

das Alkaloid, dessen Abscheidung bei 0° nach 4—6 Stdn. beendet ist. Die ammoniakalische Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei die linksdrehende Dibenzoyl-diaminosäure (4 g) in feinen, farblosen Prismen auskrystallisiert. Schmp. 163—164° (unt. Zers.).

$$[\alpha]_D^{20} = (-2.87^0 \times 100)/(1.455 \times 1.894) = -104.2^0 \text{ (in } n_{10}\text{-NH}_3\text{)}.$$

Das Morphinsalz der rechtsdrehenden Säure wird mit Alkohol ausgekocht, wobei *racem.* Dibenzoylverbindung in Lösung geht. Es wird dann noch 3-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Zers.-Pkt. 198—201° (unkorr.) nach vorangegangener Braunfärbung. Das Salz krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser, von denen 3 im Vakuum bei 130—140° entweichen.

7.370 mg Stbst. (über P₂O₅ getr.): 0.402 ccm N (korr., 17°, 713 mm). — 47.0 mg Stbst. verlieren in 5 Stdn. bei 130—140° unter 15 mm Druck 3.6 mg.

C₃₅H₃₃O₈N₃, H₂O + 3H₂O. Ber. N 6.04, H₂O 7.76. Gef. N 6.02, H₂O 7.66.

7.502 mg Stbst. (bei 130—140° getr.): 18.12 mg CO₂, 3.67 mg H₂O.

C₃₆H₃₃O₈N₃ + H₂O. Ber. C 65.48, H 5.46. Gef. C 65.89, H 5.47.

Die Zerlegung des Morphinsalzes mit Ammoniak-Ammoniumcarbonat liefert rechtsdrehende Dibenzoyl-diaminobernsteinsäure vom Schmp. 163—164°. Die schmalen, glänzenden Prismen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das im Vakuum bei 130° abgegeben wird.

6.95 mg Stbst.: 0.473 ccm N (korr., 19°, 714 mm).

C₁₈H₁₆O₆N₂ + H₂O. Ber. N 7.49. Gef. N 7.47.

6.165 mg Stbst. (bei 130—140° getr.): 13.77 mg CO₂, 2.37 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₆N₂. Ber. C 60.66, H 4.55. Gef. C 60.93, H 4.30.

Die krystallwasser-haltige Substanz zeigt

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.84^0 \times 100)/(1.408 \times 1.894) = +106.5^0 \text{ (in } n_{10}\text{-NH}_3\text{)}.$$

263. Richard Kuhn und Paul Jacob: Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen; die Isomerie der 9-Amino-fluorene.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Im magnetischen Felde werden, wie A. Cotton und H. Mouton¹⁾ zuerst zeigten, gewisse isotrope Flüssigkeiten doppelbrechend. Die Flüssigkeiten verhalten sich gegen polarisiertes Licht, das senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien einfällt, wie ein in der Richtung der Kraftlinien eingestellter optisch einachsiger Krystall. Die magnetische Doppelbrechung ist nach Cotton und Mouton in hervorragendem Maße dem Benzol und seinen Abkömmlingen eigeg. Aliphatische Verbindungen, auch hydroaromatische (Cyclohexan, Cyclohexanon, Terpene usw.) geben den Effekt nicht oder nur ganz schwach²⁾. Die von Cotton und Mouton, sowie von

¹⁾ C. r. **145**, 870 [1907], **147**, 193 [1908]; Skinner, Phys. Rev. **28**, 228 [1908]; McComb, Phys. Rev. **29**, 525 [1909]; A. Cotton und H. Mouton, A. ch. [8] **19**, 153 [1910], [8] **20**, 194, 275 [1910].

²⁾ Bei aliphatischen und hydroaromatischen Verbindungen gelang es A. Cotton und H. Mouton erst in ihrer letzten, teilweise in Gemeinschaft mit P. Weiß ausgeführten Untersuchung, A. ch. [8] **28**, 209 [1913], in Feldern von über 30 000 Gauß geringe, bald positive, bald negative Doppelbrechung nachzuweisen. Eine Ausnahme von der oben angeführten Regel bildet der Schwefelkohlenstoff, der jedoch im Gegensatz zu den aromatischen Körpern nicht positiv, sondern negativ doppelbricht.

