Studien in der Fluorensreihe;

von *Julius Schmidt*, *Friedrich Retzlaff* und *August Haid*.[Dritte Abhandlung.]¹⁾

[Mitteilung aus dem Laboratorium für reine und pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart.

(Eingelaufen am 21. April 1912.)

1. Da die Sulfosäuren des Fluorens bisher kaum untersucht worden sind, haben wir die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Fluoren studiert.²⁾ Wir konnten drei verschiedene Disulfosäuren, die als α -, β -, γ -Disulfosäure unterschieden wurden, in Gestalt ihrer Kaliumsalze isolieren und wandten uns zunächst der α -Verbindung zu. Sie erwies sich als 2,7-*Fluorendisulfosäure* (Formel II S. 213). Ihre Darstellung erfolgte durch Erwärmen von Fluoren mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Trennung des entstehenden Isomeren gemisches auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Kaliumsalze. Beim Verschmelzen dieser Sulfosäure mit Kaliumhydroxyd unter bestimmten Bedingungen werden nicht nur die beiden Sulfogruppen gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern es entstehen durch Aufnahme von Sauerstoff noch zwei weitere Hydroxylgruppen, und man gelangt zu einem *Tetraoxyfluoren*, für das sich die Stellung 2,7,9,9 der Hydroxylgruppen ergeben hat. Es ist nicht überraschend, daß bei dieser merkwürdigen Entstehung des Tetraoxyfluorens aus der Disulfosäure die Ausbeute außerordentlich abhängig ist von den Versuchs-

¹⁾ Die vorhergehenden Abhandlungen finden sich diese Annalen **370**, 1 (1909); **387**, 147 (1912).

²⁾ Die Sulfurierung des Fluorens ist unabhängig von der nachstehenden Arbeit auch von Hrn. Kniepen und mir studiert worden. Über die Resultate soll demnächst hier berichtet werden.

J. Thiele.

bedingungen. Im allergünstigsten Fall werden aus 10 g der Sulfosäure 1,7 g Oxyfluoren erhalten; d. h. im Maximum 30 Proz. der Theorie.

Um den Konstitutionsbeweis für das Tetraoxyfluoren zu erbringen, unterwarfen wir es zunächst der Oxydation mit Chromsäure. Wenn, wie zunächst vermutet wurde, die vier Hydroxyle in den beiden Benzolkernen des Fluorens saßen, mußte diese Oxydation ein Tetraoxyfluorennon ergeben. Das war jedoch nicht der Fall. Es entstanden vielmehr nur harzige Produkte, und so legte schon das Ergebnis dieser Oxydation die Vermutung nahe, daß im Tetraoxyfluoren das Methylen des Fluorens nicht mehr enthalten sei; daß also die vier Hydroxyle nicht in die beiden Benzolkerne, sondern auch zum Teil in die CH_2 -Gruppe eingetreten sein mußten.

Diese Vermutung wurde gestützt, als wir das Verhalten des Tetraoxyfluorens gegen Phosphorpentachlorid studierten. Es entstehen hierbei verschiedene Reaktionsprodukte, je nachdem man die Reaktion im offenen Gefäß oder im geschlossenen Rohr unter Druck ausführt. Beim Erhitzen des farblosen Tetraoxyfluorens $\text{C}_{13}\text{H}_6(\text{OH})_4$ mit Phosphorpentachlorid im offenen Gefäß auf 280° entsteht eine intensiv gelb gefärbte, bei 165° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$; d. h. es hat bei dieser Reaktion der Austausch zweier Hydroxyle gegen 2 At. Chlor und der Übergang eines Hydrochinons in ein Chinon stattgefunden. Das ist aber nur dann wahrscheinlich, wenn die beiden Hydroxyle, welche zur Bildung der Chinongruppe führten, die Stellung 2 und 7 im Fluorenkern einnehmen. Berücksichtigt man weiter das Ergebnis der Oxydation und die Tatsache, daß von den vier Hydroxylen zwei bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid besonders leicht durch Chlor austauschbar sind, so ergibt sich, daß diese beiden Hydroxyle in der Methylengruppe des Fluorens haften, daß also die Verbindung von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ 9,9-Dichlor-2.7-fluorenychinon von der Formel IV S. 213 ist, das Tetraoxy-

fluoren also die Stellungen 2,7,9,9 der Hydroxyle aufweist (Formel III S. 213).

Wenn schon die eben gezogenen Schlüsse sich zum Strukturbeweis für das Tetraoxyfluoren verdichteten, so ergab sich ein solcher vollkommen einwandfrei, als wir sein Verhalten beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr studierten. Wenn man das Tetraoxyfluoren mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 220° erhitzt, so geht es unter Austausch der vier Hydroxyle gegen vier Chloratome in 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren (V) über. Daß diese Verbindung tatsächlich zwei Chloratome in der CH₂-Gruppe des Fluorens enthält, konnte auf doppelte Weise bewiesen werden.

Erstens lassen sich diese beiden Chloratome beim Erhitzen mit Kupferpulver herausnehmen, wobei eine Verbindung entsteht, die sich durch ihre Farbe als *Tetrachlor-bis-di-phenylenäthen* (VI) charakterisiert.

Zweitens entsteht das gleiche Tetrachlorfluoren, wie vor kurzem berichtet wurde¹⁾, auch beim Erhitzen von 2,7-Dinitrofluorenon (VII) mit Phosphorpentachlorid.

Die gesamten eben geschilderten Reaktionen, die den Konstitutionsbeweis für die α -Fluorendisulfosäure und das Tetraoxyfluorenon bedeuten, lassen sich also in das nebenstehendes Schema zusammenfassen.

2. Da das 2,7,9,9-Tetraoxyfluoren nach der eben geschilderten Methode recht schwer zugänglich ist, lag der Wunsch nahe, es auf einem anderen Wege zu erhalten.

