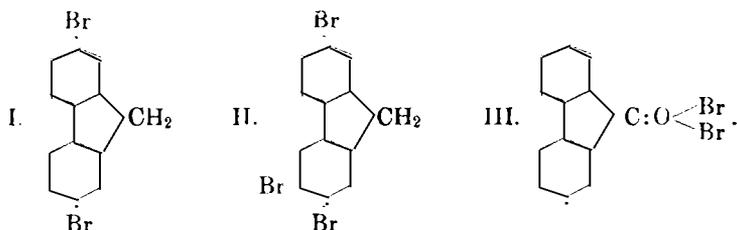


644. Julius Schmidt und Karl Bauer:
Ueber die Einwirkung von Brom auf Fluoren und Fluorenon.

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Durch Bromiren von Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes entsteht eine Verbindung, die schon vor längerer Zeit Fittig und Schmitz¹⁾ als β -Dibromfluoren beschrieben haben. Bei der Oxydation derselben erhält man das gleiche Dibromfluorenon wie aus 2.7-Dibromphenanthrenchinon²⁾. Damit ist erwiesen, dass im β -Dibromfluoren (I) und dem ihm entsprechenden β -Dibromfluorenon die Bromatome die Stellen 2 und 7 einnehmen.



Wird Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes bromirt, so erhält man ein Tribromfluoren vom Schmp. 200°. Für zwei der Bromatome konnte nachgewiesen werden, dass sie an den Stellen 2 und 7 haften, für das dritte Bromatom ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit die Stellung 6. Wir bezeichnen deshalb die Verbindung als 2.6(?) .7-Tribromfluoren (II).

Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf mit wenig Wasser vermischtes Fluorenon bei niedriger Temperatur liefert ein Dibromadditionsproduct. Unter Berücksichtigung der Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung wieder Brom abspaltet, ist sie wohl als Fluorenon-dibromid von der Formel III aufzufassen und bildet ein Analogon zu dem vor kurzem von J. Schmidt³⁾ und E. Junghans beschriebenen Phenanthrenchinondibromid.

Die Einwirkung von Brom (3 At.-Gew.) auf die wässrige Suspension des Fluorenon bei 100° im zugeschmolzenen Rohr liefert die gleiche Verbindung, wie sie aus 2-Bromphenanthrenchinon erhalten werden kann, also 2-Bromfluorenon.

Bei Einwirkung von Brom (5 At.-Gew.) auf die wässrige Suspension des Fluorenon bei 150—160° entsteht das zuerst von Holm darge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 193, 137.

²⁾ Man vergl. die vorletzte Abhandlung S. 000.

³⁾ Diese Berichte 37, 3556 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 16, 1081 [1883].

steht β -Dibromfluoren, das nunmehr zufolge seiner Entstehung aus 2.7-Dibromphenanthrenchinon als 2.7-Dibromfluoren aufzufassen ist.

Durch weitere Bromirung des 2.7-Dibromfluorens oder durch Oxydation des vorstehend genannten Tribromfluorens erhält man eine Verbindung, in der höchst wahrscheinlich das 2.6(?)7-Tribromfluoren vorliegt.

2.7-Dibromfluoren (I).

Fittig und Schmitz (loc. cit.) stellten die Verbindung dar durch Bromiren von Fluoren in Schwefelkohlenstofflösung. Wir haben sie durch Bromiren von Fluoren in siedender Chloroformlösung unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes in weissen Tafeln erhalten, die bei 164° schmelzen.

0.1650 g Sbst.: 0.2954 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.2350 g Sbst.: 0.3307 g Ag Br.

C₁₃H₈Br₂. Ber. C 48.70, H 2.47, Br 49.32.
Gef. » 48.91, » 2.62, » 49.38.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert die Verbindung in guter Ausbeute ein Product, das im Schmp. 202° und allen sonstigen Eigenschaften mit dem aus 2.7-Dibromphenanthrenchinon erhältlichen 2.7-Dibromfluoren übereinstimmt.

2.6(?)7-Tribromfluoren vom Schmp. 200°.

10 g reines Fluoren wurden in Chloroformlösung am Rückflusskühler erhitzt und allmählich 39 g (8 At.-Gew.) Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zugefügt. Der Versuch wurde im Hochsommer ausgeführt, und der Apparat war im Freien so aufgestellt, dass der Kolben während der ganzen Dauer der Bromirung von der Sonne direct beschienen wurde. Nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung wurde die Chloroformlösung abgekühlt, durch Schütteln mit Natronlauge von Brom befreit, über Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, eine feste, weisse Masse, wurde mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Tribromfluoren in dicken, weissen Nadeln, die scharf bei 200° schmelzen.

