

ALEXANDER SCHÖNBERG und KLAUS JUNGHANS

Versuche mit 1.8-Diaza-fluoren-Derivaten und über Tetraaryl-äthylene mit „anomallem“ Verhalten

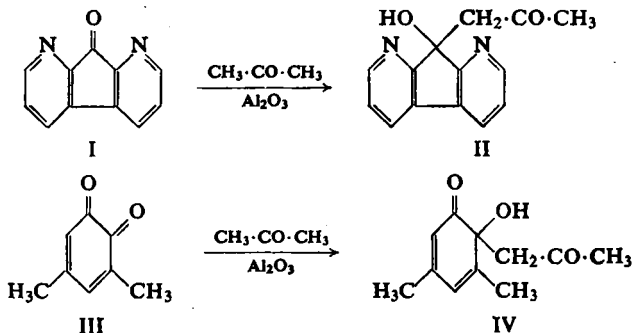
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 19. Februar 1962)

1.8-Diaza-fluorenon (I) lagert leicht Aceton und Acetophenon an unter Bildung von II, V und VI. 9-Fluorenylid-1.8-diaza-fluoren (X) und Bis-[1.8-diaza-fluorenylid] (XV) sind stereochemisch interessant, da ein koplanares Molekelmodell von α,β -Bis-biphenyl-äthyl (XIII) wegen des Raumbedarfes der zur zentralen Doppelbindung *o*-ständigen Wasserstoffatome unmöglich ist; eine Behinderung der koplanaren Anordnung sollte aus diesem Grunde bei X kleiner als bei XIII sein, bei XV ganz entfallen. X wird durch verd. Säuren leicht in Fluorenon und 1.8-Diaza-fluoren gespalten, während XV bedeutend beständiger ist. Eine Zusammenstellung der ungewöhnlichen Eigenschaften von Tetraaryläthylenen wird gegeben.

1.8-Diaza-fluorenon (I) ist unschwer aus 4.7-Phenanthrolin-chinon-(5.6)¹⁾ erhältlich, einer Verbindung, welche wegen ihrer amöbiziden Aktivität als Heilmittel Verwendung findet²⁾. In vorliegender Arbeit berichten wir über die Darstellung von 1.8-Diaza-fluoren-Derivaten, von denen einige bemerkenswerte chemische Eigenschaften aufweisen. Eine pharmakologische Prüfung der neuen Verbindungen ist vorgesehen.

Addition von Methylketonen an 1.8-Diaza-fluorenon unter Einwirkung von Aluminiumoxyd. Acetonische Lösungen von Fluorenon oder Di-pyridyl-(2)-keton lassen sich an Aluminiumoxyd-Säulen unverändert chromatographieren. Schickt man jedoch die stark gelbe acetonische Lösung von I durch eine solche Säule, so liefert das blaßgelbe Eluat nach Verjagen des Acetons das farblose 9-Hydroxy-9-acetyl-1.8-diaza-fluoren (II).



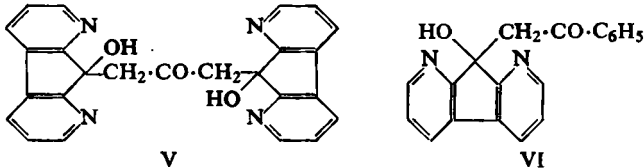
1) J. DRUEY und P. SCHMIDT, *Helv. chim. Acta* 33, 1080 [1950].

2) 4.7-Phenanthrolin-chinon-(5.6) ist identisch mit dem Heilmittel „Entobex“ der Ciba Aktiengesellschaft (Basel). Vgl. J. DRUEY, *Angew. Chem.* 92, 685 [1960].

Die Bildung von II erinnert an die Anlagerung³⁾ von Aceton an das *o*-Chinon-derivat III unter Einwirkung von Aluminiumoxyd.

II läßt sich auch aus I und Aceton durch Aufbewahren über Calciumhydroxyd, Kaliumhydroxyd oder Aluminiumoxyd erhalten.

