

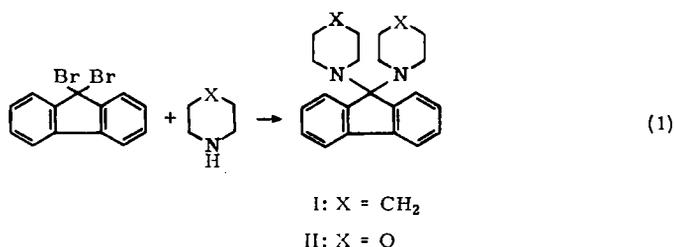
ALEXANDER SCHÖNBERG und ERICH SINGER

Versuche mit Fluorenderivaten, IV¹⁾Über Aminale des Fluorenonns und Derivate des
9-Amino-fluorens

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 4. September 1964)

Die Synthese der Aminale I und II des Fluorenonns gemäß (1) wird beschrieben. Durch Einwirkung von Methyljodid entstehen aus ihnen nach (2) die roten, beständigen Salze VI und VII. VI liefert mit Piperidin das Amino I zurück. I und II lassen sich mit Verbindungen, die aktive Methylene- oder NH₂-Gruppen enthalten, kondensieren, vgl. (3). Die Darstellung von *N*-substituierten 9-Amino-fluorenen nach (4) und eine neue Synthese des 9-Fluorenylidamino-fluorens (XV) aus 9-Amino-fluoren und Fluorenon-imid wird beschrieben.

Bei der Einwirkung von Piperidin auf Thiofluorenon wurde neben dem bekannten Di-fluorenyl-(9)-sulfid²⁾ eine Verbindung in schlechter Ausbeute erhalten, deren Analyse auf die Konstitution des 9,9-Dipiperidino-fluorens (I) hinwies³⁾. In wesentlich besserer Ausbeute wurde I bei der Einwirkung von Piperidin auf 9,9-Dibrom-fluoren bei Raumtemperatur nach Schema (1) gebildet. Die analoge Umsetzung mit Morpholin lieferte 9,9-Dimorpholino-fluoren (II).



I und II sind bei Raumtemperatur beständige Verbindungen und Repräsentanten der bisher wenig untersuchten Gruppe der Aminale von Diarylketonen.

Aminale von Dicarbonylverbindungen sind bekannt, so III⁴⁾ aus Isatin und Piperidin und V⁵⁾ aus Ninhydrin und Piperidin. Bei einer analogen Umsetzung erhielten wir aus Isatin und Morpholin die Verbindung IV.

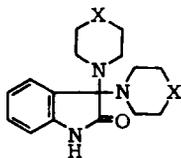
¹⁾ III. Mitteil.: A. SCHÖNBERG, K.-H. BROSOVSKI und E. SINGER, Chem. Ber. **95**, 2144 [1962].

²⁾ E. BERGMANN und J. HERVEY, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 893 [1929].

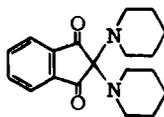
³⁾ Dieser Versuch wurde von K.-H. BROSOVSKI ausgeführt.

⁴⁾ C. SCHOTTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 1366 [1891].

⁵⁾ W. GRASSMANN und K. v. ARNIM, Liebigs Ann. Chem. **509**, 288 [1934].

III: X = CH₂

IV: X = O

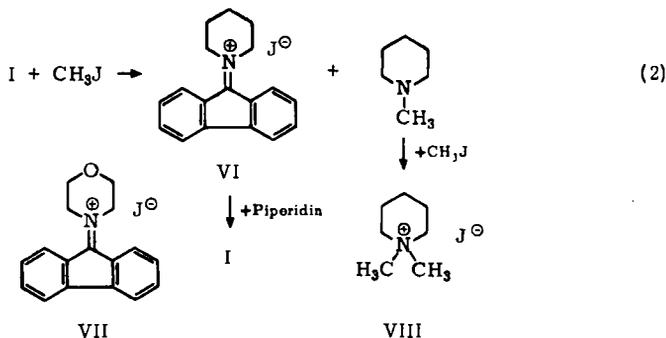


V

Konstitutionsbeweis: II liefert bei der sauren Hydrolyse in fast quantitativer Ausbeute Fluorenon neben Morpholin, das als Pikrat identifiziert werden konnte. Auch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen mit aktiven Methylengruppen können als Konstitutionsbeweis dienen.