P. Langevin³⁾ entwickelte Theorie der Erscheinung macht die Annahme, daß die für das optische Verhalten einer Substanz im elektrischen und im magnetischen Felde maßgeblichen Bestandteile des Moleküls (Elektronen) die gleichen sind. Sie stützt sich im wesentlichen auf einen Vergleich der Temperaturkoeffizienten und der Dispersion bei der magnetischen und der elektrischen Doppelbrechung (Kerr-Effekt) und führt zu dem Ergebnis, daß die Besonderheit der aromatischen Verbindungen zu erklären sei durch das Vorhandensein eines magnetischen Moments und die leichte Ausrichtbarkeit der Moleküle.

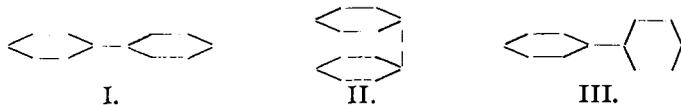
Es ist heute noch nicht möglich, bestimmte Vorstellungen über die Natur jener Kräfte zu äußern, die auch bei Abwesenheit starker äußerer Felder zu einer molekularen Ausrichtung bei Benzolderivaten führen. Man darf aber annehmen, daß das Bestreben, sich gegenseitig auszurichten, nicht nur zwischen Benzolkernen bestehen wird, die verschiedenen Molekülen angehören, sondern auch dann, wenn die beiden Benzolkerne in ein und demselben Molekül enthalten sind. Für das Zustandekommen geometrischer Isomerien in der aromatischen Reihe ergeben sich hieraus folgende Möglichkeiten:

1. Die Benzolkerne stoßen einander ab, d. h. die senkrecht zur Ringebene stehenden Achsen entfernen sich maximal voneinander. Die ebene Anordnung der Moleküle, wie sie in unseren klassischen Formelbildern zum Ausdruck kommt, bleibt erhalten (I); es treten keine Isomerien auf.

2. Die Benzolkerne ziehen sich an, d. h. die senkrecht zur Ringebene stehenden Achsen nähern sich. Eine Näherung ist aber nur möglich unter Deformation des Moleküls, unter Aufgabe der komplanaren Einstellung der Benzolkerne.

a) Diphenyl-Derivate.

Der weitstgehenden Annäherung der Benzolreste entspricht die Konfiguration II, bei der die senkrecht zur Ringebene stehenden Achsen zusammenfallen. Dies gilt unter der Annahme, daß die Diphenyl-Bindung, der Äthan-Bindung entsprechend, frei drehbar ist, sei es, daß die Drehung um eine Achse in der Ebene eines Benzolkerns vor sich geht, sei es um eine solche, die senkrecht dazu steht. Ist die Drehbarkeit aus irgendwelchen Gründen behindert oder aufgehoben, dann wird die endgültige Konfiguration abhängen von jenen Widerständen, die das Molekül I bei seinem Bestreben in II überzugehen, zu überwinden hat.



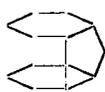
Unabhängig von diesen Annahmen läßt sich auf Grund geometrischer Betrachtungen die Spaltbarkeit bzw. Nicht-Spaltbarkeit von Diphenyl-Derivaten voraussagen, sowohl wenn die 1,4-Achsen der Benzolkerne einen Schnittpunkt im Endlichen oder im Unendlichen haben, als auch wenn diese Achsen windschief sind.

³⁾ C. r. **151**, 475 [1910]; Le Radium **7**, 249 [1910]; Wiedem. Beibl. **35**, 208 [1911]; L. Natanson, Krak. Anz. **1910**, 256; Wiedem. Beibl. **35**, 212 [1911]; A. Enderle, Dissertat., Freiburg 1912.

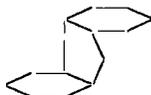
Die Diphenyl-Formel II ist zuerst von F. Kaufler⁴⁾ auf Grund von Ringschlüssen an Benzidin-Derivaten aufgestellt und durch wichtige Untersuchungen von J. Kenner und seinen Mitarbeitern gestützt worden, denen die Darstellung⁵⁾ der γ -6.6'-Dinitro-diphensäure und deren Spaltung in optisch aktive Antipoden⁶⁾, ferner die Spaltung der 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure, sowie der 6.6'-Dichlor-diphensäure⁷⁾ zu verdanken ist. Bemerkenswert ist, daß der günstige Einfluß der Nitrogruppen auf die Beständigkeit der optisch aktiven Diphensäuren im Einklang steht mit der starken Zunahme der magnetischen Doppelbrechung, die bei der Einführung von NO₂-Gruppen in Benzolderivate erfolgt. Für sehr unwahrscheinlich halten wir mit Rücksicht auf Langevins Theorie räumliche ko-axiale Formeln, von denen diejenige, bei welcher die Ebenen der Benzolkerne aufeinander senkrecht stehen (III), auch mit der Existenz der γ -6.6'-Dinitro-diphensäure nicht in Einklang zu bringen ist.

b) Derivate des Diphenylens, Fluorens usw.