Eine Verbindung, welche hierfür als passendes Aus-

¹⁾ J. Schmidt u. H. Wagner, diese Annalen **387**, 159 (1912). Ergänzend sei zu dieser Abhandlung bemerkt, daß auch konz. Salzsäure bei 200–300° in aromatischen Nitrokörpern die Nitrogruppe durch Chlor zu ersetzen vermag, wie aus Versuchen von Lobry de Bruyn und van Leent [Ber. d. d. chem. Ges. **29**, Ref. 594 (1896)] hervorgeht. Auf diese Versuche machte mich Hr. Prof. R. Wegscheider freundlichst aufmerksam, der vor längerer Zeit den Austausch von Brom gegen Chlor in aromatischen Verbindungen studierte. (Man vgl. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Kl. **106**, Abth. IIb.) J. S.

gangsmaterial erschien, ist das schon seit längerer Zeit bekannte 2,7-Dinitrofluorenon. Wir untersuchten, ob man von ihm aus über die Amino- und Diazoverbindung zum Tetraoxyfluoren gelangen könne. Das war nicht möglich.

Aber die diesbezüglichen Versuche lieferten doch manche bemerkenswerte Resultate. Die Reduktion des 2,7-Dinitrofluorenon's mit Zinn und Salzsäure ergab das Chlorhydrat einer Base, aus der durch Behandeln mit Natriumbicarbonat bei Gegenwart von Luft das 2,7-Diamino-

fluorenon (VIII) entsteht. Diese Verbindung ist zunächst

durch ihre physikalischen Eigenschaften interessant. Sie krystallisiert aus Alkohol in blauvioletten Nadeln vom Schmelzp. 290° und löst sich in den organischen Lösungsmitteln mit intensiv rotvioletter Farbe, so daß diese Lösungen wie gesättigte Kaliumpermanganatlösung aussehen. Der Eintritt der zwei Aminogruppen in das Molekül des Fluorenons bewirkt also kräftige Farbvertiefung. Das Chlorhydrat des 2,7-Diaminofluorenons ist sandgelb. Die Ketongruppe wiesen wir in der Base durch Bereitung des *Phenylhydrazons*, *Oxims* und *Para-nitrophenylhydrazons* nach. Die auf diese Weise erhaltenen drei Derivate sind heller gefärbt wie das Diaminofluorenon, so daß sich hier in Übereinstimmung mit früheren Befunden zeigt, daß bei Übergang der Gruppe C:O in die Gruppe C:NR Farbaufhellung eintritt.

Beim Diazotieren verhält sich das 2,7-Diaminofluorenon ähnlich wie das 2-Aminofluorenon¹⁾ und wie die Aminoderivate des Phenanthrenchinons. Es wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure Suspension oder Lösung nur zum Teil in das Diazoniumsalz übergeführt, während ein verhältnismäßig großer Teil in unlösliche Oxydations- und Kondensationsprodukte übergeht. Die goldgelbe Diazoniumsalzlösung liefert beim Verkochen das bisher unbekannt gewesene 2,7-Dioxyfluorenon, das nach dem Auskochen mit Alkohol ein schokoladefarbenes Pulver bildet.

3. Zu der Zeit, als wir die Konstitution des 2,7,9,9-Tetraoxyfluorens noch nicht kannten und die Annahme machten, daß die vier Hydroxyle an den beiden Benzolkernen des Fluorenringes haften, versuchten wir durch energische Nitrierung von Fluorenon zu einem Tetra-

¹⁾ Man vgl. O. Diels, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1764 (1901).

nitrofluorenon zu gelangen, um von diesem aus ein Tetraoxyfluorenon darzustellen und es mit dem aus Tetraoxyfluoren zu erhaltenden Keton zu vergleichen. Diese Absicht brauchte schließlich, nachdem die Konstitution des Tetraoxyfluorens aufgeklärt war, zwar nicht realisiert zu werden; sie erwies sich aber insofern als nützlich, als wir zu einem bisher unbekannten *Tetranitrofluorenon* gelangten.

Wenn man nämlich Fluorenon mit einer Mischung von gleichen Volumteilen roter rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. $s = 1,525$ und konz. Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückflußkühler kocht, so erhält man fast reines Tetranitrofluorenon, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig große briefkuvertartige Krystalle bildet, die 1 Mol. Krystalleisessig enthalten, und bei 248° schmilzt. Wir konnten nachweisen, daß in der Verbindung das *2,3,6,7-Tetranitrofluorenon* (X) vorliegt.

Vor einigen Jahren haben nämlich J. Schmidt und K. Bauer aus dem Fluorenon das *2,6,7-Trinitrofluorenon* (IX) dargestellt¹⁾ unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie sie uns nunmehr zum Tetranitrofluorenon führten. Sie erhitzen Fluorenon mit einer Mischung von zwei Volumteilen roter rauchender Salpetersäure und einem Volumteil konz. Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler, während wir eine Mischung von *gleichen* Volumteilen der konz. Säuren benutzten und 8 Stunden kochten. Es war zu vermuten, daß bei der Entstehung des Tetranitrofluorenon's das *2,6,7-Trinitrofluorenon* als Zwischenprodukt auftrete. Diese Vermutung ist zutreffend. Denn als wir das Trinitrofluorenon mit einer Mischung von gleichen Volumteilen roter rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure kochten, erhielten wir das gleiche Tetranitrofluorenon wie aus Fluorenon. Daraus folgt ohne weiteres für drei Nitrogruppen im Tetranitrofluorenon die Stellung 2,6,7. Für die vierte ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß sie symme-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3760 (1905).

trisch gelagert ist zur Stelle 6, also an Stelle 3 haftet. Somit liegt in der Verbindung 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon vor, dessen Entstehung durch das Schema zu deuten ist:

Von den Eigenschaften des Tetranitrofluorenon's heben wir seine Farbe hervor. Es ist nämlich viel heller gefärbt als das Fluorenon. In fein verteiltem Zustand, d. h. wenn man es aus der Lösung in Salpeterschwefelsäure mit viel Wasser ausfällt, erscheint es fast weiß. In krystallisierter Form ist es hellgelb, aber immer noch viel heller als das leuchtend gelbe Fluorenon, und auch noch heller als das schwefelgelbe 2,7-Dinitrofluorenon. Auch ist zu erwähnen, daß hier Ersatz der Gruppe C:O durch die Gruppe C:NR keineswegs Aufhellung der Körperfarbe bedingt, sondern vielmehr eine tiefere Farbnuance hervorruft. Es ist nämlich das 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon gelbweiß, das Oxim bernsteingelb, das Semicarbazon ockergelb.