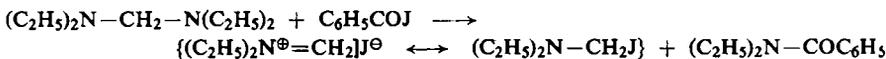
REAKTIONEN DER AMINALE I UND II

Umsetzungen mit Methyljodid: Beim Erwärmen von I oder II mit Methyljodid in Benzol erhält man rote, beständige Kristalle, deren Analysen für die Konstitutionen VI bzw. VII sprechen. Mit dieser Konstitution steht auch die Schwerlöslichkeit der salzartigen Verbindungen in Benzol und die Tatsache, daß sie sich aus dem hochpolaren Nitromethan umkristallisieren lassen, in Einklang. Die Bildung von VI verläuft nach Schema (2). Das durch den Überschuß von Methyljodid aus dem *N*-Methylpiperidin entstehende *N,N*-Dimethyl-piperidiniumjodid (VIII) konnte in guten Ausbeuten isoliert werden.



Die Synthese von VI und VII konnte auch auf analogem Wege mit Äthyljodid durchgeführt werden.

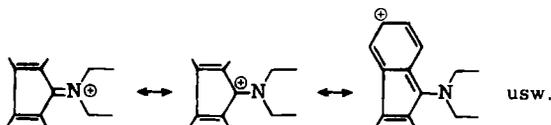
Die Umsetzung (2) erinnert an die Reaktion von Aminalen mit Säurehalogeniden, die BÖHME⁶⁾ durchgeführt hat, wie z. B.



Im Gegensatz zu VI und VII sind die von BÖHME erhaltenen Salze farblos und äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

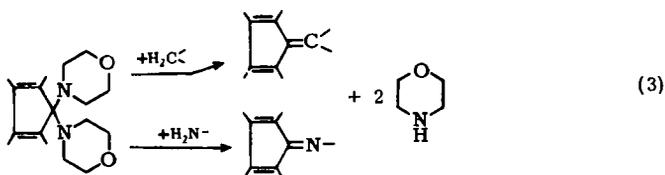
⁶⁾ H. BÖHME und K. HARTKE, Chem. Ber. 93, 1305 [1960].

Die Farbe von VI und VII erklärt sich durch die Vielzahl der möglichen Grenzstrukturen, z. B.



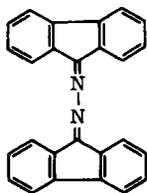
Reaktionen der Salze VI und VII: Aus einer Lösung von VII in Nitromethan läßt sich mit einer Lösung von Silberperchloratmonohydrat in Nitromethan bei Raumtemperatur Silberjodid ausfällen. Die Hydrolyse von VII in Eisessig/Salzsäure (10 Stdn. Rückfluß) liefert in guter Ausbeute Fluorenol. Unter der Einwirkung von überschüssigem Piperidin bei Raumtemperatur wird VI in I zurückverwandelt.

Umsetzungen der Aminale I und II mit H-aciden Verbindungen: II reagiert nach dem allgemeinen Schema (3) unter Abspaltung von Morpholin mit Verbindungen, die zwei aktive H-Atome an einem Stickstoff- oder Kohlenstoffatom besitzen. I verhält sich analog.

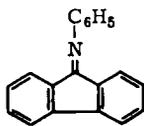


Nach Schema (3) erhielten wir:

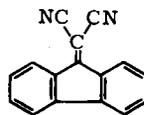
1. aus II mit Fluorenonhydrazon Fluorenol-azin (IX),
2. aus II mit Anilin das Fluorenol-anil (X) und
3. aus II mit Malonitril das Fluorenylid-malonsäure-dinitril (XI).
4. aus II bildete sich mit Cyanessigsäure-äthylester der nicht isolierte α -Cyan- α -fluorenylid-essigsäure-äthylester, der durch das nach (3) entstandene Morpholin in das isolierte Amid XII übergeführt wurde.



IX



X

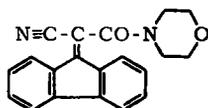


XI

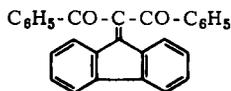
Die bereits beschriebene Verbindung XI⁷⁾ stellten wir auch durch Erwärmen eines Gemisches von 9,9-Dichlor-fluoren und Malonitril auf 150° her. In gleicher Weise erhielten wir das noch nicht beschriebene 9-Dibenzoylmethylen-fluoren (XIII).

Farbreaktionen von I und II: I und II lösen sich in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol bei Raumtemperatur farblos. Die Lösungen färben sich beim

⁷⁾ R. SCHENCK und H. FINKEN, Liebigs Ann. Chem. 462, 267 [1928].