0.2132 g Sbst.: 0.3057 g CO₂, 0.0339 g H₂O. — 0.3242 g Sbst.: 0.4504 g Ag Br.

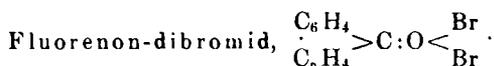
C₁₃H₇Br₃. Ber. C 38.70, H 1.75, Br 59.55.
Gef. » 39.11, » 1.78, » 59.11.

Bezüglich der Stellung der Bromatome im Tribromfluoren kann mit Sicherheit angegeben werden, dass zwei derselben die Stellen 2 und 7 einnehmen, und dass das Dritte nicht die CH₂-Gruppe substituirt. Denn man erhält durch Oxydation ein Tribromfluoren, das sich auch aus 2.7-Dibromfluoren gewinnen lässt.

1 g Tribromfluoren wurde in Eisessiglösung mit der concentrirten, wässrigen Lösung von 2 g Chlorsäure erhitzt. Die Reactionslöslichkeit wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oxydationsproduct abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt.

Es bildet gelbe Nadeln und zeigt im Schmp. 180—181°, sowie in allen sonstigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit einem Tribromfluoren, welches, wie sogleich näher zu beschreiben ist, durch directe Bromirung des 2.7-Dibromfluorenonens entsteht.

Da in ihm das dritte Bromatom wahrscheinlich die Stellung 6 einnimmt, so liegt in dem Tribromfluoren vom Schmp. 200° wahrscheinlich das 2.6.7-Tribromfluoren vor. Ein Beweis hierfür konnte allerdings nicht erbracht werden.



Die Versuche zur Gewinnung desselben lassen keinen Zweifel darüber, dass das Fluorenon in ähnlicher Weise wie das Phenanthrenchinon Brom addirt. Indessen war es nicht möglich, das Fluorenon-dibromid in einigermaassen reinem Zustande zu isoliren, da trotz aller Vorsichtsmaassregeln neben Addition von Brom auch gleichzeitig Substitution stattfindet. Wir beschränken uns darauf, von den vielen Versuchen nur einen näher zu schildern.

Die Mischung von 1 g Fluorenon mit 5 g fein gestossenem Eis wurde in einem weiten, mit eingeschlifftem Glasstopfen versehenen Gefäss allmählich unter fortwährendem Durchrühren mit 7 g Brom versetzt. Gleichzeitig wurde mit einer Eiskochsalzmischung gut gekühlt. Nach Entfernung des Gefässes aus der Kältemischung beginnt die Addition des Broms, daran zu erkennen, dass die Masse zu einem Kuchen von Dibromid zusammenbackt, während das Eis schmilzt. Die Reaction ist in etwa 1 Stunde beendigt. Man giesst das Wasser ab und streicht das Dibromid, eine rothbraune, harte Masse, zur Befreiung von Wasser und überschüssigem Brom auf Thon.

Nach etwa einer halben Stunde stellt es ein hellrothbraunes Pulver dar, das unter Bromabspaltung sich zu zersetzen beginnt und deshalb sogleich zur Analyse gebracht werden muss.

Zu diesem Zweck wird 1 g des Fluorenon-dibromids bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von wässriger, schwefliger Säure geschüttelt. Hierbei tritt Zerfall in Fluorenon und Brom ein, daran zu erkennen, dass die hellrothbraune Masse hellgelb und ein Theil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird. Das hellgelbe Product wird quantitativ gesammelt und gewogen. Es ist aber kein reines Fluorenon, sondern mit 2-Bromfluorenon verunreinigt. Aus diesem Grunde ist auch der Analyse nur geringe Bedeutung zuzumessen.

1.7618 g Sbst.: 1.0902 g Fluorenon.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OBr}_2$. Ber. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ 52. Gef. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ 62.

Darstellung von 2-Brom- und 2.7-Dibrom-Fluorenon aus Fluorenon.

Zur Gewinnung des 2-Bromfluorenon's verfährt man folgendermassen:

5 g Fluorenon werden mit 50 ccm Wasser und 6.7 g Brom (3 At.-Gew.) 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird zur Befreiung von überschüssigem Brom mit schwefliger Säure verrieben und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bis es constant bei 134° schmilzt. Ausbeute 2 g. Die so gewonnene Verbindung zeigt mit der aus 2-Bromphenanthrenchinon erhaltenen in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung.

