erst als Öl aus, erstarrt beim Reiben und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 203—204°.

0.1365 g Sbst.: 22.2 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{20}H_{24}O_{14}N_6$, Ber. N 18.67. Gef. N 18.5.

Die Benzolsulfoverbindung ist, als Beweis für die sekundäre Natur der zwei Stickstoffatome, in Alkali unlöslich, aber ölig; dasselbe gilt für die Nitrosoverbindung, die sich in verd. Säuren löst und durch Alkali als gelbes Öl abgetrennt wird.

Mit Sicherheit geht die diskundäre Natur der Base aus dem Ergebnis der erschöpfenden Methylierung hervor. Das diquartäre Jodid wird nach dem Erwärmen der Base mit 2 Mol. Alkali und etwas überschüssigem Jodmethyl mit konz. Lauge als dickes, in Chloroform unlösliches Öl gefällt, das nach vorsichtigem Aufnehmen mit Hilfe einer Pipette, Lösen in Alkohol und nochmaligem Fällen mit Äther fest, aber in ungemein hygroskopischer Form erhalten wurde. Wir führten es daher in das Chlorid und in das Platinsalz über, das wir als schwach gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag vom Zers.-Pkt. 257° erhielten.

0.1144 g Sbst.: 0.0366 g Pt.

$C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$, Ber. Pt 32.09. Gef. Pt 31.90.

Die Konstitution des Bis-pyrrolidins folgt aus der bei seiner Darstellung sich bildenden Menge Pyrrolidin, das im Sinne früherer direkter Beobachtungen nur durch Zerfall des primär entstehenden Bisimins zu Stande kommen kann.

Tetramethylen-pentamethylen-bisimin (VI).

Das aus Piperidin und 1.4-Dibrom-butan nach der früher gegebenen Vorschrift⁹⁾ in quantitativer Ausbeute zu gewinnende Bromid V wurde in der vorhin angegebenen Weise mit Ammoniak behandelt und die auch hier fast durch kein Öl getrübe Flüssigkeit mit Alkali übersättigt; dabei konnte, und zwar in einer 25% betragenden Menge, äther-unlösliches Ausgangsbromid zurückgewonnen und daneben ein äther-lösliches Basen-Gemisch erhalten werden, das durchdringend nach Piperidin und Pyrrolidin roch und vom größten Teil dieser leicht flüchtigen Basen durch mehrmaliges Übergießen mit Äther und Abdampfen des Äthers befreit werden konnte. Der Rest ging nach einem kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines kleinen dunklen, zähen Rückstandes unter 15 mm bei 100—130° über, bei nochmaliger vorsichtiger Destillation konnte der größte Teil (7% des angewandten, oder fast 10% des überhaupt umgesetzten Bromids) unter 14 mm bei 110—112° siedend herausgearbeitet werden.

0.1108 g Sbst.: 17.1 ccm N (15°, 758 mm).

$C_9H_{20}N_2$, Ber. N 17.95. Gef. N 18.25.

0.0297 g Sbst. in 0.3109 g Campher: $\Delta t = 23^\circ$

Mol.-Gew. Ber. 156. Gef. 166.

Die Base riecht schwächer als das Bis-pyrrolidin, mischt sich wie dieses in allen Verhältnissen mit Wasser und besitzt die Dichte (d_4^{11}) = 0.920.

⁹⁾ J. v. Braun, B. 49, 966 [1916].

Sie liefert eine ölige, alkali-unlösliche Benzolsulfoverbindung, ein öliges Pikrat, ein zerfließliches Chlorhydrat, jedoch ein gut kristallisiertes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Platinsalz (Zers.-Pkt. 190°).

0.0812 g Sbst.: 0.0280 g Pt.

$C_9H_{22}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 36.47. Gef. Pt 36.48.

Die erschöpfende Methylierung führt zu einem dicköligen, in Chloroform wenig löslichen Jodmethylat, das nach vorsichtigem Herauspipettieren, durch Aufnehmen in warmem Alkohol und langsames Abkühlen unter Reiben zur Krystallisation gebracht werden könnte. Die farblosen, etwas weniger als beim analogen Bispyrrolidin-Derivat hygroskopischen, aber noch reichlich Wasser anziehenden Krystalle zeigen den Schmp. 247°.

0.0892 g Sbst.: 0.1097 g CO_2 , 0.0537 g H_2O . — 0.1242 g Sbst.: 0.1224 g AgJ.

$C_{13}H_{30}N_2J_2$. Ber. C 33.34, H 6.46, J 54.22. Gef. C 33.55, H 6.74, J 54.05.

Das über das Chlorid hinweg gewonnene Platinsalz stellt ein orangefarbiges, in Wasser schwer lösliches Pulver vom Zerz.-Pkt. 248° dar.

0.1255 g Sbst.: 0.0392 g Pt.

$C_{13}H_{30}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 31.37. Gef. Pt 31.24.

Bis-piperidin (IV).

Wie schon im Jahre 1906¹⁰⁾ von dem einen von uns gezeigt wurde, wird das aus Piperidin und 1.5-Dibrom-pentan leicht darstellbare Bis-piperidiniumbromid (III) bei Temperaturen über 220° durch Ammoniak in sehr geringem Umfang in eine im Vakuum über 180° siedende, anscheinend dreisäurige Base verwandelt, deren Konstitution und Entstehungsart zu ermitteln nicht möglich war. Unterhalb 200° war eine Einwirkung des Ammoniaks nicht wahrzunehmen. Sie tritt tatsächlich in der nach den Erfahrungen bei anderen analogen Bromiden zu erwartenden Richtung ein, jedoch in so geringem Umfang, daß wir erst bei Anwendung von recht viel Material das gewünschte Reaktionsprodukt isolieren konnten.