Zu den gleichen Resultaten in Hinsicht auf Körperfarbe und Konstitution kamen schon J. Schmidt und H. Stützel gelegentlich der Darstellung des 1,8-Dinitrofluorenon's und seiner Ketonderivate.¹⁾ Wir lassen vorerst die Frage offen, ob in diesen Verbindungen wirklich Oxime, Semicarbazone usw. vorliegen oder Desmotrop-Isomere derselben.

Bei der Reduktion des Tetranitrofluorenon's mit Zinn und Salzsäure erhält man das Chlorhydrat einer Tetra-

¹⁾ Diese Annalen 370, 1 (1909).

aminoverbindung, aus der sich beim Übersättigen mit Natriumbicarbonat die freie Base zunächst als blauer Niederschlag abscheidet, der unter Einwirkung des Luft-sauerstoffs rasch grün wird und schließlich verharzt.

Experimentelles.

Sulfurierung des Fluorens.

100 g Fluoren werden mit 400 g konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbad erwärmt bis sich eine Probe des alsbald erstarrenden Reaktionsgemisches in Wasser klar löst. Man nimmt nun in Wasser auf und verdünnt die Lösung bis zu einem Gesamtvolumen von 15 Liter.

Die überschüssige Schwefelsäure wird mittelst Bariumhydroxyd entfernt und gleichzeitig werden die Sulfosäuren als Bariumsalze gefällt. Hierzu sind 1100 g krystallisiertes Bariumhydroxyd notwendig. Ein kleiner Überschuß desselben zeigt sich durch alkalische Reaktion an und wird aus dem Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt.

Der Niederschlag (I) besteht aus einem Gemisch von Bariumsulfat und dem schwer löslichen Salz der 2,7-Fluorendisulfosäure; er wird durch Abhebern und Filtrieren der Flüssigkeit von der Lösung getrennt.

In dem Filtrat befinden sich nach der Entfernung von überschüssigem Bariumhydroxyd die β - und γ -Sulfosäuren in Gestalt ihrer Bariumsalze, sowie noch etwa 15 g 2,7-fluorendisulfosaures Barium (Ia). Zur Trennung dieses Gemisches dampft man das etwa 20 Liter betragende Filtrat auf 4 Liter ein, wobei das Salz der 2,7-Fluorendisulfosäure (α -Salz) schon in der Hitze ausfällt und abfiltriert wird.

Das Filtrat dampft man nun zur Trockne und nimmt mit 2 Liter heißem Wasser auf. Was ungelöst bleibt, ist noch Salz der 2,7-Fluorendisulfosäure und wird abfiltriert.

Aus der nun vorliegenden Lösung scheidet sich nach nochmaligem Einengen auf 1 Liter beim Erkalten ein Teil vom Bariumsalz der β -Fluorendisulfosäure ab und wird

durch Filtration entfernt (II). Wird das Filtrat auf etwa 50 ccm eingeengt, so gelangt das γ -Salz zur Abscheidung (III). In der Mutterlauge befindet sich ein Salzgemisch, das nicht näher untersucht wurde. Das Gewicht der so isolierten Salze beträgt, wenn man den Niederschlag I unberücksichtigt läßt, 79 g (15 g α -Salz, 60 g β -Salz, 4 g γ -Salz).

Aus dem Niederschlag I, der also aus einem Gemisch von Bariumsulfat und dem Bariumsalz der 2,7-Fluorendisulfosäure besteht, kann letzteres wegen seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit in Wasser nicht oder doch nur durch Auskochen mit mehreren 100 Liter Wasser isoliert werden. Selbst wenn man letztere Operation vornehmen würde, wäre die Trennung des Bariumsalzes vom Bariumsulfat immer noch eine recht unvollständige. Aus diesem Grunde haben wir es vorgezogen, in dem Gemisch das in Wasser schwer lösliche Bariumsalz in leicht lösliches Kaliumsalz umzuwandeln. Die hierfür notwendige Menge Kaliumsulfat ergibt sich aus folgender Überlegung: Da bei der hier beschriebenen Methode der Sulfurierung nur Disulfosäuren entstehen, müssen 100 g Fluoren 277,7 g Bariumsalze von Fluorendisulfosäuren liefern. Da nun das Gewicht von den Bariumsalzen von (Ia + II + III) zu $15 + 60 + 4 = 79$ g ermittelt wurde, so ergibt sich die Menge des dem Bariumsulfat in Niederschlag I beigemengten Bariumsalzes zu $278 - 79 = 199$ g. Zur Umsetzung desselben mit Kaliumsulfat sind 75,1 g Kaliumsulfat erforderlich.

