

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.

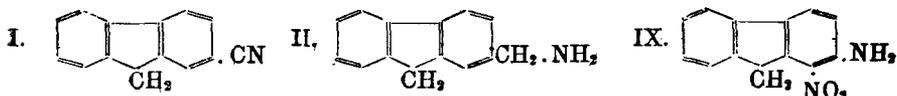
Die Gewinnung der für eine ergiebigere Untersuchung (z. B. die Hofmannsche und Braunsche Ringsprengung) ausreichenden Mengen der Bisimine wird vermutlich beim Bis-piperidin kaum im Bereich der Möglichkeit liegen. Sicher dürfte es aber bei den mit weit besserer Ausbeute erhältlichen zwei niederen Ring-Homologen 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].

Kette mit der Methylenbrücke des Fluorens ein besonderes Interesse beanspruchen wird.

Beschreibung der Versuche.

Die zur glatten Hydrierung unerläßliche Reinigung des schon von **Forner**³⁾ aus Fluoren-2-diazoniumchlorid dargestellten 2-Cyan-fluorens wird am schnellsten und mit dem geringsten Verlust an Substanz nicht durch Umkrystallisieren, sondern durch 1-maliges Überdestillieren im Vakuum erreicht. Das Nitril geht unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes unter 10 mm bei 240° konstant über, erstarrt sofort in der Vorlage und erweist sich als völlig rein. Die Ausbeute beträgt rund 25 g aus 100 g technischem Fluoren, so daß das Produkt auch in größeren Mengen bequem gefaßt werden kann.

Die katalytische Hydrierung, die wir 'in Dekalin-Lösung' in der früher beschriebenen Weise ausführten, verläuft sehr glatt und schnell (25 g in 1½ Stdn.) schon in der Gegend von 100°, führt aber, da wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrils in Dekalin in ziemlicher Verdünnung (10-proz. Lösung) gearbeitet werden muß, entsprechend der seinerzeit⁴⁾ erwähnten Gesetzmäßigkeit in recht bedeutendem Umfang zur Bildung der sekundären Base III neben der primären II. Man verdünnt mit Äther, filtriert vom Nickel, leitet bis zur Sättigung HCl ein, saugt ab, isoliert aus dem Filtrat kleine Mengen (etwa 10%) unveränderten Nitrils, zieht den Nickelrückstand mit heißem Alkohol aus, macht den Auszug salzsauer, vereinigt die Lösung mit dem Chlorhydrat-Niederschlag und treibt Alkohol und anhaftendes Dekalin mit Wasserdampf ab. Wenn man die rückständige Flüssigkeit heiß von dem darin in Form von harten Brocken suspendierten Niederschlag filtriert, so kann man eine fast vollständige Trennung der Basen II und III erzielen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten ohne Rücksicht auf die dabei erfolgende Abscheidung alkalisch gemacht, das sich flockig abscheidende

2-Fluoreno-methylamin (II)

in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Es siedet unter 10 mm fast ohne Rückstand bei 215° und erstarrt sehr schnell zu einer farblosen, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Krystallmasse, die bei 113° schmilzt und aus der Luft schnell Kohlendioxyd anzieht. Die Ausbeute beträgt 55—57% der Theorie.

0.1444 g Subst.: 0.4566 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.71. Gef. C 86.15, H 6.94.

Das in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem viel schwerer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 275—278° unter Zersetzung.

0.1534 g Subst.: 0.1235 g AgCl.

C₁₄H₁₄NCl. Ber. Cl 15.31. Gef. Cl 15.34.

Das Pikrat verflüchtigt sich bei 210° (ber. N 13.21, gef. N 13.30); die Acetylverbindung ist in Alkohol sehr leicht, in Benzol viel schwerer löslich (Schmp. 171°).

0.1403 g Subst.: 0.4166 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 80.98, H 6.37. Gef. C 81.01, H 6.37.

Der Phenylsulfoharnstoff bildet farblose, in Alkohol nicht allzu leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 169°.

0.1909 g Subst.: 0.1401 g BaSO₄.

C₂₀H₁₈N₂S. Ber. S 10.07. Gef. S 10.08.

³⁾ M. 25, 443 [1904].

⁴⁾ B. 56, 1988 [1923].

Di-fluorenomethyl-amin (III),

dessen Menge fast 20% des Ausgangsmaterials beträgt, ist in Wasser auch in der Hitze so wenig löslich, daß die Base daraus mit Alkali nur äußerst langsam in Freiheit gesetzt wird. Man kommt aber zum Ziele, wenn man Chloroform zufügt und in der Kälte längere Zeit schüttelt. Der braune Chloroform-Auszug hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das sekundäre Amin als festen, braunen Rückstand, der sich fast gar nicht in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol, noch leichter in Benzol und Chloroform löst. Durch 2-maliges Umlösen aus verd. Alkohol erhält man die Base farblos und analysenrein vom scharfen Schmp. 147°.

0.1601 g Sbst.: 0.5285 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₂₈H₂₈N. Ber. C 90.04, H 6.21. Gef. C 90.06, H 6.22.

Das vorhin erwähnte Chlorhydrat schmilzt bis 360° nicht:

0.2089 g Sbst.: 0.0732 g AgCl.

C₂₈H₂₄NCl. Ber. Cl 8.65. Gef. Cl 8.67.