Wie wir die Diphenyl-Bindung mit der Äthan-Bindung vergleichen, so setzen wir eine doppelte Verknüpfung von Benzolkernen, wie sie im Diphenylen, Fluoren, Dihydro-anthracen usw. vorliegt, mit der Äthylen-Bindung bei aliphatischen Verbindungen in Parallele. Es sind daher *cis-trans*-isomere Formen derartiger Verbindungen zu erwarten, deren Modelle für das Fluoren in IV und V dargestellt.



IV.



V.

Fluorens, deren Substituent in einen Benzolkern eingetreten ist, mögen sie sich von IV oder von V ableiten, folgt, daß sie in optisch aktiven Antipoden auftreten können. Für Di-Substitutionsprodukte des *cis*- und *trans*-Fluorens, bei denen gleiche Substituenten in 1.8-, 2.7-, 3.6- oder 4.5-Stellung sitzen, ergibt sich, daß sie mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen sind. Dasselbe gilt für Tetra-, Hexa- und Okta-Substitutionsprodukte mit gleichen Substituenten in 1.8-, 2.7-, 3.6- oder 4.5-Stellung. Sind jedoch die in entsprechenden Stellungen befindlichen Substituenten verschieden, dann wird wie bei allen Mono-Substitutionsprodukten wieder das Auftreten spiegelbildlicher, nicht mehr zur Deckung zu bringender Formen möglich.

In bezug auf die geometrischen Verhältnisse und damit in bezug auf die Spaltbarkeit in optische Antipoden unterscheiden sich von den Derivaten des *cis*- und *trans*-Fluorens nur die 9-Derivate charakteristisch voneinander. Von der *cis*-Form leiten sich zwei verschiedene, nicht spaltbare 9-Substitutionsprodukte (VI und VII) ab, von der *trans*-Form nur eines (VIII), das jedoch mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung zu bringen ist. Es sind also insgesamt 5 raumisomere Formen der 9-Derivate möglich, nämlich 2 unspaltbare *cis*-Formen, eine racemische *trans*-Form und 2 optisch aktive *trans*-Verbindungen.

⁴⁾ A. 351, 151 [1907]; B. 40, 3250, 3253 [1907]; siehe ferner: J. C. Cain und F. M. G. Micklethwait, Soc. 105, 1437 [1914]; E. E. Turner, Soc. 107, 1495 [1915]; H. King, P. Ch. S. 30, 250 [1914]; E. E. Turner, Nature 112, 439 [1923]; J. Kenner, Nature 112, 539 [1923].

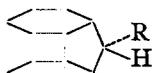
⁵⁾ J. Kenner und W. V. Stubbings, Soc. 119, 593 [1921].

⁶⁾ G. H. Christie und J. Kenner, Soc. 121, 614 [1922].

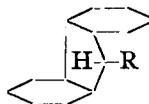
⁷⁾ G. H. Christie, C. W. James und J. Kenner, Soc. 123, 1948 [1923].



VI.

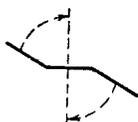


VII.



VIII.

Die Formelbilder VI—VIII sind als ideale Grenzfälle der möglichen Konfigurationen zu betrachten. Die soeben angestellten Überlegungen gelten aber auch dann, wenn die Ebenen der Benzolkerne nicht parallel sind. Für die Spaltbarkeit bzw. Nicht-Spaltbarkeit ist einzig und allein die folgende Winkelbetrachtung maßgebend: Sucht man die Ebenen der Benzolkerne gleichsinnig in die senkrecht zur Verbindungsebene stehende Achse zu drehen, so ist die Verbindung spaltbar, wenn beide Winkel kleiner oder beide größer sind als 90° (IX), unspaltbar, wenn der eine Winkel kleiner, der andere größer ist als ein Rechter (X). Die Spaltbarkeit der *trans*- und die Unspaltbarkeit der



IX spaltbar



X nicht spaltbar

cis-Formen ist ferner unabhängig davon, ob der Fünfring im Fluoren eben ist oder nicht⁸⁾. 9-Derivate des Fluorens, die überdies in einem Benzolkern einen Substituenten enthalten, sind, da das C-Atom 9 asymmetrisch ist, auch spaltbar, wenn die Benzolringe in ein und derselben Ebene liegen. Bei nicht ebener Anordnung

sind jedoch 3 Racemkörper zu erwarten.