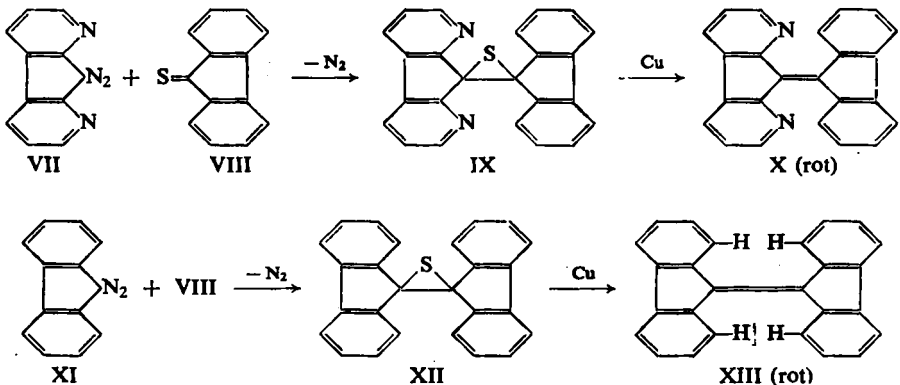
Neben II entsteht bei der Einwirkung von Aceton und Aluminiumoxyd auf I ω,ω' -Bis-[9-hydroxy-1.8-diaza-fluorenyl-(9)]-aceton (V) durch Anlagerung von zwei Molekülen I an ein Molekül Aceton. Analog bildet sich VI aus I und Acetophenon.



Versuche mit 9-Diazo-1.8-diaza-fluoren (VII). Diese gelborange Verbindung entsteht aus 1.8-Diaza-fluorenon-hydrason durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd analog dem 9-Diazo-fluoren (XI). Durch Behandlung von VII mit Brom bildet sich 9.9-Dibrom-1.8-diaza-fluoren, welches durch Raney-Nickel in 1.8-Diaza-fluoren übergeführt werden kann.

Durch Umsetzung von VII mit Thiofluorenon (VIII) wird das blaßgelbe α -Biphenylen- β -[3.3'-diaza-biphenylen]-äthylensulfid (IX) erhalten, welches unter Einwirkung von Kupferpulver in das tiefrote 9-Fluorenyliden-1.8-diaza-fluoren (X) übergeht.

Eine entsprechende Reaktion läßt sich nach A. SCHÖNBERG und K.-H. BROSOWSKI mit Thiofluorenon (VIII) und 9-Diazo-fluoren (XI) durchführen*). Es entsteht α,β -Bis-biphenylen-äthylensulfid (XII), welches bei Einwirkung von Kupferpulver das tiefrote α,β -Bis-biphenylen-äthylen (XIII) liefert.



In Analogie zu obigen Reaktionen erhielten wir aus 9-Diazo-1.8-diaza-fluoren (VII) und Thiobenzophenon das 9-Diphenylmethylen-1.8-diaza-fluoren; hier wurde das zuerst entstehende Äthylensulfidderivat (entspr. IX) nicht isoliert.

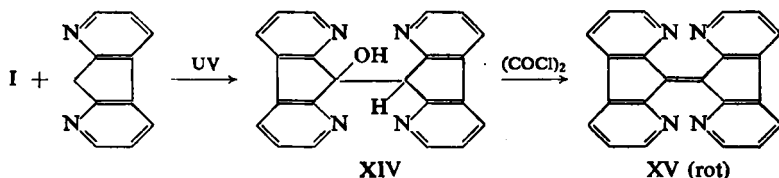
*) Unveröffentl.

3) R. MAGNUSSON, Acta chem. scand. 14, 1643 [1960].

Saure Hydrolyse des 9-Fluorenyliden-1.8-diaza-fluorens (X). Im Gegensatz zu der großen Säurebeständigkeit von XIII wird X durch konz. Salzsäure schon bei Raumtemperatur in wenigen Minuten, durch verd. Salzsäure langsamer, in Fluorenon und 1.8-Diaza-fluoren gespalten. Formel X läßt die leichte hydrolytische Spaltung der zentralen Kohlenstoff-Doppelbindung nicht voraussehen.