Diese Berechnung dient als Grundlage für die Menge des zur Anwendung kommenden Kaliumsulfats. Es ist erklärlich, daß die für die quantitative Umsetzung des Bariumsalzes erforderliche Menge Kaliumsulfat mit dieser berechneten Menge nicht ganz übereinstimmt. Man verfährt also folgendermaßen:

80 g Kaliumsulfat werden zu 800 ccm in heißem Wasser gelöst. Der Niederschlag I wird in 6 Liter heißem Wasser suspendiert. In die auf dem Wasserbade

erwärmte Suspension trägt man auf einmal 700 ccm der Kaliumsulfatlösung ein. Das weitere Hinzufügen der Lösung geschieht allmählich, indem man jeweils 5 ccm zugibt, dann eine Probe zieht, dieselbe vom Bariumsulfat abfiltriert und prüft, ob sie bereits überschüssiges Kaliumsulfat enthält. Man fährt mit dem Zusatz von Kaliumsulfatlösung fort, bis gerade eine positive Reaktion erhalten wird. Nach dem Absitzen des Bariumsulfats trennt man durch Filtration Flüssigkeit und Niederschlag und dampft das Filtrat zur Trockne. Es bleiben 175 g Kaliumsalz der 2,7-Fluorendisulfosäure zurück, während auf Grund obiger Rechnung 173 g zu erwarten sind.

Man erhält also insgesamt bei diesem Verfahren:

175 g	Kaliumsalz	der 2,7-Fluorendisulfosäure	(I).
15 g	Bariumsalz	„ 2,7- „	(Ia).
20 g	„	„ β - „	(II)
40 g	„	„ γ - „	(III).
4 g	gemischte	Bariumsalze.	(IV).

Bariumsalz der 2,7-Fluorendisulfosäure.

Es ist, wie aus der vorstehenden Beschreibung ohne weiteres hervorgeht, in Wasser sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde es mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugegeben wurden (um eventuell Spuren von Bariumcarbonat zu entfernen) ausgekocht. Man erhält es in weißen Blättchen

1,0955 g gaben 0,5560 Bariumsulfat.

	Ber. für $C_{13}H_8(SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	29,77	29,84

Bariumsalz der β -Fluorendisulfosäure.

Es löst sich, wie vorstehend erwähnt wurde, in Wasser ziemlich schwer. Zur Reinigung wurden 12 g aus etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser umkrystallisiert. Aus der heißen Lösung setzt sich beim Erkalten das Bariumsalz in schwach gelben Prismen ab.

1,0090 g gaben 0,4999 $BaSO_4$.

	Ber für $C_{13}H_8(SO_3)_2Ba$	Gef.
Ba	29,77	29,17

Bariumsalz der γ -Fluorendisulfosäure.

Es löst sich in Wasser außerordentlich leicht. Zur Reinigung wurden 30 g aus 50 ccm Wasser umkrystallisiert. Man erhält so das Bariumsalz in gelben, farnkrautähnlichen Gebilden.

1,0070 g gaben 0,4966 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$.	Gef.
Ba	29,77	29,03

Kaliumsalz der 2,7-Fluorendisulfosäure.

Man erhält es in der oben beschriebenen Weise durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Kaliumsulfat. Zur Reinigung wurde es aus Wasser umkrystallisiert. Es scheidet sich aus der heißen Lösung im weißen Prismen ab.

1,1929 g gaben 0,5085 Kaliumsulfat.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8(\text{SO}_3\text{K})_2$	Gef.
K	19,45	19,15

2,7,9,9-Tetraoxyfluoren aus 2,7-Disulfosäure durch die Kalischmelze (Formel III S. 213).

Diese Kalischmelze ist eine außerordentlich difficile Reaktion und an ganz bestimmte Temperaturgrenzen gebunden. Es war deshalb notwendig eine große Anzahl von Versuchen auszuführen, von denen einige in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	Kaliumsalz der α -Fluoren- disulfosäure	Ätzkali	Kalium- chlorat	Dauer des Schmelzens	Temperatur	Wasser	Erhaltenes Tetraoxy- fluoren
1	10 g	20 g	4 g	15'	250°	3 g	0 g
2	10	20	2	15'	250	2	0
3	10	20	2	120'	260	2	0
4	10	30	1	120'	260	2	0
5	10	30	0	20'	320	2	1,5
6	10	30	4	—	300	2	Die Schmelzmasse ver- brannte zufolge explo- sionsartiger Reaktion.
7	10	30	0	20'	320	2	1,7

Aus diesen Versuchen ergab sich schließlich folgende Vorschrift für die Gewinnung des Tetraoxyfluorens. In einem im Zinnbad erhitzten Nickeltiegel werden 30 g reines pulverisiertes Ätzkali unter Zusatz von 2 g Wasser geschmolzen. Sobald das Bad die Temperatur 290° erreicht hat, trägt man in die Schmelze unter ständigem Umrühren 10 g 2,7-fluorendisulfosaures Kalium ein. Durch das lebhafte Umrühren wird einerseits erreicht, daß keine lokale Überhitzung eintritt; andererseits, daß die Schmelze genügend mit Luftsauerstoff in Berührung kommt. Bei der Alizarinschmelze wird der Sauerstoff bekanntlich durch Hinzufügen von Kaliumchlorat oder anderen Oxydationsmitteln erzeugt; doch ist das im vorliegenden Fall nicht ratsam, da sich sonst leicht explosionsartige Reaktionen abspielen. Nach dem Eintragen des Kaliumsalzes läßt man die Temperatur des Zinnbades allmählich bis 330° ansteigen, was in der Schmelze selbst gemessen einer Temperatur von $320\text{--}325^{\circ}$ entspricht. Die Schmelze ist anfangs dünnflüssig und hellrot, und wird zum Schluß ganz dunkel und strengflüssig. Die eigentliche Umsetzung zeigt sich dadurch an, daß gelblich gefärbte Dämpfe entweichen. Diese Erscheinung tritt bei der angewandten Menge etwa 10–15 Minuten nach Beginn des Eintragens des Kaliumsalzes ein. Man erhitzt alsdann noch weitere 5 Minuten, bis die Entwicklung der Dämpfe nachgelassen hat und die Schmelze strengflüssig geworden ist. Sie wird nach dem Erkalten mit 70 ccm Wasser aufgenommen und sogleich mit 60 g konz. Salzsäure versetzt; die Flüssigkeit wird am besten wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der alles Tetraoxyfluoren aufnimmt. Der über Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt wird alsdann so weit abdestilliert, bis in der Siedehitze die ersten Krystalle von Tetraoxyfluoren ausfallen. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Tetraoxyfluoren abfiltriert und mit Äther gewaschen. Es ist fast weiß und schmilzt bei 278° . Aus dem ätherischen Filtrat können durch Eindampfen noch geringe Mengen des weniger reinen Produktes erhalten werden.