Die voranstehenden Betrachtungen, die eine theoretisch begründete Stereochemie der 'aromatischen Verbindungen' anregen möchten, gestatten natürlich keine Voraussage über die Existenzfähigkeit der von der Theorie verlangten raumisomeren Verbindungen, ebensowenig wie die van't-Hoff-Le-Belsche Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom über die Stabilität der von ihr geforderten Isomeren eine Aussage macht.

Zur experimentellen Prüfung unserer Anschauungen haben wir die Untersuchung des 9-Amino-fluorens in Angriff genommen, von dem wir 3 optisch inaktive Vertreter (VI, VII und VIII) erwarten. Diese Verbindung ist erstmals von P. Wegerhoff⁹⁾ durch Reduktion von Fluorennoxim in Eisessig-Lösung mit Zink erhalten worden. Den Schmelzpunkt gibt er zu $50-60^\circ$ an. Später hat W. Kerp¹⁰⁾ einen auf ähnliche Weise erhaltenen Körper vom Schmp. 161° als 9-Amino-fluoren beschrieben. Bei der Nachprüfung dieser Angaben fanden J. Schmidt und H. Stützel¹¹⁾, daß es zwei 9-Amino-fluorene gibt, eine

α -Verbindung vom Schmp. $53-55^\circ$ und eine
 β -Verbindung vom Schmp. ca. 123° ,

die sie gleich den beiden von J. Schmidt und R. Mezger¹²⁾ aufgefundenen 9-Acetoxy-fluorenen für stereoisomer halten. Bei der Deutung dieser Befunde wurde jedoch nicht berücksichtigt, daß eine derartige Isomerie nur bei un-

⁸⁾ Bei Unebenheit des Fünfringes sind zwei spaltbare *trans*-Formen denkbar.

⁹⁾ A. **252**, 37 [1889].

¹⁰⁾ B. **29**, 231 [1896].

¹¹⁾ B. **41**, 1243 [1908].

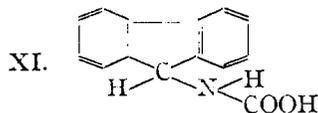
¹²⁾ B. **39**, 3895 [1906]. — Über isomere Biphenylen-glykolsäuren vergl. J. Schmidt und K. Bauer, B. **38**, 3757 [1905].

ebener Konfiguration des Fluoren-Restes möglich ist¹³⁾. Die Angaben von W. Kerp und damit die Existenz eines dritten γ -Amino-fluorens haben Schmidt und Stützel in Zweifel gezogen.

Durch die vorliegende Untersuchung wird die Natur der Kerpschen Verbindung sichergestellt. Sie erscheint als Abkömmling eines neuen γ -Amino-fluorens, das wir als γ -Verbindung bezeichnen.

Bei der Reduktion von Fluorenon-oxim nach Schmidt und Stützel erhielten wir ein γ -Amino-fluoren vom Schmp. 64°, das auf Grund der Darstellungsweise und des Schmelzpunkts seiner Acetylverbindung offenbar identisch ist mit der α -Verbindung Schmidts, deren Reinheit wir nicht für erwiesen halten. Das reine α - γ -Amino-fluoren löst sich in kalter konz. Schwefelsäure ohne die geringste Grünfärbung und schmilzt farblos. Ein einheitliches β -Amin vom Schmp. 123° konnten wir nach den Angaben von Schmidt und Stützel nicht erhalten. Die von 120 bis zu 126° schmelzenden Fraktionen des Rohbasen-Gemisches sind nämlich auf Grund unserer Analysen CO₂-haltig. Sie liefern mit Chlorwasserstoffsäure und mit Dimethyl-carbaminsäurechlorid Derivate, die mit den aus α - γ -Amino-fluoren dargestellten identisch sind.