Synthese des Bis-[1.8-diaza-fluorenylidens] (XV). Die photochemische Addition von 1.8-Diaza-fluoren (I) an 1.8-Diaza-fluoren führt zum farblosen Carbinol XIV, aus dem durch Einwirkung von Oxalylchlorid das rote Bis-[1.8-diaza-fluorenylidens] (XV) erhalten wird. Die photochemische Addition eines Ketons an das ihm entsprechende Diarylmethan ist eine wiederholt beobachtete Reaktion, so addiert sich Benzophenon an Diphenylmethan und Xanthon an Xanthen⁴⁾.

XV ist gegen Säuren viel beständiger als die Diazaverbindung X.



Absorptionsspektren^{*)} von X, XIII und XV. Die Kristalle des α,β -Bis-biphenylen-äthylens (XIII) und der entsprechenden Di- und Tetraazaverbindungen X resp. XV sind rot. Spektraldaten (Lösungsmittel Benzol, Maxima der Banden in $m\mu$, $\log \epsilon$ in Klammern):

X: 433 (4.31). XIII: 460 (4.40), 342 (3.47).

XV: 385 (4.05), Schulter bei 425—435, 298—304.

Zur Stereochemie von XIII, X und XV. α,β -Bis-biphenylen-äthylen kann wegen der vier ausgeschriebenen H-Atome (vgl. XIII) nicht eben sein. Nicht nur das ungewöhnliche Spektrum von XIII, das längerwelliger absorbiert als das vinyloge Bis-biphenylen-butadien⁵⁾, sondern auch die anomale Reaktionsfähigkeit ist mit dem räumlichen Bau von XIII in Zusammenhang gebracht worden⁶⁾.

Die Behinderung der koplanaren Anordnung sollte aus diesem Grunde⁷⁾ bei X kleiner als bei XIII sein und entfällt bei XV, welches keine *o*-Wasserstoffe zur zentralen Doppelbindung mehr besitzt.

Vom α,β -Bis-biphenylen-äthylen (XIII) liegt eine Untersuchung der Kristallstruktur und damit seines räumlichen Aufbaus durch S. C. NYBURG⁸⁾ vor, welcher die Angaben einer früheren Arbeit von C. P. FENIMORE⁹⁾ richtigstellte. Inwieweit man von einer koplanaren Anordnung der Ringatome der Verbindungen X und XV sprechen kann, kann erst durch

^{*)} Dem LABORATORIUM FÜR UV-SPEKTROSKOPIE, Bad Godesberg, sei für die Aufnahmen gedankt.

⁴⁾ Vgl. A. SCHÖNBERG, Präparative Organische Photochemie, S. 98, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

⁵⁾ E. D. BERGMANN und Y. HIRSHBERG, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 1091 [1950].

⁶⁾ M. SZWARC und Y. H. BINKS, in Theoretical organic Chemistry, Proceedings and Discussions of the Kekulé Symposium, S. 275, Verlag Butterworth Scientific Publications, London 1959.

⁷⁾ Nach L. und M. FIESER (Advanced Organic Chemistry, S. 490, Reinhold Publishing Corporation, New York 1961) liegen Anzeichen dafür vor, daß der Raumbedarf des „einsamen“ Elektronenpaares am Stickstoff größer ist als der eines Wasserstoffatoms, welcher sich nach M. ARONEY und R. LE FÈVRE größenordnungsmäßig dem Raumbedarf der Methylgruppe nähern soll (J. chem. Soc. [London] 1958, 3008).

⁸⁾ Acta crystallogr. [London] 7, 779 [1954].

⁹⁾ Acta crystallogr. [London] 1, 295 [1948].

Bestimmung ihrer Kristallstrukturen festgelegt werden. Auf die Arbeit von NYBURG sei ausdrücklich hingewiesen, weil bis in die jüngste Zeit in Veröffentlichungen das Molekelmodell von XIII auf Grund der überholten Arbeit von FENIMORE besprochen worden ist.