Gut krystallisiert läßt sich das Nitrosamin erhalten, das in Alkohol, Äther, Petroläther sehr schwer, in Chloroform leicht löslich ist und aus der Chloroform-Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther in hübschen Nadeln vom Schmp. 212° herauskommt.

0.1397 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 757 mm).

C₂₈H₂₂ON₂. Ber. N 6.86. Gef. N 6.92.

2-Fluoreno-methylalkohol (IV)

wird leicht in der üblichen Weise aus Fluoreno-methylamin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung erhalten und hinterbleibt nach dem Aufnehmen in Äther und Abdampfen des Äthers als gelblich gefärbte feste Masse, die durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin rein und farblos gewonnen wird. Schmp. 131°, Ausbeute über 80% der Theorie.

0.1028 g Sbst.: 0.3226 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₁₄H₁₂O. Ber. C 85.68, H 6.17. Gef. C 85.61, H 6.17.

Auffallend ist bei dem neuen Carbinol die intensive Halochromie-Erscheinung mit konz. Schwefelsäure: es färbt sich damit intensiv blau-grün, während Benzylalkohol nur eine blaß-orange Färbung gibt, und die Färbung verschwindet erst auf Zusatz von mehr Wasser als beim Benzylalkohol. Man kann daraus, im Sinne der bekannten Betrachtungen A. v. Baeyers⁵⁾, die von Skraup und Freundlich weiter geführt worden sind⁶⁾, auf eine stärkere Valenz-Belastung des Carbinol-Kohlenstoffatoms durch den Fluorenyl- im Vergleich zum Phenylrest schließen, eine Frage, auf die wir demnächst in einem anderen Zusammenhang zurückkommen werden.

2-Fluoreno-methylchlorid (V)

wird aus dem Alkohol am besten mit Phosphorpentachlorid durch Zusammenbringen in der Kälte, darauffolgendes kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und Eingießen in Eiswasser in fester Form gewonnen. Aus einem Gemisch von wenig Benzol und viel Äther erhält man die Verbindung bei langsamem Verdunsten rein, gut krystallisiert vom Schmp. 100°.

0.1811 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

C₁₄H₁₁Cl. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.50.

⁵⁾ B. 35, 3019 [1902].

⁶⁾ B. 55, 1073 [1922].

2-Fluoreno-methylbromid (V)

wird am besten mit Hilfe von Phosphortribromid und der gleichen Menge Chloroform erst bei 0°, dann auf dem Wasserbade ($\frac{3}{4}$ Stdn.) gewonnen. Man setzt Eiswasser und mehr Chloroform zu, schüttelt durch und läßt die getrocknete Chloroform-Schicht langsam verdunsten, wobei das Bromid als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse vom Schmp. 95° hinterbleibt.

0.1452 g Sbst.: 0.1051 g Ag Br.

$C_{14}H_{11}Br$. Ber. Br 30.85. Gef. Br 30.80.

Gleich dem Benzylbromid reagiert das Fluoreno-methylbromid sehr leicht mit Wasser, Alkohol, Aminen usw. Mit 30-proz. Trimethylamin findet z. B. schon in der Kälte eine schnelle restlose Vereinigung zum quartären Bromid statt, das nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther bei 218—219° schmilzt.

0.1850 g Sbst.: 0.1097 g Ag Br.

$C_{17}H_{20}NBr$. Ber. Br 25.12. Gef. Br 25.14.

2-Fluoren-aldehyd (VI)

kann man, wenn auch nicht mit guter Ausbeute (ca. 30%) nach der Methode von Sommelet gewinnen. Man läßt das Bromid in Chloroform-Lösung 12 Stdn. mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Hexamethylentetramin stehen, vervollständigt die Abscheidung des krystallinen, gegen Luftfeuchtigkeit unempfindlichen Anlagerungsproduktes durch Äther und behandelt in der bekannten Weise mit Wasser in der Wärme. Der in dunkler, halbfester Form gewonnene Aldehyd wird durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol fest und farblos gewonnen. Er schmilzt bei 174—175° und ist geruchlos.

0.1098 g Sbst.: 0.3485 g CO_2 , 0.0509 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O$. Ber. C 86.57, H 5.19. Gef. C 86.59, H 5.19.

Das Semicarbazon bildet sich in Gegenwart von etwas Alkohol ziemlich leicht. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 245—247°.

0.0971 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}ON_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.73.

2-Fluoreno-acetonitril (VII)

entsteht ähnlich dem Benzylcyanid ungewein leicht aus den Fluorenomethylhalogenverbindungen, ist fest und verflüssigt sich nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 124°.

0.1324 g Sbst.: 7.9 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{15}H_{11}N$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.91.

Es geht beim Verseifen in das Analogon der Phenyl-essigsäure in der 2-Fluorenreihe, die

2-Fluoreno-essigsäure (VIII)

über, die auch fest ist und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 178° schmilzt.

0.1122 g Sbst.: 0.3307 g CO_2 , 0.0542 g H_2O .

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.33, H 5.40. Gef. C 80.41, H 5.41.

Sowohl die nunmehr leicht zugängliche Säure als ihr Nitril werden, wie schon einleitend bemerkt, einen bequemen Zugang zu zahlreichen weiteren »fett-aromatischen« Abkömmlingen des Fluorens bilden, von denen auf Grund der bisherigen Resultate erwartet werden kann, daß sie sich durch gutes Krystallisations-Vermögen und leichte Isolierbarkeit auszeichnen werden.