Kerps Verbindung vom Schmp. 161° haben wir ein einziges Mal dem Rohbasen-Gemisch mit Essigester entziehen können. Sie ist kein Amino-fluoren, sondern der Elementaranalyse zufolge um 1 Mol. Kohlensäure reicher und stellt vermutlich die einem γ - γ -Amino-fluoren entsprechende Carbaaminsäure dar (XI). Mit Salzsäure entsteht unter Abspaltung von CO₂ eine vom



α - γ -Amino-fluoren-Chlorhydrat vollkommen verschiedene Verbindung, die den von H. Wieland¹⁴⁾ für das Chlorhydrat des γ -Amino-fluorens angegebenen Schmp. 216° zeigt. Auch bei der Behandlung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid verliert die Kerpsche Verbindung 1 Mol. CO₂ und liefert γ - γ -Acetylamino-fluoren, das bei 245.5–246° (10° tiefer als die entsprechende α -Verbindung) schmilzt. Aus der wäßrigen Lösung der γ - γ -Fluorenyl-carbaminsäure erhält man auf Zusatz von konz. Ammoniak farblose, glänzende Prismen (Schmp. 60°), offenbar das γ - γ -Amino-fluoren, die jedoch äußerst rasch unter Anziehung von Kohlensäure matt werden und aus diesem Grund noch nicht in reinem Zustande zur Analyse gebracht werden konnten. Dieses stark basische Amin reagiert auch mit Essigsäure bedeutend leichter als das α -Amin. Darauf beruht es, daß man bei der Reduktion von Fluorenon-oxim mit Zink in siedendem Eisessig direkt, und zwar in beträchtlichen Mengen sein Acetylderivat erhält, das beim Verdünnen der essigsäuren Lösung mit Wasser ausfällt, während das essigsäure Salz des α - γ -Amino-fluorens in Lösung bleibt. Bei der Reduktion des Oxims mit Natrium-amalgam konnte keine γ -Verbindung nachgewiesen werden. Wohl aber entsteht das γ -Amino-fluoren bei der Reduktion von Fluorenon-ketazin mit Zink und

¹³⁾ Die Annahme einer nicht ebenen Konfiguration von Fluoren-Derivaten wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse von J. Schmidt und seinen Mitarbeitern in einer vor kurzem erschienenen Untersuchung von W. H. Mills, W. H. Palmer und M. G. Tomkinson, Soc. **125**, 2365 [1924], gemacht, die über ergebnislos verlaufene Spaltungsversuche an Fluorenon-4-carbonsäure mit Alkaloiden und an Dimethyl-pyridofluoren und Dimethyl-pyridofluorenon mit Campher-sulfonsäuren berichten.

Essigsäure. Es konnte aber auch in diesem Falle nur in Form seiner Acetylverbindung gefaßt werden. Das *N*-Monoacetyl- γ -9-aminofluoren hat die nämliche elementare Zusammensetzung und das nämliche Molekulargewicht wie die α -Verbindung. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Fluoren (Schmp. 113⁰, Misch-Schmp. 113–114⁰). Durch Salpetersäure ($d = 1,35$) wird es in dasselbe 1,8-Dinitrofluorenon vom Schmp. 196–197⁰ übergeführt, das J. Schmidt und H. Stützel¹⁴⁾ unter gleichen Bedingungen aus dem acetylierten α -Amin erhalten haben. Aus der Identität der Dinitrofluorenone, die aus α - und γ -*N*-Acetyl-9-aminofluoren entstehen, kann mit Rücksicht auf die energischen Reaktionsbedingungen nicht geschlossen werden, daß α - und γ -Verbindung die unspaltbaren *cis*-Formen des 9-Aminofluorens sind.

Gemeinsam ist dem α - und dem γ -9-Amino-fluoren die Farbreaktion mit Triketohydrinden-Hydrat und die Blaufärbung beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Sie unterscheiden sich in charakteristischer Weise voneinander durch ihr Verhalten gegen Kohlensäure und Essigsäure. Ihre Derivate sind verschieden.

Der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die bereitwillige Zuwendung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche.

α -9-Amino-fluoren (Schmp. 64⁰).

Fluorenon-oxim¹⁵⁾ (Schmp. 193⁰) wurde nach den Angaben von J. Schmidt und H. Stützel¹⁶⁾ in siedender Eisessig-Lösung mit Zinkstaub reduziert. Zur Reindarstellung des Amins ist es vorteilhaft, die Kochdauer auf 3–4 Stdn. zu verlängern. Beim Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in die gleiche Menge Wasser fällt ein weißer Niederschlag, der nach Schmidt und Stützel in der Hauptsache aus basischen Zinksalzen bestehen und geringe Mengen eines von ihnen nicht näher untersuchten Fluoren-Derivates enthalten soll. Zur Entfernung der Zinksalze haben wir diesen Niederschlag wiederholt mit *n*-Natronlauge behandelt und mit Wasser gründlich gewaschen. Der getrocknete Rückstand wird 3–4-mal aus siedendem Essigester umkristallisiert. Die Substanz wird in langen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 245,5–246⁰ (unkorr., 252,5–253⁰ korr.) erhalten. Sie erweist sich als identisch mit dem durch Acetylieren der Kerpschen Verbindung erhaltenen Produkt. Ausbeute durchschnittlich 10% des angewandten Fluorenon-oxims. Aus den Essigester-Mutterlaugen können geringe Mengen Fluorenalkohol (Schmp. 153⁰) isoliert werden.