Anomales Verhalten der zentralen Kohlenstoff-Doppelbindung in Tetraaryläthylenen und in analogen Verbindungen. Während das „anomale Verhalten“ der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in Hexaaryläthanen oft diskutiert wurde, schenkte man den Eigenschaften der zentralen C,C-Doppelbindung in Tetraaryl-äthylenen wenig Beachtung.

Die klassische Stereochemie läßt bei Tetraaryläthylenen eine ausgeprägte Reaktions-trägheit der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung auf Grund sterischer Hinderung durch die Arylgruppen erwarten; die Unfähigkeit des Tetraphenyl-äthylens, Brom zu addieren, wurde u. a. so erklärt.

In Wirklichkeit sind obige Bindungen in vielen Fällen besonders reaktionsfreudig, und darüber hinaus zeigen gewisse Tetraaryläthylene Phänomene, wie z. B. Photochromie, welche man bei Diaryläthylenen bisher noch nicht gefunden hat. In der folgenden Zusammenstellung ist auch das Biflavyl (XIX) berücksichtigt, welches in mancher Hinsicht als Analogon der Tetraaryläthylene aufgefaßt werden kann.

„Anomales Verhalten“ einiger Tetraaryläthylene:

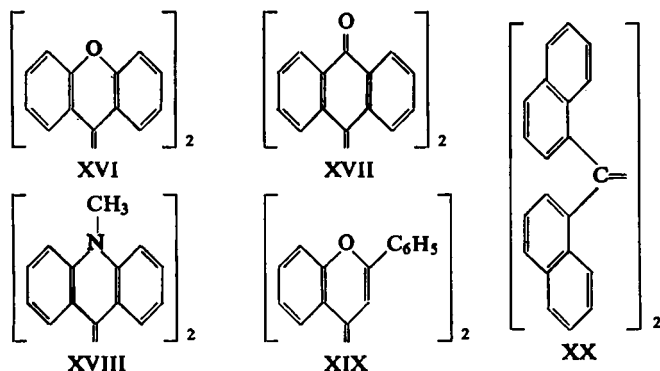
- A. Spaltung der zentralen Doppelbindung durch elementaren Schwefel unter Bildung von Thioketonen: $\text{>C=C<} + 2\text{S} \longrightarrow 2\text{>C=S}$
 B. Spaltung der zentralen Doppelbindung durch Thionylchlorid:
 $\text{>C=C<} \longrightarrow 2\text{>CCl}_2$
 C. Leichte Spaltung der zentralen Doppelbindung durch verd. Säuren:
 $\text{>C=C<} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{>CO} + \text{>CH}_2$
 D. Leichte thermische Spaltung der zentralen Doppelbindung
 E. Thermochromie¹⁰⁾
 F. Piezochromie
 G. Photochromie¹⁰⁾

Tetraaryläthylene mit „anomallem Verhalten“

Bixanthylen (XVI)	A a, b)	B c)	E d, e)
Bianthron (XVII)	E f, g)	F f)	G g, h, i, q)
N,N'-Dimethyl-biacriden (XVIII)		B c)	A k)
Biflavyl (XIX)	A l, b)	B c)	F l, m, g, n)
9-Fluorenylidene-1,8-diaza-fluoren (X)	C o)		
Tetra- α -naphthyl-äthylen (XX)		D p)	