XII



XIII

Erhitzen nach kurzer Zeit auch in einer Reinstickstoff-Atmosphäre grün bis grünblau. Die Farbintensität nimmt bei längerem Stehenlassen (Raumtemperatur) ab.

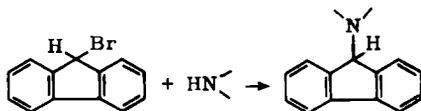
Die farblosen Lösungen von I und II in Toluol färben sich bei Raumtemperatur auf Zusatz von Acetanhydrid sofort intensiv grünblau.

Ähnliche Farbeffekte beim Erhitzen oder mit Acetanhydrid sind für die Verbindungen III⁴⁾ (blau) und V⁵⁾ (rot) beschrieben. Die farblose Lösung des Dimorpholino-Derivates IV in Toluol zeigt ein entsprechendes Verhalten. Beim Erwärmen färbt sie sich nach einiger Zeit blau. Die Farbintensität geht beim Abkühlen auf Raumtemperatur zurück. Versetzt man die farblose Lösung von IV in Toluol mit Acetanhydrid, so erhält man eine intensiv blaue Lösung.

DERIVATE DES 9-AMINO-FLUORENS

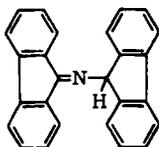
Bei der Umsetzung von 9-Brom-fluoren mit sekundären Aminen erhielten wir nach dem allgemeinen Schema (4) tertiäre Amine des Typs XIV. Auf diese Weise stellten wir *N*-Fluorenyl-(9)-*N*-methyl-anilin und die in der Literatur beschriebenen Verbindungen *N*-Fluorenyl-(9)-piperidin⁸⁾ und *N*-Fluorenyl-(9)-morpholin⁹⁾ her.

Die farblosen Lösungen dieser Verbindungen in Dimethylformamid färben sich auf Zusatz von Kalilauge rotorange bis rot. Die Farbreaktion ist möglicherweise auf die Bildung der Anionen durch Ablösung des am Fluorenrest 9-ständigen H-Atoms als Proton zurückzuführen. Ähnliche Farbreaktionen zeigen die Verbindungen XV¹⁰⁾ und XVI¹¹⁾, die von R. KUHN und Mitarbb. kürzlich genauer untersucht wurden^{11,12)}.

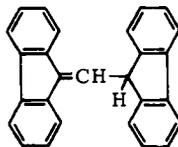


(4)

XIV



XV



XVI

8) L. A. PINCK und G. E. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 377 [1946].

9) W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4675.

10) C. K. INGOLD und C. L. WILSON, J. chem. Soc. [London] **1933**, 1493.

11) R. KUHN, HERBERT FISCHER, F. A. NEUGEBAUER und HANS FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **654**, 64 [1962].

12) R. KUHN und F. A. NEUGEBAUER, Mh. Chem. **94**, 1 [1963].

Das fast farblose XV, das bisher aus Fluorenon und 9-Amino-fluoren mit maximal 25% Ausbeute¹²⁾ erhalten wurde und für das wir jetzt eine neue Synthese aus Fluorenonimid und 9-Amino-fluoren (71% Ausb.) angeben, liefert in Benzol oder Äthanol fast farblose Lösungen. Die Lösungen in Äthanol oder Dimethylformamid färben sich auf Zusatz von Kalilauge intensiv blau^{10,12)}. Die farblose Lösung von XVI in Dimethylformamid färbt sich mit Kalilauge rot¹¹⁾.

Die Lösung von XV in Diäthylenglykol-diäthyläther oder Acetanhydrid färbt sich beim Erwärmen olivgrün. Die Intensität der Farbe geht beim Abkühlen zurück.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. U. FAASS für die Ausführung der Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9.9-Dipiperidino-fluoren (I)

a) Aus 9.9-Dibrom-fluoren: Die Suspension von 50 g 9.9-Dibrom-fluoren in 80 ccm Piperidin wurde 8 Wochen bei Raumtemperatur in einem verschlossenen Gefäß stengelassen. Dann filtrierte man das überschüss. Piperidin ab, wusch den Niederschlag mit wenig eiskaltem Äthanol, trocknete ihn und extrahierte im Soxhlet mit absol. Äther. Die äther. Lösung mit ausgeschiedenen Kristallen wurde i. Vak. eingengt, filtriert und der Niederschlag aus absol. Benzin (90–100°) oder aus Orthoameisensäure-äthylester mehrfach umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 165–166°, grüne Schmelze. Ab etwa 130° werden die Kristalle grün. Ausb. 28 g (54%).