0,2870 g gaben 0,7082 CO₂ und 0,1210 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₆ (OH) ₄	Gef.
C	67,79	67,30
H	4,36	4,71

Tetrabenzoat des Tetraoxyfluorens, C₁₃H₆(OCOC₆H₅)₄.

Die Lösung von 1 g Tetraoxyfluoren in 5 prozentiger Natronlauge wird mit einem Überschuß von Benzoylchlorid (5 g) so lange geschüttelt, bis der Geruch desselben verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die Benzoylverbindung in weißen Flocken ab, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und schließlich aus Benzol umkrystallisiert werden. Weiße mikroskopische Kryställchen vom Schmelzpt. 260°, schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, leichter in Benzol und Toluol.

0,1364 g gaben 0,3807 CO₂ und 0,0495 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₆ O ₄ (OCC ₆ H ₅) ₄	Gef.
C	76,14	76,12
H	4,06	4,08

Überführung des 2,7,9,9-Tetraoxyfluorens in 9,9-Dichlor-2,7-fluorenochinon (Formel IV S. 213).

Bei der Chlorierung des Tetraoxyfluorens mit Phosphorpentachlorid ist es sehr schwierig, günstige Reaktionsbedingungen zu schaffen. Lösungen des Tetraoxyfluorens in Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, werden beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler wegen des niederen Siedepunkts letzterer nicht angegriffen. Da nun der Schmelzpunkt der Oxyverbindung sehr hoch liegt, ist es keineswegs günstig, das Phosphorpentachlorid auf das geschmolzene Tetraoxyfluoren zur Einwirkung zu bringen. Denn abgesehen davon, daß bei der hohen Temperatur die Einwirkungsdauer des leicht flüchtigen Phosphorpentachlorids sehr kurz ist, tritt bei diesen hohen Temperaturen nebenher stets Verkohlungen und Zersetzung des Reaktionsproduktes ein. Schließlich erwies es sich noch am einfachsten folgendermaßen zu verfahren: Je 0,5 g Tetraoxyfluoren

werden mit je 5 g Phosphorpentachlorid in einem trocknen Erlenmeyerkölbchen in ein 250° heißes Zinnbad getaucht. Sogleich tritt Reaktion ein und Phosphorchloride sublimieren und destillieren an die kälteren Teile des Gefäßes. Nach kurzer Zeit setzt sich an den Wänden des Gefäßes das Reaktionsprodukt in Gestalt leuchtend gelber Schüppchen ab. Nunmehr nimmt man das Kölbchen aus dem Bad und zersetzt die überschüssigen Phosphorchloride durch Zufügen von Wasser. Das gelbe Reaktionsprodukt wird abfiltriert und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält es so in intensiv gelben mikroskopischen Nadelchen vom Schmelzpt. 165°, die noch tiefer gefärbt sind als das Fluorenon.

0,1273 g gaben 0,2737 CO₂ und 0,0273 H₂O.

0,2985 g gaben 0,3263 AgCl.

	Ber. für C ₁₃ H ₆ O ₂ Cl ₂	Gef.
C	58,86	58,64
H	2,26	2,40
Cl	26,80	27,04

Das Chinon löst sich leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Chloroform und ist völlig unlöslich in Alkalien, ein sicherer Beweis dafür, daß es keine Hydroxylgruppen mehr enthält.

2,7, 9,9-Tetrachlorfluoren aus 2,7,9,9-Tetraoxyfluoren
(Formel V S. 213).

Wir änderten die eben geschilderten Versuchsbedingungen der Chlorierung dahin ab, daß wir das Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr zur Einwirkung auf das Oxyfluoren brachten und mit der Temperatur 60° unter dem Schmelzpunkt des letzteren blieben. Nach 8 stündigem Erhitzen (Maximum 220°) und Zersetzen der überschüssigen Chloride mit Wasser erhielten wir so ein Chlorierungsprodukt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 215° bildet.

0,2518 g gaben 0,4710 CO₂ und 0,0452 H₂O.

0,2360 g „ 0,4470 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_6Cl_4$	Gef.
C	51,31	51,01
H	1,97	2,00
Cl	46,71	46,85

Das Produkt zeigt in allen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit dem von J. Schmidt und H. Wagner¹⁾ aus 2,7-Dinitrofluorenon erhaltenen 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren und ließ sich nach der dort gegebenen Vorschrift in das

2,7, 2',7'-Tetrachlor-bis-diphenyl-äthen (Formel VI S. 213) überführen.

Darstellung des 2,7-Dinitrofluorenon.

Die Verbindung entsteht, wie schon G. Schultz²⁾ gefunden hat, wenn man Fluorenon mit rauchender Salpetersäure erhitzt. Wir verfahren folgendermaßen.

5 g Fluorenon werden mit 150 ccm *roter*, an Stickoxyden reicher rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. $s = 1,525$ 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Von Stickoxyden freie Säure vom spez. Gew. 1,5 gibt zur Hauptsache Trinitrofluorenon und eine schlechte Ausbeute an Dinitrofluorenon. — Die Lösung, die nach dem Kochen vorliegt, wird noch warm in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 220 und 250°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man daraus das 2,7-Dinitrofluorenon in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 290°. In den Eisessigmutterlaugen sind geringe Mengen des 2,6,7-Trinitrofluorenon enthalten.

Reduktion des 2,7-Dinitrofluorenon zum salzsauren 2,7-Diaminofluorenon.

5 g Dinitrofluorenon werden mit 70 ccm konz. Salzsäure zu einer feinen Paste verrieben und alsdann unter

¹⁾ Diese Annalen **387**, 161 (1912).