- a) A. SCHÖNBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1793 [1925].
 b) A. SCHÖNBERG, A. ISMAIL und W. ASKER, J. chem. Soc. [London] 1946, 442.
 c) A. SCHÖNBERG und W. ASKER, J. chem. Soc. [London] 1942, 725.
 d) A. SCHÖNBERG und O. SCHÜTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 478 [1923].
 e) W. THEILACKER, G. KORTÜM und G. FRIEDHEIM, Chem. Ber. 83, 508 [1950].
 f) H. MEYER, Mh. Chem. 30, 165 [1909].
 g) G. KORTÜM, Angew. Chem. 70, 14 [1958].
 h) Y. HRSHBERG und E. FISCHER, J. chem. Physics 23, 1723 [1955].
 i) G. KORTÜM, W. THEILACKER und V. BRAUN, J. chem. Physics 23, 1723 [1955]; dort weitere Quellenangaben.
 k) K. GLEU und R. SCHAARSCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1246 [1939].
 l) A. SCHÖNBERG und W. ASKER, J. chem. Soc. [London] 1942, 272.
 m) G. KORTÜM, W. THEILACKER und G. SCHREYER, Z. physik. Chem., N. F. 11, 182 [1957].
 n) A. SCHÖNBERG, M. ELKASCHEF, M. NOSSEIR und M. SIDKY, J. Amer. chem. Soc. 80, 6912 [1958].
 o) Diese Mittell.
 p) V. FRANZEN und H.-I. JOSCHEK, Liebigs Ann. Chem. 633, 9 [1960]; XX zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° unter Bildung des entsprechenden Bisfluorenyls sowie von Di- α -naphthyl-methan und 1.2;7.8-Dibenzo-fluoren.
 q) R. B. WOODWARD und E. WASSERMAN, J. Amer. chem. Soc. 81, 5007 [1959].

¹⁰⁾ Vgl. M. KASHA und S. P. MCGLYNN, Annu. Rev. physic. Chem. 7, 418 [1956], Palo Alto, Stanford.



Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, danken wir für Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9-Hydroxy-9-acetyl-1.8-diaza-fluoren (II) und *ω,ω'-Bis-[9-hydroxy-1.8-diaza-fluorenyl-(9)]-aceton (V)*: 1.00 g *1.8-Diaza-fluorenon (I)* wurde in 20 ccm heißem *Aceton* gelöst und mit ca. 1 g *Aluminiumoxyd*¹¹⁾ versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch mit warmem *Chloroform* extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Der so erhaltene farblose Rückstand wurde mit heißem *Aceton* behandelt (Lösung A, Ungelöstes B). Aus A erhielt man durch Einengen 1.0 g (75% d. Th.) farbloser Kristalle von *II*, Schmp. 175–177° (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 70.10 H 4.88 N 11.34

B lieferte nach Umkristallisieren aus Äthanol 80 mg *V*, farblose Kristalle vom Schmp. 227° (Zers.), die nicht völlig analysenrein erhalten werden konnten.

$C_{25}H_{18}N_4O_3$ (422.4) Ber. C 71.08 H 4.30 N 13.26 Gef. C 70.44 H 4.72 N 13.20

9-Hydroxy-9-phenacyl-1.8-diaza-fluoren (VI): 1.00 g *1.8-Diaza-fluorenon (I)* wurde in überschüss. *Acetophenon* gelöst und mit ca. 1 g *Aluminiumoxyd*¹¹⁾ versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das gesamte Reaktionsgemisch mehrmals mit warmem *Chloroform* extrahiert, aus dem eingedampften Extrakt erhielt man durch Umkristallisieren aus Äthanol 1.4 g (85% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 201–203° (Zers.).

$C_{19}H_{14}N_2O_2$ (302.3) Ber. C 75.48 H 4.67 N 9.27 Gef. C 75.48 H 4.80 N 9.27

1.8-Diaza-fluorenon-hydrazon: 3.0 g *1.8-Diaza-fluorenon (I)* in 25 ccm Äthanol wurden mit 4 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; die heiß filtrierte Lösung lieferte 3.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 176° (Zers.).

$C_{11}H_8N_4$ (196.2) Ber. C 67.33 H 4.11 N 28.56 Gef. C 67.39 H 4.26 N 28.39

9-Diazo-1.8-diaza-fluoren (VII): 2.00 g *1.8-Diaza-fluorenon-hydrazon* wurden in 20 ccm *Benzol* mit einem Überschuß an gelbem *Quecksilberoxyd* über Nacht in einem verschlossenen Kolben geschüttelt. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrates blieb ein gelbrotes Öl, daß in heißem *Petroläther* aufgenommen wurde. Nach Erkalten erhielt man in fast quantitativer Ausbeute gelborange Nadeln vom Schmp. 94–95°.