Das Filtrat des zink-haltigen Niederschlags wird mit viel konz. Salzsäure versetzt, das ausfallende Amin-Chlorhydrat durch wiederholtes Verreiben mit kaltem Ammoniak zerlegt. Ausbeute an rohem Basen-Gemisch 75 g aus 100 g Oxim (80% d. Th.). Das Rohprodukt, im Vakuum, zuletzt über P₂O₅ scharf getrocknet, wird mit 4 Teilen Petroläther (Sdp. 50–70⁰) im Soxhlet-Apparat extrahiert. In der Hülse bleibt nur ein geringer Rückstand. Aus der Lösung in Petroläther erscheint beim Erkalten die Base in meist rosetten-

¹⁴⁾ A. 370, 1, und zwar S. 22ff. [1909].

¹⁵⁾ dargestellt nach J. Schmidt und J. Söll, B. 40, 4257 [1907].

¹⁶⁾ B. 41, 1246 [1908].

förmig angeordneten, derben Krystallen. Die Mutterlauge liefert beim fraktionierten Einengen weitere Krystallisationen von immer größerem Schmelzintervall, zuletzt noch etwas amorphes Produkt. Die ersten Krystallisationen schmelzen scharf bei 60 bis zu 62°. Die weiteren beginnen meist schon bei 45° zu sintern, werden glasig bei etwa 60° und schmelzen vollständig klar erst zwischen 70 und 90°. Ihre Zusammensetzung entspricht noch genau der Formel $C_{13}H_{11}N$. Die letzten, flockig aussehenden, schlecht krystallisierten Fraktionen sintern in der Regel bei 100° und schmelzen bei 110 bis zu 125° klar zusammen.

Die wiederholte fraktionierte Krystallisation der ersten Anteile aus Petroläther (50—70°) liefert schließlich ein farbloses, schön krystallisiertes Amin vom konstanten Schmp. 64° (unkorr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kalt, farblos, in der Hitze tief preußisch-blau. Mit Ninhydrin in alkohol. Lösung erwärmt, erhält man rotstichige Blaufärbung wie mit Aminosäuren. Bei längerem Stehen schlägt die Farbe in orange um.

6.510 mg Stbst.: 20.58 mg CO_2 , 3.71 mg H_2O (nach F. Pregl). — 5.610 mg Stbst.: 0.411 ccm N (korr., 25°, 710 mm).

$C_{13}H_{11}N$. Ber. C 86.18, H 6.08, N 7.74. Gef. C 86.20, H 6.33, N 7.82.

Das α -9-Amino-fluoren ist sehr leicht löslich in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Essigester. Sehr schwer löslich in Wasser, mäßig löslich in Petroläther, in hochsiedendem — namentlich in der Wärme — leichter als in niedrigsiedendem. Eigenartig ist das Verhalten desamins gegen Tetrachlorkohlenstoff. In der Kälte ist es darin schwer löslich. Beim Erwärmen beobachteten wir vorübergehend Lösung; sehr rasch, noch in der Hitze, fällt jedoch eine Substanz aus, die mit Tetrachlorkohlenstoff nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Sie ist kein Amino-fluoren und soll näher untersucht werden.

α -9-Aminofluoren-Chlorhydrat: Aus der Lösung desamins in Äther mit ätherischer Salzsäure. Von 220° an Verfärbung, später Zusammenbacken. Schmilzt bei 255° (unkorr.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Aus heißem Wasser erhält man das Salz in wohlausgebildeten dünnen Stäbchen von gleichem Schmelzpunkt.

9.626 mg Stbst.: 25.28 mg CO_2 , 4.82 mg H_2O . — 9.59 mg Stbst.: 0.549 ccm N (korr., 16°, 724 mm).

$C_{13}H_{11}N, HCl$. Ber. C 71.72, H 5.52, N 6.44. Gef. C 71.63, H 5.55, N 6.44.