²⁾ G. Schultz, diese Annalen **203**, 104 (1880).

Erwärmen auf dem Wasserbad mit 10 g Zinn versetzt. Man erhält ein sandgelbes Reaktionsprodukt, das frei von Zinn ist und sich als das Chlorhydrat des Diaminofluorens erweist. Die Reduktion des Dinitrofluorens unterscheidet sich dadurch von derjenigen des Tri- und Tetranitrofluorens, die bei der Reduktion Zinndoppelsalze geben und bis zum entsprechenden Alkohol reduziert werden.

Das salzsaure Salz wird zur Reinigung in Wasser gelöst und aus der Lösung mit konz. Salzsäure gefällt. So läßt es sich von geringen Mengen nicht reduzierten Nitrofluorens und eventuellen Verunreinigungen leicht befreien.

Die Verbindung löst sich leicht in heißem Wasser, nicht in Alkohol und schmilzt bei 360° noch nicht.

0,1638 g gaben 14,00 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{12}ON_2Cl_2$	Gef.
N	9,89	10,00

Phenylhydrazon des salzsauren 2,7-Diaminofluorens,

1 g salzsaures Diaminofluoren wird in alkoholischer Suspension mit 0,4 g Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Es tritt alsbald Reaktion ein, erkennbar an dem Farbumschlag und in Lösung gehen der Substanz. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen und sintert oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

0,1336 g gaben 18,00 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}N_4Cl_2$	Gef.
N	15,01	15,18

Beim Verreiben mit Natriumbicarbonat geht sie in das Phenylhydrazon der freien Base über.

2,7-Diaminofluoren (Formel VIII S. 214).

Schon G. Schultz¹⁾ erwähnt kurz, daß bei der Reduktion von Dinitrofluoren eine Base vom Schmelz-

¹⁾ G. Schultz, diese Annalen **203**, 104 (1880).

punkt 290° erhalten werde. Wir haben sie nunmehr näher untersucht. Um die Base aus dem salzsauren Salz zu gewinnen, versetzt man seine wäßrige Lösung mit Natriumbicarbonatlösung und erwärmt, wobei sich unter Farbumschlag von Rotbraun (der salzs. Lösung) über Blau-blau zu Dunkelviolet die freie Base abscheidet. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages, der schließlich schokoladebraun ist, krystallisiert man aus Alkohol um. So gereinigt, bildet die Base glänzende, dunkelvioletten Nadeln, die gegen 290° schmelzen. In Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst sich die Base mit intensiver rotvioletter Färbung; die Lösungen haben das Aussehen wie wäßrige Lösungen von Kaliumpermanganat.

0,1245 g gaben 0,3383 CO_2 und 0,0557 H_2O .

0,1859 g „ 21,20 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_2$	Gef.
C	74,29	74,11
H	4,76	5,00
N	13,33	13,22

Pikrat des 2,7-Diaminofluorenon. Diese Verbindung erhält man durch Zusatz von konzentrierter wäßriger Pikrinsäurelösung zum Diaminofluorenon. Es fällt bei gewöhnlicher Temperatur ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen braune Farbe annimmt und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bronzefarben ist. Schmelzpunkt unter Zersetzung 230° .

0,1323 g gaben 19,80 ccm Stickgas bei 24° und 735 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_{15}\text{N}_8$	Gef.
N	16,77	16,64

Vor allem war es uns darum zu tun, die Base als Ketonderivat zu charakterisieren.

Wir stellten zunächst das *Phenylhydrazon der Base* dar. 0,8 g Diaminofluorenon werden in alkoholischer Suspension mit 0,4 g Phenylhydrazin, gelöst in verdünnter Essigsäure, am Rückflußkühler gekocht. Es tritt alsbald Reaktion und Aufhellung der Farbe ein.

Das *Phenylhydrazon* krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln und schmilzt, wiederholt umkrystallisiert, bei 230° unter Zersetzung.

0,1540 g gaben 25,20 ccm Stickgas bei 22° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_4$	Gef.
N	18,66	18,54

Das *Oxim des 2,7-Diaminofluorenon*s entsteht, wenn man 1 g der Base in Alkohol suspendiert, mit 0,35 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und am Rückflußkühler kocht. Es scheiden sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches grüngelbe Krystalle aus, die auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern oberhalb 250° schwarz werden und sintern.

Die Verbindung erwies sich nach den analytischen Daten als das *Dichlorhydrat des 2,7-Diaminofluorenonoxims*.

0,1240 g gaben 0,2369 CO_2 und 0,0508 H_2O .

0,1672 g „ 21,00 ccm Stickgas bei 19° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}ON_3Cl_2$	Gef.
C	52,34	52,11
H	4,36	4,58
N	14,09	14,24

Das *Oxim der freien Base* gewinnt man durch Zerlegung des Chlorhydrates mit Natriumbicarbonat. Dabei tritt Farbwechsel ein von gelb zu rotbraun. Schmelzpunkt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 255° .

0,1262 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}ON_3$	Gef.
N	18,66	18,72

Ganz analog dem Phenylhydrazon kann das *p-Nitrophenylhydrazon* gewonnen werden. 1 g Diaminofluorenon wird in alkoholischer Suspension mit 0,7 g Paranitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in karmoisinroten Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 280° schmelzen.

0,1202 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_2N_5$	Gef.
N	20,29	20,52

Auch die Acetylierung der Aminogruppen bedingt Farbaufhellung des 2,7-Diaminofluorenon, so daß man bei teilweiser Acetylierung eine rote Verbindung, bei vollständiger Acetylierung schließlich das hellgelbe Tetraacetyl-diaminofluorenon erhält.