$C_{11}H_6N_4$ (194.2) Ber. C 68.03 H 3.11 N 28.85 Gef. C 68.04 H 3.44 N 28.46

¹¹⁾ Aluminiumoxyd neutral (Akt. II), Giulini, desaktiviert mit 5% Wasser.

9.9-Dibrom-1.8-diaza-fluoren: 0.50 g *9-Diazo-1.8-diaza-fluoren* (VII) in 15 ccm Chloroform wurden tropfenweise mit einem Überschuß Brom versetzt, es trat sofort lebhaft Gasentwicklung ein. Nach 10 Min. langem Stehenlassen bei Raumtemperatur brachte man das gesamte Reaktionsgemisch zur Trockne, ohne vom ausgefallenen Niederschlag abzufiltrieren. Der Rückstand wurde mit viel Benzol ausgekocht, das Benzol mit Tierkohle behandelt und filtriert. Beim Einengen erhielt man 0.45 g (53% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 216–217° (Zers.).

$C_{11}H_6Br_2N_2$ (326.0) Ber. C 40.52 H 1.86 Br 49.03 N 8.59
Gef. C 40.58 H 2.05 Br 49.89 N 8.12

Eine Probe *9.9-Dibrom-1.8-diaza-fluoren* wurde in warmem Methanol gelöst und mit einem Überschuß an Raney-Nickel über Nacht stehengelassen. Nach Filtration wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Man erhielt Kristalle vom Schmp. 170°, die sich nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *1.8-Diaza-fluoren* erwiesen.

α -*Biphenylen- β -[3.3'-diaza-biphenylen]-äthylensulfid* (IX): 2 g *9-Diazo-1.8-diaza-fluoren* (VII) in 10 ccm Benzol wurden mit der berechneten Menge *Thiofluorenon* (VIII) in 10 ccm Benzol versetzt. Die dunkelgrüne Lösung entfärbte sich bei Raumtemperatur allmählich (Lösung A) unter Gasentwicklung und Ausscheidung von gelben Kristallen. Diese ließen sich aus Benzol umkristallisieren, wurden dann jedoch schnell rot, so daß sie ohne Reinigung weiter verarbeitet wurden. Die gelben, umkristallisierten Kristalle schmolzen bei 210° (Zers.).

$C_{24}H_{14}N_2S$ (362.4) Ber. S 8.83 Gef. S 8.43

9-Fluorenyliden-1.8-diaza-fluoren (X): Lösung A (vgl. vorstehenden Versuch) sowie die ausgeschiedenen gelben Kristalle wurden gemeinsam mit einem Überschuß Kupferbronze 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann wurde filtriert und der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Nach Eindampfen der vereinigten Benzol- und Chloroformlösungen erhielt man 3.25 g (95% d. Th.) rote Kristalle von X, die nach Umkristallisieren aus Chloroform bei 243° (Zers.) schmolzen. Die Verbindung gibt eine tiefrotviolette Schwefelsäurereaktion.

$C_{24}H_{14}N_2$ (330.4) Ber. C 87.25 H 4.27 N 8.48 Gef. C 86.87 H 4.43 N 8.25

Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 433 m\mu$ ($\log \epsilon = 4.31$), in Benzol.

Verhalten von X gegen Salzsäure: 50 mg X wurden mit 5 ccm Salzsäure (2 Vol. konz. Salzsäure: 1 Vol. Wasser) versetzt; nach 10 Min war die ursprünglich violette Lösung gelblich trübe. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt (Filtrat A) und durch Schmp., Misch-Schmp. des Hydrazons als *Fluorenon* identifiziert.

A wurde unter Kühlung neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt, nach dem Trocknen der Chloroformlösung (Natriumsulfat) und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert und durch Schmp., Misch-Schmp. sowie Analyse als *1.8-Diaza-fluoren* identifiziert.