$C_{23}H_{28}N_2$ (332.5) Ber. C 83.08 H 8.49 N 8.43 Gef. C 82.96 H 8.37 N 8.61

b) Aus Thiofluorenon³⁾: 3.92 g Thiofluorenon¹³⁾ wurden unter Reinstickstoff mit 20 ccm absol. Piperidin übergossen und in einem verschlossenen Gefäß 14 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Dann filtrierte man die ausgeschiedenen Kristalle (Niederschlag A) ab und versetzte das Filtrat mit 50 ccm absol. Äthanol. Nach 5 Tagen bei –20° ließ sich aus dieser Lösung ein feinkristallines Pulver isolieren (Niederschlag B). Der Niederschlag A wurde mit 50 ccm absol. Äther ausgekocht und heiß filtriert (Filtrat C). Den in Äther unlöslichen Rückstand kristallisierte man aus Xylol um und erhielt Di-fluorenyl-(9)-sulfid (Mischprobe mit authent. Material²⁾).

Das Filtrat C wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit dem Niederschlag B vereinigt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzin (90–100°) erhielt man 9.9-Dipiperidino-fluoren (I) (Mischprobe).

9.9-Dimorpholino-fluoren (II): 5.0 g 9.9-Dibrom-fluoren in 30 ccm Morpholin wurden in einem verschlossenen Gefäß etwa 6 Wochen bei Raumtemperatur stengelassen. Dann brachte man das Reaktionsgemisch i. Vak. bei möglichst niedriger Badtemperatur zur Trockne, wusch den festen Rückstand mit wenig eiskaltem Äthanol, trocknete ihn, zog ihn 4mal mit je 50 ccm siedendem, absol. Benzol aus, brachte die vereinigten Auszüge i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand mehrfach aus Benzin (90–100°) um. Farblose Kristalle, Schmp. 204–205°, dunkelgrüne Schmelze. II färbt sich ab etwa 185° langsam grün. Ausb. 4.3 g (83%).

$C_{21}H_{24}N_2O_2$ (336.4) Ber. C 74.97 H 7.19 N 8.33 Gef. C 75.06 H 7.06 N 8.49

Saure Hydrolyse von II: 1.00 g II wurden in 50 ccm Äthanol und 4 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Dann brachte man die Lösung i. Vak. zur Trockne, zog den

¹³⁾ E. CAMPAIGNE und W. B. REID JR., J. Amer. chem. Soc. 68, 769 [1946].

Rückstand mit Wasser aus (Auszug A) und destillierte das zurückbleibende *Fluorenon* in einer Kurzwegapparatur i. Vak. bei 140–150° Badtemperatur. Mischprobe, Ausb. 0.52 g (97%). Der Auszug A wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzolphase über Kaliumhydroxyd getrocknet und mit einer benzol. Lösung von *Pikrinsäure* versetzt. Das entstandene *Morpholinpikrat* wurde aus Äthanol umkristallisiert. Mischprobe, Ausb. 0.36 g (19%).

3.3-*Dimorpholino-oxindol* (IV): 16.7 g *Isatin* und 17.2 ccm *Morpholin* wurden in 100 ccm Äthanol 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei entstand ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der nach Abkühlen abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. ab etwa 120° (Zers.) (blau), Ausb. 23.5 g (77%).

$C_{16}H_{21}N_3O_3$ (303.4) Ber. C 63.35 H 6.98 N 13.85 Gef. C 63.47 H 6.99 N 13.61

N-Fluorenyliden-piperidinium-jodid (VI): 6.64 g *I* wurden in 50 ccm absol. Benzol und 10 ccm *Methyljodid* 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dann filtrierte man den roten Niederschlag ab, trocknete ihn und zog ihn bei Raumtemperatur mehrmals mit Wasser aus (Auszüge A). Der getrocknete, rote Niederschlag, Schmp. etwa 210°, Ausb. fast quantitativ, ließ sich nur unter großen Verlusten aus viel Nitromethan umkristallisieren. Rote Kristalle, Schmp. 210°–211° (Zers.).

$C_{18}H_{18}NJJ$ (375.2) Ber. C 57.61 H 4.84 J 33.82 N 3.73
Gef. C 57.81 H 5.02 J 33.40 N 4.05

Die vereinigten, farblosen Auszüge A wurden i. Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle des *N,N-Dimethyl-piperidinium-jodids* (VIII), Schmp. 339° (Zers.) (Lit.¹⁴⁾: 335–336°, Zers.), Ausb. fast quantitativ.