Fügt man Essigsäureanhydrid zu der Suspension des Diaminofluorenon in Eisessig und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheidet sich alsbald eine rote flockige Substanz ab, die nach 5 maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzp. 335° zeigt, bei der Analyse aber Werte gibt, die zwischen denen eines Tri- und Tetraacetyl-derivates der Base liegen. Um die freie Base vollständig zu acetylieren, führten wir die gleiche Reaktion bei höherer Temperatur durch Erhitzen über freier Flamme am Rückflußkühler aus. Das Reaktionsprodukt geht hierbei ganz in Lösung; nach Abdestillieren der Hälfte von der Flüssigkeitsmenge scheidet sich die in gelben Nadeln krystallisierende Tetraacetylverbindung aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° schmilzt.

0,1230 g gaben 0,2995 CO_2 und 0,0548 H_2O .

0,1700 g „ 11,40 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{31}H_{18}O_5N_2$	Gef.
C	66,66	66,41
H	4,76	4,98
N	7,41	7,66

*Diazotierung des 2,7-Diaminofluorenon und Umwandlung
in 2,7-Dioxyfluorenon.*

Bei der Ausführung dieser Reaktion ist es notwendig mit möglichst reinem Material zu arbeiten; auch ist es zweckmäßig, von der freien Base auszugehen und folgende Vorschrift genau einzuhalten.

2 g Diaminofluorenon werden mit 50 ccm Wasser sorgfältig verrieben und unter Zusatz von 7 g konz. Salzsäure in das salzsaure Salz der Base übergeführt. Dasselbe wird in Wasser gelöst und alsdann unter Umschütteln mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Es tritt alsbald Reaktion ein. Ist alles Natriumnitrit zugegeben, so filtriert man von den ausgeschiedenen dunkel gefärbten Nebenprodukten ab. Die Lösung des so erhaltenen Diazoniumsalzes ist gelbrot; unter Zusatz von 300 ccm Wasser wird sie zum Sieden erhitzt. Allmählich trübt sich die Flüssigkeit und es findet lebhaft Stickstoffentwicklung statt. Ist die Reaktion beendet, so läßt man erkalten. Die Oxyverbindung scheidet sich in sehr feinen roten Nadelchen ab, die nach dem Trocknen braun sind. Die Verbindung zeigt wenig angenehme Eigenschaften. Sie hat keinen Schmelzpunkt. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird sie nur von Aceton in größerer Menge aufgenommen, kann aber aus der Lösung nicht krystallisiert erhalten werden. In Natronlauge löst sich das 2,7-Dioxyfluorenon mit tiefbrauner Farbe und wird auf Zusatz von Schwefelsäure wieder gefällt. Aber auch dieses Verhalten kann nicht zur Reinigung dienen.

Wir haben uns deshalb darauf beschränkt, die Substanz durch Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler zu reinigen und sie alsdann zur Analyse gebracht.

0,1278 g gaben 0,3460 CO₂ und 0,0410 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₈ O ₃	Gef.
C	73,58	73,84
H	3,77	3,59

Über das 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon (Formel X S. 216) und seine Abkömmlinge.

Darstellung des 2,3,6,7-Tetranitrofluorens.

5 g Fluorenon werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mit einer Mischung von je 60 ccm roter rauchender Salpetersäure vom spez. Gew.

1,525 und konz. Schwefelsäure 8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit unter stetem Umrühren langsam in Wasser und krystallisiert die getrocknete Fällung aus Eisessig um. Man erhält so ausschließlich das Tetranitrofluoren, ohne Beimengung von Trinitrofluoren, gewöhnlich in Platten von rhombischem Habitus, die beim Trocknen auf dem Wasserbade matt werden, ohne ihre Form zu verlieren. Ausbeute an reinem Tetranitrofluoren 5 g.

Das Tetranitrofluoren schmilzt bei 248° unter Entwicklung von Gasblasen. Es ist schwach gelb gefärbt, löst sich in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 1:25 und scheidet sich aus der heißen Lösung bei langsamem Abkühlen in großen, bernsteingelben, durchsichtigen Krystallen mit Krystalleisessig ab, der bei 120° ohne Änderung der Krystallform fortgeht.

0,6443 g Tertranitrofluoren gaben, auf 120° bis zur Konstanz erhitzt, 0,0937 g Essigsäure ab.

0,1461 g, lufttrocken, gaben 0,2289 CO_2 und 0,0275 H_2O .

0,1588 g, „ „ „ 19,2 ccm Stickgas bei 22° und 738 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_9\text{N}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		Gef.
CH_3COOH	14,29	14,54
C	42,85	42,73
H	1,90	2,10
N	13,33	13,58

Analyse der bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.

0,1406 g gaben 0,2246 CO_2 und 0,0156 H_2O .

0,1817 g „ 0,2156 CO_2 „ 0,0234 H_2O .

0,1982 g „ 27,60 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

0,1555 g „ 21,8 ccm „ „ $18,5^{\circ}$ „ 740 mm „

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_9\text{N}_4$		Gef.	
C	43,33	43,44	43,57
H	1,11	1,43	1,24
N	15,55	15,63	15,67

Die aus nicht zu konz. Eisessiglösung langsam ausgeschiedenen Krystalle von Tetranitrofluoren bilden dünne, polyedrische Platten von mehr oder weniger

rhombischem Habitus. Die Flächen, die nicht in der Tafelebene liegen, sind, wie Winkelmessungen unter dem Mikroskop ergaben, in sehr verschiedener Art vorhanden und scheinen sämtlich genau oder fast genau senkrecht zur Ebene der Tafelflächen zu stehen. Das Polarisationsinstrument zeigt senkrechte Auslöschung, wobei die eine Aufhellung meist den längsten Kanten des Krystalls parallel ist. Das Bild des Achsenkreuzes zeigt, daß die Krystalle zweiachsig sind. Die prismatischen Krystalle, die durch rasche Abkühlung der konz. Eisessiglösung erhalten werden, zeigen schiefe Auslöschung, müssen also einer anderen Modifikation angehören. Aus Alkohol scheidet sich das Tetranitrofluorenon in zierlichen Rosetten und Büscheln von Krystallnadeln aus, bei denen eine Auslöschungsrichtung in oder nahezu in der Richtung der Nadeln liegt.