N-Monoacetyl- α -9-aminofluoren: Durch Behandeln der freien Base in Pyridin-Lösung mit Essigsäure-anhydrid. Das durch Eingießen in Wasser erhaltene Rohprodukt wird 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 255° (unkorr., 262° korr., Schmidt und Stützel geben 260—261° an).

5.800 mg Stbst.: 17.13 mg CO_2 , 3.18 mg H_2O . — 6.143 mg Stbst.: 0.375 ccm N (korr., 24°, 728 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. C 80.72, H 5.83, N 6.28. Gef. C 80.57, H 6.11, N 6.71.

α -N,N-Dimethyl-N'-9-fluorenyl-harnstoff: 1.8 g α -Amin, in Äther gelöst, wird mit 0.7 g Dimethyl-carbaminsäurechlorid¹⁷⁾ bei Zimmertemperatur versetzt. Als bald beginnt die Abscheidung von Amino-fluoren-Chlorhydrat (Schmp. 255°). Nach 24 Stdn. wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und die ätherische Lösung eingedunstet. Der Harnstoff erscheint in flachen Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Methylalkohol bei 158—159° schmelzen. Im Gegensatz zum freien Amin färben

¹⁷⁾ W. Michler und C. Escherich, B. 12, 1163 [1879]; A. P. N. Franchimont und H. A. Rouffaer, R. 13, 331 [1894].

sich diese schon mit kalter konz. Schwefelsäure blau an; beim Erwärmen gehen sie mit tief blauer Farbe in Lösung.

4.273 mg Subst.: 0.433 ccm N (korr., 17.5°, 714 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.19.

Reduktion des Fluorenon-oxims mit Natrium-amalgam.

30 g Oxim werden in 300 ccm 96-proz. Alkohol aufgeschlämmt. Unter häufigem Umschütteln fügt man allmählich 800 g etwa 3½-proz. Natrium-amalgam hinzu. Durch zeitweiliges Einstellen in Eiswasser wird die Temperatur unter 30° gehalten. Das Oxim geht zunächst mit gelber Farbe als Natriumsalz in Lösung. Nach etwa 3 Stdn. ist die Lösung nahezu farblos. Man läßt dann unter gelegentlichem Umschütteln noch längere Zeit stehen. Die filtrierte Lösung gibt beim Eingießen in 5–10 Teile Wasser eine ölige Ausscheidung, die allmählich erstarrt (24 g), mitunter zu schönen, farblosen Krystallen (Schmelz-Intervall 60–100°). Man gießt ab, nimmt neuerdings mit Alkohol auf und scheidet durch Zusatz von konz. Salzsäure das Chlorhydrat ab, das aus salzsäure-haltigem Wasser unter von Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Die Zerlegung des Chlorhydrats mit Ammoniak und die Weiterverarbeitung in der oben angegebenen Weise liefert hauptsächlich Amin vom Schmp. 64°.

Reduktion von Fluorenon-ketazin mit Zink und Essigsäure.

In 200 ccm am Rückflußkühler siedenden Eisessig werden abwechselnd in kleinen Portionen 10 g des Ketazins (Schmp. 264° unkorrr.; nach H. Wieland und A. Roseeu¹⁸⁾ 259°) und 25 g Zinkstaub im Laufe von 1½ Stdn. eingetragen. Nach weiterem 1-stdg. Kochen wird vom Zinkstaub abfiltriert und nach dem Erkalten alkalisch gemacht. Die dabei entstehende Fällung wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Chlorhydrate werden mit Ammoniak zerlegt. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther (50–70°) erhält man schließlich reines α -9-Amino-fluoren. Der in Petroläther unlösliche Teil liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester *N*-Monoacetyl- γ -9-aminofluoren (Schmp. 245–246°).

γ -9-Fluorenyl-carbaminsäure (XI, Schmp. 161°).

Diese Verbindung wurde erhalten beim Umkrystallisieren eines Rohbasen-Gemisches (aus Fluorenon-oxim mit Zn und Eisessig) mit Essigester. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmelzen die glänzenden, verfilzten Nadeln bei 161° (unkorr.) unter Grünfärbung. Auch aus Äther läßt sich die Carbaminsäure umkrystallisieren. In warmem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Mit Ninhydrin in alkohol. Lösung erhält man beim Erhitzen die nämliche Farbreaktion wie mit α -9-Amino-fluoren. Beim längeren Stehen scheidet sich der gebildete Farbstoff in rosettenförmig angeordneten Stäbchen ab. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz bei gelindem Erwärmen farblos. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich die Lösung zunächst rosa, schließlich tiefblau.

