

setzt, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der nur zum geringen Teil in den Äther geht. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol-Petroläther in farblosen, verfilzten Nadeln erhalten, die von 230° ab anfangen, sich unt. Zers. zu färben, um 1 Mol. Wasser reicher als die Ausgangs-Diketo-säure sind und zweifellos durch Sprengung des Diketo-hydrinden-Ringes (IX) zustande kommen.

2.248 mg Sbst.: 4.875 mg CO₂, 0.910 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 59.44, H 4.54. Gef. C 59.14, H 4.48.

Die Verbindung ist völlig haltbar und wandelt sich nicht in VII zurück.

Die in dem Verhalten gegen Alkali zutage tretende Analogie mit dem Isatin äußert sich bei der Diketo-hydrindyl-essigsäure auch in dem Verhalten gegenüber Thiophen und Schwefelsäure: die Indophenin-Reaktion tritt mit der gleichen Intensität und einer kaum vom Isatin verschiedenen Farbnuance ein. Durch das Verhalten gegen Phenyl-hydrazin und *o*-Phenylen-diamin läßt sich die Gegenwart der zwei benachbarten Carbonylgruppen leicht zeigen. Das Osazon scheidet sich beim Stehen der Komponenten in alkohol. Lösung über Nacht fest ab und wird aus Methanol als rötlichgelbes krystallines Pulver vom Schmp. 184° gewonnen.

0.1171 g Sbst.: 14.40 ccm N (18°, 748 mm).

C₂₃H₂₀O₂N₄. Ber. N 14.58. Gef. N 14.38.

Das Chinoxalin-Derivat (VIII) wurde durch Zusammenbringen der Komponenten in konz. alkohol. Lösung, kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und Stehenlassen bei Raum-Temperatur als farbloses, weißes Pulver, das sich allmählich abschied, gewonnen. Die Verbindung löst sich in Alkali farblos auf, wird von Wasser kaum, von Alkohol schwer aufgenommen und zeigt nach der Reinigung den Schmp. 198–200° unt. Zers.

0.1674 g Sbst.: 14.47 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₇H₁₃O₂N₂. Ber. N 10.15. Gef. N 9.87.

273. Julius Schmidt und Walter Hinderer; 2.7-Diaminofluoren als Reagens auf Zink, Cadmium und Kupfer.

(Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des 2.7-Diaminofluorens haben wir u. a. festgestellt, daß dasselbe ein brauchbares Reagens zum Nachweis von Zink, Cadmium und Kupfer ist. Es liefert mit den Chloriden dieser Metalle sehr schwer lösliche Komplexsalze und ist vom technischen Fluoren aus über die Nitroverbindung verhältnismäßig leicht zugänglich, so daß es als Reagens in manchen Fällen gute Dienste leisten dürfte¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2.7-Dinitrofluorens: In 200 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile Eisessig und roter rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) trägt man unter Schütteln in kleinen Portionen 10 g fein zerriebenes, technisches Fluoren ein. Durch Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Wasser sorgt man dafür, daß die Temperatur der

¹⁾ Das Reagens kann bezogen werden von Dr. W. Hinderer, Obereßlingen a. Neckar, Weiherstraße 21.

Mischung nicht wesentlich über 60° steigt. Ist alles Fluoren eingetragen, so läßt man die Reaktion bei Zimmer-Temperatur weitergehen und saugt den gelben, dicken Brei scharf ab. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt 2-mal aus je 2500 ccm heißem Eisessig umkrystallisiert, worauf es in langen, citronengelben Nadeln erhalten wird, die scharf bei 269° umt. Zers. schmelzen. Das so erhaltene Produkt ist mit der von Gilbert, Morgan und Thomason²⁾ als 2.7-Dinitro-fluoren beschriebenen Verbindung identisch.

2.7-Diamino-fluoren-Chlorhydrat: 11 g 2.7-Dinitro-fluoren werden mit 350 ccm rauchender Salzsäure zu einem dünnen Brei verrieben, mit 44.3 g (8 Mol.) granuliertem Zinn versetzt und in einem geräumigen Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 1 Stde. ist alles Zinn gelöst und ein dicker, weißer Krystallbrei ausgefallen. Dieser wird mit 500 ccm Wasser aufgekocht und die erhaltene Lösung noch heiß filtriert. Bei längerem Stehen scheiden sich aus dem Filtrat weiße Nadelchen aus, die mit wenig kalter 20-proz. Salzsäure gewaschen werden. Ausbeute: 15.5 g. Um aus diesem Zinndoppelsalz das Diamino-fluoren-Chlorhydrat frei zu machen, wird ersteres in heißem Wasser aufgenommen und die Lösung mittels Schwefelwasserstoffs entzinnt. Nach dem Abfiltrieren des Zinnsulfides erhält man eine klare, schwach gelbliche Lösung, aus der nach starkem Einengen das 2.7-Diamino-fluoren-Chlorhydrat in dünnen Blättchen auskrystallisiert. Ausbeute: 7 g.