Um 2.7-Dibromfluorenon darzustellen, erhitzt man 3 g Fluorenon mit 50 ccm Wasser und 6.7 g Brom (5 At. Gew.) 10 Stunden auf 150—160°. Der Rohrinhalt wird nach dem Verreiben mit schwefliger Säure zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt. Das resultirende 2.7-Dibromfluorenon schmilzt ebenso wie das aus 2.7-Dibromphenanthrenchinon dargestellte bei 202°.

2.6(?) .7-Tribrom-fluorenon (Formel II, S. 3764).

Es entsteht — ausser durch die bereits erwähnte Oxydation von Tribromfluoren — durch weiteres Bromiren von 2.7-Dibromfluorenon.

3 g 2.7 Dibromfluorenon werden mit 50 ccm Wasser und 9 g Brom 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mittels schwefliger Säure von überschüssigem Brom befreit und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so das Tribromfluorenon in hellgelben Nadeln, die bei 180—181° schmelzen

0.1680 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0212 g H₂O. — 0.2474 g Sbst. forderten nach dem Verglühen mit Kalk 17.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

C₁₃H₅OBr₃. Ber. C 37.41, H 1.19, Br 57.55.

Gef. » 37.20, » 1.39, » 57.55.

Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Eisessig, Aether, Aethyl- und Methyl-Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen mit schmutzig brauner Farbe gelöst.

Ueber die *Constitution des Tribromfluorenon's* lässt sich zufolge seiner Entstehung aus 2.7-Dibromfluorenon mit Sicherheit sagen, dass zwei von den Bromatomen die Stellungen 2 und 7 einnehmen. Bezüglich des dritten Bromatoms war nach Analogie des aus 2.7-Dinitrofluorenon entstehenden 2.6.7-Trinitrofluorenon's zu schliessen, dass es die Stellung 6 einnehme.

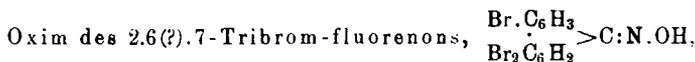
Aus diesem Grunde wurde versucht, vom 2.6.7-Trinitrofluorenon aus auf dem bekannten Wege über die Amido- und Diazo-Verbindung zum Tribrom-

fluorenon zu gelangen. Diese Bemühungen scheiterten jedoch daran, dass sich das 2.6.7-Triamidofluorenon nur ausserordentlich schwer diazotiren liess.

Der Versuch, vom Tribromfluorenon durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° zum 2.6.7-Triamidofluorenon zu gelangen, verlief ebenfalls negativ, und das Tribromfluorenon konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Schliesslich wurde noch versucht, das Tribromfluorenon durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu einer gebromten Benzoesäure abzubauen. Auch das gelang nicht; das Tribromfluorenon wurde, in verdünnter Schwefelsäure suspendirt, selbst bei 24-stündigem Erhitzen mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen.

Somit kann im Tribromfluorenon vom Schmp. 180—181° die Stellung 6 für das dritte Bromatom nur mit Vorbehalt angenommen werden.

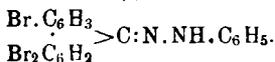


durch Erhitzen der alkoholischen Suspension des Tribromfluorenon's mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat hergestellt, bildet hellgelbe Nadelchen und schmilzt bei 243° unter Zersetzung.

0.3264 g Sbst.: 9.4 ccm N (21.5°, 746 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{ONBr}_3$. Ber. N 3.24. Gef. N 3.20.

Phenylhydrazon des 2.6(?) .7-Tribrom-fluorenon's,

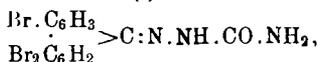


Es wird beim Erhitzen der alkoholischen Suspension des Tribromfluorenon's mit salzsaurem Phenylhydrazin in orangegelben Nadelchen erhalten, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

0.3100 g Sbst.: 14.8 ccm N (20.5°, 750 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}_3$. Ber. N 5.52. Gef. N 5.38.

Semicarbazon des 2.6(?) .7-Tribrom-fluorenon's,



entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Suspension des Tribromfluorenon's mit der wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat. Hellgelbe Nadeln die bei 350° noch nicht schmelzen.

0.1740 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_3$. Ber. N 8.86. Gef. N 8.88.

Stuttgart, Technische Hochschule.