8.720 mg Subst.: 23.78 mg CO₂, 4.00 mg H₂O. — 3.615 mg Subst.: 0.215 ccm N (29°, 710 mm). — 8.07 mg Subst.: 0.457 ccm N (17°, 708 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.63, H 4.93, N 6.22. Gef. C 74.38, H 5.09, N 6.25, 6.21.

Die wäßrige Lösung der Carbaminsäure gibt beim Versetzen mit Natronlauge eine milchige Fällung, die sich bald in lange, seidenglänzende Prismen

¹⁸⁾ A. 381, 229 [1911]; A. Roseeu, Dissertat., München 1913, S. 28.

verwandelt. Mit konz. Ammoniak bleibt die Lösung anfangs klar und scheidet bei längerem Stehen dieselben Krystalle ab. Diese geben gleich ihrer Muttersubstanz stark positive Ninhydrin-Reaktion und schmelzen nach dem Trocknen im Vakuum vollkommen klar bei etwa 60°. Beim Aufbewahren im nicht evakuierten Exsiccator über Chlorcalcium gehen die langen, derben, glänzenden Prismen bald in büschelig verwachsene, matte Nadeln über. Gleichzeitig steigt der Schmelzpunkt. Nach 24 Stdn. beobachteten wir unscharfes Schmelzen zwischen 116 und 118°, nach 6 Tagen trat Sinterung bei 118°, klares Schmelzen erst bei etwa 150° ein. Die Analyse ergab, daß das primär offenbar entstandene γ -9-Amino-fluoren nahezu 1 Mol. CO₂ wieder aufgenommen hatte.

4.075 mg Sbst.: 11.31 mg CO₂, 1.79 mg H₂O. — Gef. C 75.74, H 4.92.

Mit konz. Salzsäure fallen aus der wäßrigen Lösung der Kerpschen Verbindung winklig abgeschnittene flache Prismen, die sich bei 216–217° verflüssigen.

5.134 mg Sbst.: 0.315 ccm N (korr., 19°, 709 mm). — 7.347 mg Sbst.: 0.423 ccm N (korr., 14°, 719 mm).

C₁₃H₁₁N, HCl. Ber. N 6.44. Gef. N 6.69, 6.48.

N-Monoacetyl- γ -9-aminofluoren entsteht beim Erwärmen der γ -9-Fluorenyl-carbaminsäure mit einem Gemisch gleicher Teile von Essigsäure-anhydrid und Pyridin. Mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 245–246° (unkorr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit dem beim Reduzieren von Fluorenon-oxim mit Zinkstaub und Eisessig direkt entstehenden Acetylamino-fluoren liegt bei genau gleicher Temperatur. Die Substanz läßt sich unter Atmosphärendruck sublimieren. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt zwischen durch die für die Fluorenyl-carbaminsäure charakteristische Rosa-Färbung auf. Der Acetylkörper ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, umkrystallisierbar aus Eisessig, Essigester und Alkohol.

I. Durch Acetylieren der Kerpschen Verbindung erhalten.

5.040 mg Sbst.: 14.88 mg CO₂, 2.64 mg H₂O. — 3.54 mg Sbst.: 0.216 ccm N (korr., 19°, 709 mm). — 0.56 mg Sbst. in 12.4 mg Campher: $\Delta = 8.0^\circ$.

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.72, H 5.83, N 6.28, Mol.-Gew. 223.
Gef. „ 80.54, „ 5.86, „ 6.66, „ 226.

II. Bei der Reduktion des Oxims erhalten.

5.357 mg Sbst.: 15.84 mg CO₂, 2.85 mg H₂O. — 8.302 mg Sbst.: 0.517 ccm N (korr., 20.5°, 708 mm). — 4.077 mg Sbst.: 0.252 ccm N (korr., 18°, 709 mm). — 0.56 mg Sbst. in 12.87 mg Campher: $\Delta = 8.0^\circ$.

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.72, H 5.83, N 6.28, Mol.-Gew. 223.
Gef. „ 80.64, „ 5.91, „ 6.75, 6.76, „ 218.

1.8-Dinitro-fluorenon aus der γ -Acetylverbindung.

7.3 g Acetylamino-fluoren vom Schmp. 245–246° werden mit 45 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1.40$) und 10 ccm Wasser 6 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das dabei ausfallende, mit Salpetersäure gewaschene und auf dem Wasserbade getrocknete citronengelbe Produkt (7.0 g) schmilzt bei 196–197°.