0.1892 g Sbst.: 0.2008 g AgCl. — $C_{13}H_{12}N_2$, 2HCl. Ber. Cl 26.36. Gef. Cl 26.26.

2.7-Diamino-fluoren und dessen Komplexsalze.

Die wäßrige Lösung des 2.7-Diamino-fluoren-Chlorhydrates gibt auf Zusatz von Ammoniak sofort eine weiße, flockige Fällung der freien Base. Diese ist in kaltem Wasser praktisch unlöslich, merklich löslich dagegen in heißem Wasser. Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol erhält man dünne, nahezu farblose Blättchen; Schmp. 165°.

Zur Untersuchung des Verhaltens dieser Base gegen Metallsalze verwendet man am besten ihre etwa 1-proz. alkohol. Lösung. Diese gibt auf Zusatz irgendeines Sulfates oder freier Schwefelsäure sofort eine weiße, auch in siedendem Wasser unlösliche Fällung des Sulfates, ein Verhalten, das sich durch die Ähnlichkeit des 2.7-Diamino-fluorens mit dem Benzidin leicht erklären läßt.

0.3980 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.2324 g BaSO₄.

$C_{13}H_{12}N_2$, H₂SO₄. Ber. S 10.90. Gef. S 10.71.

Man verwendet deshalb zu den weiteren Reaktionen am besten die Chloride oder Nitrate der verschiedenen Metalle. Da durch Zusatz von Wasser zu der alkohol. Lösung der Base diese leicht ausgefällt wird, empfiehlt es sich, die Lösung der Metallsalze erst mit dem doppelten ihres Volumens Alkohol zu versetzen und dann die Lösung der Base zuzugeben.

Magnesiumchlorid, Manganochlorid, Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und Chromichlorid geben keine Fällungen oder Farbumschläge. Ebenso verhalten sich Lösungen von Cadmiumacetat und Zinkacetat. Gibt man jedoch zu den Lösungen der beiden zuletzt genannten Salze noch Kochsalz-Lösung oder geht man von Cadmium- bzw. Zinkchlorid-Lösungen aus, so fällt auf Zusatz des Diamins sofort ein dichter, weißer Niederschlag aus. Da dieser auch bei sehr verd. Lösungen auftrat, war anzunehmen, daß er in

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2691.

Alkohol sehr wenig löslich sei. Tatsächlich lösen 10 ccm 96-proz. Alkohol von dieser Substanz bei 20° nur 0.0001 g und bei Siede-Temperatur 0.0012 g.

0.3981 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0787 g Zn. — 0.2874 g Sbst.: 0.2476 g AgCl.
C₁₃H₁₂N₂, ZnCl₂. Ber. Zn 19.67, Cl 21.34. Gef. Zn 19.78, Cl 21.18.

0.3079 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.1107 g Cd. — 0.3582 g Sbst.: 0.2731 g AgCl.
C₁₃H₁₂N₂, CdCl₂. Ber. Cd 29.62, Cl 18.69. Gef. Cd 29.85, Cl 18.86.

Versetzt man eine Lösung von Kupferchlorid mit der Base, so fallen dunkelblaue Flocken aus, während die Lösung selbst eine blaugrüne Färbung annimmt. Beim Vergleich des Verhaltens der Kupfersalze gegen diese Base und gegen die üblichen Reagenzien auf Kupfer ergab sich, daß schon eine 0.08-molare Kupferchlorid-Lösung die bekannte Blaufärbung auf Ammoniak-Zusatz nicht mehr deutlich erkennen läßt, während 2.7-Diamino-fluoren noch eine auffällige Grünfärbung gibt. Ja, man kann mittels dieses Diamins die Anwesenheit von Kupfer noch erkennen bei Lösungen, die pro ccm nur 0.000021 g CuCl₂ enthalten. Bei diesen hohen Verdünnungen wird selbst der Kupfer-Nachweis mittels Ferrocyankaliums wenig zuverlässig, da die entstehende Braunfärbung von der Eigenfarbe des Reagenses nicht mehr gut unterschieden werden kann, ein Mißstand, der bei der auffälligen Grünfärbung, die das 2.7-Diamino-fluoren gibt, nicht auftreten kann.