Verhalten von α,β -Bis-biphenylen-äthylen (XIII) gegen Salzsäure: 50 mg XIII wurden 2 Stdn. in konz. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten konnte XIII fast quantitativ zurückgewonnen werden. Identifizierung durch Schmp. und IR-Spektrum.

9-Diphenylmethyl-1.8-diaza-fluoren: 0.75 g *9-Diazo-1.8-diaza-fluoren* (VII) und 0.90 g *Thiobenzophenon* wurden in 40 ccm Benzol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach Zugabe von 2 g Kupferpulver wurde noch weitere 2 Stdn. am Sieden gehalten. Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert, der Rückstand mit Benzol gewaschen und die vereinigten Filtrate eingedampft. Dieser Rückstand wurde in Benzol über 70 g Aluminiumoxyd¹¹⁾ filtriert, das gelbe Filtrat

eingengt und warm mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Nach dem Erkalten erhielt man 9-Diphenylmethylen-1.8-diaza-fluoren, gelbe Nadeln vom Schmp. 189°, Ausb. 1.2 g (94% d. Th.).

$C_{24}H_{16}N_2$ (332.4) Ber. C 86.72 H 4.85 N 8.43 Gef. C 86.81 H 4.97 N 8.56

Saure Hydrolyse von 9-Diphenylmethylen-1.8-diaza-fluoren: 0.15 g der Verbindung wurden in 15 ccm verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure : 4 Vol. Wasser) bis zum Sieden erhitzt. Beim Erreichen der Siedetemperatur war die anfangs rote Lösung völlig entfärbt. Die erkaltete Lösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Man erhielt so 0.08 g Benzophenon, das als 2.4-Dinitrophenylhydrazon durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Die ausgeschüttelte saure Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach Trocknen des Chloroforms über Magnesiumsulfat und Eindampfen erhaltene Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert und ergab 0.05 g 1.8-Diaza-fluoren (Schmp. und Misch-Schmp.).

9-[9-Hydroxy-1.8-diaza-fluorenyl-(9)]-1.8-diaza-fluoren (XIV): 0.80 g 1.8-Diaza-fluoren und 0.90 g 1.8-Diaza-fluorenon (I) wurden in 70 ccm siedendem Benzol unter Stickstoff 3 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt¹²⁾. Nach dem Erkalten wurde das gesamte Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals aus viel Aceton umkristallisiert. Man erhielt 1.5 g (85% d. Th.) farblose Kristalle, die beim Erhitzen unter vorheriger Zersetzung bei 203–206° schmolzen.

$C_{22}H_{14}N_4O$ (350.4) Ber. C 75.41 H 4.03 N 15.99 Gef. C 75.32 H 3.78 N 16.12

Bis-[1.8-diaza-fluorenyliden] (XV): XIV wurde mit einem Überschuß an Oxalylchlorid versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wäßriger Natriumcarbonatlösung versetzt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Chloroforms über Magnesiumsulfat wurde warm eingengt und kalt gestellt. Man erhielt so dunkelrote Kristalle, deren Farbe beim Erhitzen bis 200° stabil war, danach trat Schwarzfärbung ein ohne charakteristischen Schmelzpunkt.

Die Kristalle sind praktisch unlöslich in warmem Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und Dimethylsulfoxyd. Zur Analyse wurde aus viel Chloroform umkristallisiert.

$C_{22}H_{12}N_4$ (332.6) Ber. C 79.50 H 3.64 N 16.86 Gef. C 79.76 H 3.79 N 16.53

Säurebeständigkeit von XV: Je 100 mg XV wurden in 20 ccm verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure : 4 Vol. Wasser) gelöst und a) bei Raumtemperatur 24 Stdn. stengelassen, b) 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wurde jeweils mit Natronlauge neutralisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zweimal mit Aceton ausgekocht. Es hinterblieben a) 95 mg, b) 94 mg unverändertes XV, das durch das IR-Spektrum identifiziert wurde.

¹²⁾ Labor-Tauchlampe Hanau 313 mit Hochdruckbrenner Q 81.