Konstitutionsbeweis für das 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon.

Darstellung von 2,6,7-Trinitrofluorenon.

Wir stellten das 2,6,7-Trinitrofluorenon zunächst nach der Vorschrift von J. Schmidt und K. Bauer dar, fanden dann aber, daß man zu demselben auch gelangen kann, wenn man Fluorenon mit konz. Salpetersäure allein, also ohne Zusatz von konz. Schwefelsäure kocht, wie nachfolgender Versuch zeigt.

5 g Fluorenon wurden mit 150 ccm rauchender Salpetersäure gekocht. Wir betonen besonders, daß es sich hier um die konz., gelb gefärbte Salpetersäure vom spez. Gew. $s = 1,498$ handelt, die fast *keine freien* Stickoxyde enthält, also verschieden ist von der roten rauchenden Salpetersäure, welche ungefähr das gleiche spez. Gew. ($s = 1,525$) hat und von der im vorhergehenden wiederholt die Rede war. — Die gelbrote Lösung wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Trinitrofluorenon aus Eisessig umkrystallisiert. Es zeigt den gleichen Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften wie das nach den Angaben von J. Schmidt und K. Bauer erhaltene.

Überführung des 2,6,7-Trinitrofluorenon in 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon.

5 g Trinitrofluorenon wurden mit einem Gemisch von 60 ccm roter rauchender Salpetersäure und 60 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die gelbe Lösung wurde in Wasser gegossen, der entstandene hellgelbe Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Wir erhielten so das Tetranitrofluorenon vom Schmelzp. 248° und allen übrigen Eigenschaften wie sie das oben aus Fluorenon erhaltene Tetranitrofluorenon zeigte.

0,1906 g gaben 26,8 ccm Stickgas bei 34° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_4O_9N_4$	Gef.
N	15,55	15,67

Oxim des 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon.

0,6 g Tetranitrofluorenon werden in alkoholischer Suspension mit 0,25 g Hydroxylaminchlorhydrat in konz. wäßriger Lösung versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Sobald alles in Lösung gegangen ist, ist die Reaktion beendet. Das Oxim krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln und zersetzt sich bei 249°.

0,1800 g gaben 29,8 ccm Stickgas bei 22° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_5O_9N_5$	Gef.
N	18,66	18,73

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Oxim in das *Acetylderivat* über, welches gelblich weiße Krystalle vom Schmelzp. 223° bildet.

0,1648 g gaben 0,2629 CO₂ und 0,0172 H₂O.

0,2072 g „ 31,6 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_7O_{10}N_5$	Gef.
C	43,18	43,43
H	1,67	1,93
N	16,78	16,65

Semicarbazon des 2,3,6,7-Tetranitrofluorenon.

Es entsteht beim Kochen der Komponenten in alkoholischer Suspension, scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten in orangegelben Krystallen ab und schmilzt bei 271° unter Zersetzung.

0,1808 g gaben 38 ccm Stickgas bei 23° und 740 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_9\text{N}_7$	Gef.
N	23,50	23,60

p-Nitrophenylhydrazon des 2,6,7-Trinitrofluorenon.

Eine bemerkenswerte Verschiedenheit zwischen 2,3-6,7-Tetranitro- und 2,6,7-Trinitrofluorenon zeigt sich in ihrem Verhalten gegen p-Nitrophenylhydrazin. Während ersteres — wohl aus sterischen Gründen — damit ebenso wenig ein Hydrazon liefert wie mit Phenylhydrazin, setzt sich letzteres glatt zum p-Nitrophenylhydrazon um.

Molekulare Mengen von Trinitrofluorenon und p-Nitrophenylhydrazin wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Eisessig 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Aus der dunkelroten Lösung fiel beim Erkalten das p-Nitrophenylhydrazon aus. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und konnte deshalb durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden. Es zersetzt sich zwischen 170 und 185° . Diese Zersetzung erfolgt auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen im Verbrennungsröhr explosionsartig unter Feuererscheinung, so daß wir nach zahlreichen mißlungenen Verbrennungsversuchen uns mit einer Stickstoffbestimmung begnügen mußten.

0,1880 g gaben 32,0 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_6$	Gef.
N	18,67	18,88

Reduktion des Tetranitrofluorenon.

Wie bei den meisten Nitrofluorenonen wird auch hier bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben

den Nitrogruppen die Ketongruppe reduziert und man erhält so das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz des Tetraaminofluorenalkohols als rotgefärbte blätterige Masse. In die Suspension von 5 g Tetranitrofluorenon in 90 ccm rauchender Salzsäure werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 15 g Zinn eingetragen. Die braungelbe Masse wird erst rot und allmählich heller, bis zuletzt schon in der Wärme ein weißer Niederschlag entsteht, dessen Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur vollständig wird. Er besteht aus dem Zinn-doppelsalz des Tetraaminofluorenalkohols. Nach Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der entzinnnten Lösung auf dem Wasserbad hinterbleibt das Chlorhydrat des Tetraaminofluorenalkohols.

0,1981 g gaben 25,70 ccm Stickgas bei 24° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{18}ON_4Cl_4$	Gef.
N	14,43	14,30

Der Tetraaminofluorenalkohol übertrifft an Unbeständigkeit noch die Triaminoverbindung, und es ist uns deshalb trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht gelungen, denselben in reinem Zustand zu isolieren. So z. B. leiteten wir durch die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes Kohlensäure und ließen im Kohlensäurestrom gesättigte Natriumbicarbonatlösung zufließen, wobei die Base als blauer Niederschlag ausgefällt wird. Sie wird aber, selbst bei möglichster Vermeidung des Luftzutrittes, rasch mißfarben und verharzt.