$C_7H_{16}NJJ$ (241.1) Ber. C 34.87 H 6.69 J 52.63 N 5.81
Gef. C 35.08 H 6.76 J 51.36 N 6.04

N-Fluorenyliden-morpholinium-jodid (VII): *II* wurde in absol. Benzol mit einem großen Überschuß *Methyljodid* (etwa 4 Mol) 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dann filtrierte man den gelben Niederschlag ab, trocknete ihn, zog ihn mit kaltem Wasser mehrmals aus und erhielt so ein gelbbraunes Rohprodukt vom Schmp. 180–190° in fast quantitativer Ausb. Rote Kristalle aus Nitromethan (sehr verlustreich), Schmp. 216–218°.

$C_{17}H_{16}NOJJ$ (377.2) Ber. C 54.12 H 4.28 J 33.65 N 3.71
Gef. C 54.10 H 4.28 J 33.80 N 3.80

Saure Hydrolyse von VII: 1.88 g *VII* wurden in 40 ccm Eisessig und 10 ccm konz. *Salzsäure* 10 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dann verdünnte man die rote Reaktionslösung mit etwa 300 ccm Wasser und schüttelte sie mit Benzol aus. Die Benzolphase wurde abgetrennt, 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Man filtrierte die konz., rote Lösung über Aluminiumoxyd¹⁵⁾ und wusch mit Benzol nach. Das gelbe Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (90–100°) umkristallisiert: 0.73 g *Fluorenon* (81%), Mischprobe.

Umsetzung von VII mit Silberperchlorat: 0.50 g *VII* wurden in 100 ccm Nitromethan warm gelöst und die abgekühlte Lösung mit einer Lösung von *Silberperchloratmonohydrat* in Nitromethan im Überschuß versetzt. Es fiel sofort *Silberjodid* aus, das nach 12 Stdn. abfiltriert, mit Nitromethan gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 0.29 g (93%). Der Niederschlag löste sich in Kaliumcyanid-Lösung. Mit Schwefelwasserstoff ließ sich aus dieser Lösung schwarzes Silbersulfid fällen.

¹⁴⁾ R. O. CLINTON und S. C. LASKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 74, 2226 [1952].

¹⁵⁾ Aluminiumoxyd standardisiert für Chromatographie der Firma Riedel-de Haen, Seelze – Hannover.

Einwirkung von Piperidin auf VI: 2.00 g *VI* wurden mit einem Gemisch aus 25 ccm absol. Benzol und 20 ccm *Piperidin* übergossen. Es entstand eine blaue Lösung mit farblosem Bodenkörper, die sich langsam entfärbte. Nach 48 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Gemisch i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit eiskaltem Wasser schnell ausgezogen, getrocknet und aus Benzin (90–100°) umkristallisiert. Man erhielt 0.79 g *I* (45%), Mischprobe.

Kondensationsversuche mit II

Fluorenon-azin (IX): 1.68 g *II* wurden mit 1.00 g *Fluorenonhydrazon* in 30 ccm Benzol 20 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen über Nacht kristallisierten 0.74 g *IX* (42%) aus. Mischprobe.

Fluorenon-anil (X): 3.36 g *II* wurden in 2 ccm *Anilin* auf 140° Badtemperatur erwärmt. Nach 2 Stdn. destillierte man das *Anilin* i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol um. 2.13 g *X* (83%), Mischprobe.

Fluorenyliden-malonsäure-dinitril (XI)

a) 1.68 g *II* und 1.00 g *Malonitril* wurden mit 30 ccm absol. Xylol übergossen und in einem verschlossenen Gefäß 2 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Dann brachte man durch Erwärmen die ausgeschiedenen roten Nadeln in Lösung, filtrierte und zog den schmierigen Rückstand mit 10 ccm siedendem Xylol aus. Die vereinigten Filtrate wurden mit 40 ccm Benzin (90–100°) versetzt und das ausgefallene Rohprodukt durch Lösen in wenig heißem Chloroform und Versetzen dieser Lösung mit dem gleichen Volumen siedendem Äthanol gereinigt. Rote Nadeln, Schmp. 237–238° (Lit. ?): 213°, Ausb. 0.75 g (66%).