Verfährt man nämlich wie beim Bis-pyrrolidiniumbromid angegeben, so kann aus der völlig klaren durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden Flüssigkeit weit mehr als die Hälfte, nämlich 74% Bromid zurückgewonnen werden; man erhält eine bedeutende Menge Piperidin und mit einer Ausbeute von wenig mehr als 1% des angewandten Bromids, entsprechend ca. 4% des überhaupt umgesetzten Bromids, eine Base, die unter 12 mm bei 108—110°, also nur wenig höher als das Tetramethylen-pentamethylen-bisimin siedet und sich als Bis-piperidin erweist.

0.1274 g Sbst.: 17.9 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{10}H_{22}N_2$. Ber. N 16.46. Gef. N 16.30.

0.0415 g Sbst. in 0.2914 g Campher: $\Delta t = 33^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 170. Gef. 173.

In ihrem schwachen basischen Geruch, ihrer Wasserlöslichkeit, ihrer Dichte ($d_4^{17} = 0.9195$) ähnelt die Base sehr ihren niederen Homologen.

Sie liefert ein öliges Pikrat und ein zerfließliches Chlorhydrat, aus welchem ein in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches Platinsalz als orangefarbiges, sich bei 180° zersetzendes Krystallpulver gewonnen werden kann.

0.1350 g Sbst.: 0.0452 g Pt.

$C_{10}H_{24}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.64. Gef. Pt 33.48.

Die Nitrosoverbindung ist, wie bei den niederen Homologen, ölig. Viel bequemer als bei diesen läßt sich aber das bei der erschöpfenden Methylierung entstehende quartäre Jodid fassen, da es auf Zusatz konz. Lauge als sehr schnell

¹⁰⁾ B. 39, 4347 [1906].

erstarrendes Öl ausfällt, in kaltem Alkohol schwer löslich ist und sich daraus gut umkristallisieren läßt. Es schmilzt bei 272° unter Aufschäumen.

0.1044 g Sbst.: 0.1340 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.0952 g Sbst.: 0.0924 g AgJ.

C₁₄H₃₂N₂J₂. Ber. C 34.86, H 6.69, J 52.64. Ber. C 35.02, H 6.92, J 52.46.

Das zugehörige Platinsalz ist in Wasser auch schwer löslich und zersetzt sich bei 247°.

0.1049 g Sbst.: 0.0319 g Pt.

C₁₄H₃₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 30.67. Gef. Pt 30.41.

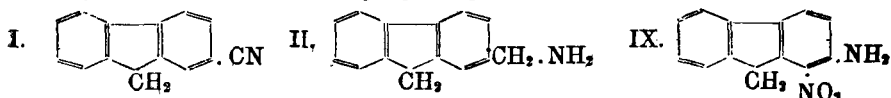
Die Gewinnung der für eine ergiebigere Untersuchung (z. B. die Hofmannsche und Braunsche Ringsprengung) ausreichenden Mengen der Bisimine wird vermutlich beim Bis-piperidin kaum im Bereich der Möglichkeit liegen. Sicher dürfte es aber bei den mit weit besserer Ausbeute erhältlichen zwei niederen Ring-Homologen gelingen, genügend Material zu beschaffen, um zahlreiche sich hier bietende chemische Fragen zu beantworten, die namentlich einen Vergleich mit dem Piperazin auf der einen, mit dem Pyrrolidin und Piperidin auf der anderen Seite zum Grundmotiv haben.

29. Julius v. Braun und Hans Engel: Verbindungen der 2-Fluoreno methyl-Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. November 1923.)

α- und β-Naphthonitril gestatten beim Arbeiten mit Nickel-Katalysatoren unter Druck, in einer für präparative Zwecke sehr erwünschten Weise die Cyangruppe mit Wasserstoff zu beladen, ohne daß dabei der Naphthalin-Kern in nennenswerter Weise in Mitleidenschaft gezogen wird¹⁾. Man konnte daraus mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß auch Cyan-Abkömmlinge des Fluorens sich ähnlich verhalten würden. Wir haben die Verhältnisse fürs erste am Beispiel des aus 2-Nitro-fluoren leicht zugänglichen 2-Cyan-fluorens (I) geprüft und fanden unsere Voraussetzung bestätigt: es geht, ohne daß einer der aromatischen Kerne Wasserstoff aufnimmt, in ein leicht trennbares Gemisch von 2-Fluoreno-methylamin (II) und Di-fluorenomethylamin, (C₁₃H₉.CH₂)₂NH (III), über, von denen das erstere den Weg zum 2-Fluoreno-methylalkohol, C₁₃H₉.CH₂OH (IV), -chlorid oder -bromid, C₁₃H₉.CH₂.Cl(Br) (V), zum 2-Fluoren-aldehyd, C₁₃H₉.CHO (VI), und, über das Nitril C₁₃H₉.CH₂.CN (VII) hinweg, zur Fluoren-essigsäure, C₁₃H₉.CH₂.COOH (VIII) erschließt, so daß die lange Reihe von Verbindungen die als fett-aromatische Abkömmlinge der Fluorenreihe bezeichnet werden können, nunmehr dem synthetischen Aufbau zugänglich gemacht worden ist.



Dasselbe wird zweifellos auch für die in Stellung 1 substituierten Derivate des Fluorens gelten, für die das von Diels, Schill und Tolson²⁾ beschriebene 1-Nitro-2-amino-fluoren (IX) einen unschwer zugänglichen Ausgangspunkt bilden dürfte, und bei denen die voraussichtlich auf verschiedenen Wegen realisierbare Verknüpfung der in 1 befindlichen aliphatischen

¹⁾ J. v. Braun, G. Blessing und F. Zobel, B. 56, 1988 [1923].

²⁾ B. 35, 3284 [1902].