Da sich das zuvor beschriebene Zink- und Cadmiumsalz leicht durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpeter zerstören ließen, war es möglich, das Metall aus diesen Lösungen auf elektrolytischem Wege abzuscheiden. Beim Kupfersalz fiel es auf, daß sich die anfangs sehr voluminöse, tiefblaue Substanz beim Trocknen bei 105° schwärzte und dann in Wasser nicht mehr klar in Lösung ging, während sie sich vorher in Wasser leicht mit kornblumenblauer Farbe gelöst hatte. Kocht man diese Lösung kurz auf, so nimmt sie eine graue Färbung an und wird trübe, ein Zeichen, daß die Substanz recht zersetzlich ist. Um das Trocknen bei höherer Temperatur zu umgehen, wurde das frisch gefällte Kupfersalz auf dem Filter mit Alkohol und schließlich mit absol. Äther gewaschen. Da jedoch dieses Präparat nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator noch nicht konstantes Gewicht angenommen hatte, wurde es auch im Trockenschrank getrocknet. Bei 108° entzündete sich plötzlich die Substanz, was auch bei einer neuen Probe bestätigt wurde. Bei den nur mit Alkohol gewaschenen Präparaten konnte diese Beobachtung nicht gemacht werden. Zur Analyse diente deshalb ein nur mit Alkohol gewaschenes, bei 105° getrocknetes Präparat, das wieder mit Schwefelsäure und Salpeter zersetzt wurde.

0.2586 g Sbst.: 0.0392 g Cu. — C₁₃H₁₂N₂, CuCl₂, 5H₂O. Ber. Cu 15.10. Gef. Cu 15.16.
0.2783 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 20.2 ccm N (19°, 743 mm).
C₁₃H₁₂N₂, CuCl₂. Ber. N 8.47. Gef. N 8.30.

Nachweis von Zink, Cadmium und Kupfer.

Der Nachweis von Zink, Cadmium und Kupfer mittels 2.7-Diamino-fluorens ist nur möglich in Lösungen, die keine SO₄'-Ionen enthalten. Sind solche zugegen, so werden sie mit überschüssiger Bariumchlorid-Lösung abgeschieden. Sind in der zu prüfenden Lösung keine Chloride oder Nitrate vorhanden, so wird die Reaktion erst dann eindeutig, wenn man der Metallsalz-Lösung außer dem Reagens noch Kochsalz-Lösung zufügt. Da das

Amin nur in alkohol. Lösung zu diesen Reaktionen gebraucht werden kann, muß die zu prüfende Lösung vor dem Zusatz des Reagenses etwa mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol verdünnt werden. Zink und Cadmium geben rein weiße Niederschläge, während der entstehende Kupferkomplex durch eine auffallende blaue Farbe ausgezeichnet ist.

Stuttgart, im Mai 1931.

274. E. Wedekind und K. Tettweiler: Konstitution und oxydativer Abbau des Santonins (Studien in der Santonin-Reihe, 16. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 21. Mai 1931.)

In der letzten Mitteilung beschrieben wir einige Halogen-Derivate des Santonins und deren Umwandlungsprodukte. Sie waren entstanden durch Anlagerungen an die zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 liegende Doppelbindung. Die zweite zwischen den quaternären Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung war ausnahmslos unbeeinflusst geblieben. Ihre Anwesenheit konnte jedoch durch katalytische Hydrierung zu den entsprechenden Dihydro-Derivaten nachgewiesen werden.

Inzwischen angestellte Versuche, auch diese Doppelbindung durch Additions-Reaktionen festzulegen, verliefen negativ. So gelang es nicht, an die im Santonin-chlorhydrin enthaltene und durch katalytische Hydrierung nachgewiesene Doppelbindung Brom anzulagern. Desgleichen wurde bei dem Versuch, das α -Santonin-oxyd-(III)²⁾ durch Behandlung mit Benzopersäure in ein Dioxyd überzuführen, das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Die verminderte Reaktionsfähigkeit der zweiten Doppelbindung des Santonins ist auf ihre Lage zwischen den quaternären Kohlenstoffatomen 1 und 10, worauf bereits Ruzicka und Eichenberger³⁾ hingewiesen haben, zurückzuführen. Diese Eigenschaft tritt besonders deutlich bei der Oxydation des Santonins und des α -Santonin-oxyds hervor.

Durch die Einwirkung von Benzopersäure auf Santonin in siedendem Chloroform tritt in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten die erwartete Oxydbildung nur an der einen Doppelbindung ein. Hierbei treten zwei isomere Monoxyde auf, die sich durch die verschiedene räumliche Lage des Oxydringes voneinander unterscheiden dürften. Und zwar erhält man neben dem bereits früher beschriebenen Santonin-oxyd⁴⁾, das nunmehr als α -Santonin-oxyd bezeichnet werden soll, bei dieser Oxydation ein zweites Oxyd vom Schmelzpunkt 157° — das β -Santonin-oxyd —, das auf Grund der Schwerlöslichkeit des α -Santonin-oxyds in Alkohol durch fraktionierte Krystallisation von diesem getrennt werden kann.

Das β -Santonin-oxyd enthält ebenso wie das α -Santonin-oxyd eine Doppelbindung. Bei der katalytischen Hydrierung wird die für eine Äthylen-

¹⁾ 15. Mitteil.: B. 64, 387 [1931].

²⁾ s. unt.

³⁾ Helv. chim. Acta 13, 1117 [1930].

⁴⁾ B. 64, 387 [1931].