$C_{16}H_8N_2$ (228.2) Ber. C 84.19 H 3.54 N 12.27 Gef. C 83.87 H 3.56 N 12.60

b) Aus 9.9-Dichlor-fluoren: 1.75 g 9.9-Dichlor-fluoren und 1.50 g *Malonitril* wurden 2 Stdn. auf 150° Badtemperatur erwärmt. Dann nahm man die erkaltete Schmelze mit wenig heißem Chloroform auf, filtrierte und versetzte das Filtrat mit dem gleichen Volumen heißem Äthanol. Rote Nadeln, Ausb. 1.14 g (67%), Mischprobe.

N-[α -Fluorenyliden- α -cyan-acetyl]-morpholin (XII): 1.68 g *II* wurden in 20 ccm Benzol suspendiert und mit 2 ccm *Cyanessigsäure-äthylester* versetzt. Man ließ etwa 8 Wochen in einem verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur stehen, brachte die Lösung i. Vak. zur Trockne und verrieb den Rückstand mit wenig Äthanol. Gelbe Nadeln aus n-Propanol, Schmp. 225–226°, Ausb. 1.31 g (83%).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ (316.3) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.86 Gef. C 75.81 H 5.18 N 8.83

9-Dibenzoylmethylen-fluoren (XIII): 2.35 g 9.9-Dichlor-fluoren und 3.36 g *Dibenzoylmethan* wurden verrieben und 6 Stdn. auf 150° Badtemperatur erwärmt. Die abgekühlte Schmelze verrieb man mit wenig Äthanol, filtrierte und kristallisierte aus Toluol/Benzin (90–100°) (1:1 Vol.) um. Derbe, gelbe Kristalle, Schmp. 217–218°, Ausb. 3.20 g (83%, bez. auf 9.9-Dichlor-fluoren).

$C_{28}H_{18}O_2$ (386.4) Ber. C 87.02 H 4.69 Gef. C 87.18 H 4.80

Umsetzungen von 9-Brom-fluoren mit sekundären Aminen

24.5 g 9-Brom-fluoren wurden bei Raumtemperatur in 50 ccm absol. Benzol gelöst und die Lösung mit 0.4 bis 0.5 Mol des sekundären Amins versetzt. Heftige Wärmeentwicklung und Abscheidung des Aminhydrobromids! Dann schüttelte man das Reaktionsgemisch mit Wasser aus, trocknete die Benzolphase und brachte i. Vak. zur Tröckne. Der feste Rückstand wurde aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Ausb. 80 bis 90%.

N-Fluorenyl-(9)-piperidin: Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 98–99° (Lit. 9): 99°).

$C_{18}H_{19}N$ (249.3) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.62 Gef. C 86.91 H 7.65 N 5.34

Die farblose Lösung der Substanz in Dimethylformamid gibt auf Zusatz von Kalilauge eine rotorange Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet.

N-Fluorenyl-(9)-morpholin: Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 150–151° (Lit.⁹): 150°).

$C_{17}H_{17}NO$ (251.3) Ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57 Gef. C 81.57 H 6.90 N 5.56

Farbreaktion, wie beim Piperidin-Derivat beschrieben.

N-Fluorenyl-(9)-N-methyl-anilin: Farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 100–101°.

$C_{20}H_{17}N$ (271.3) Ber. C 88.52 H 6.32 N 5.16 Gef. C 88.70 H 6.34 N 5.19

Die farblose Lösung der Substanz in Dimethylformamid gibt auf Zusatz von Kalilauge eine rote Farbe, die beständiger als die der vorstehend beschriebenen Verbindungen ist.

9-Fluorenylidenamino-fluoren (XV): 1.79 g *Fluorenon-imid* und 1.81 g *9-Amino-fluoren* wurden im Mörser innig verrieben und i. Vak. auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 70° Badtemperatur entstand eine tiefgrüne Schmelze, die kristallin erstarrte. Man erwärmte 1 Stde. auf siedendem Wasserbad und kristallisierte dann aus wenig Toluol um. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 174–175°, tiefgrüne Schmelze, die sich bei 180° zersetzt (Lit.¹²): Schmp. 179–182°, Zers.), Ausb. 2.43 g (71%).

$C_{26}H_{17}N$ (343.4) Ber. C 90.93 H 4.99 N 4.08 Gef. C 91.38 H 5.29 N 4.18

Die schwach gelben Lösungen der Verbindung in Acetanhydrid oder Diäthylenglykoldiäthyläther färben sich beim Erwärmen olivgrün. Die Intensität der Farbe nimmt beim Abkühlen ab.