

Bei dem zweiten Versuch entfernte man daher das überschüssige Essigsäure-anhydrid durch Behandlung mit Methylalkohol, schüttelte das Acetat mit eiskalter, verdünnter Salzsäure durch und destillierte es schließlich im Vakuum über.

Die Verbindung ist ein farbloses, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Geruch, das unter 16 mm Druck bei 146—147° siedet.

0.1377 g Sbst.: 19.9 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.3.

lab. Acetyl-Derivat. Aus dem Silbersalz, das farblose, weiße Nadeln bildet. Das Rohprodukt wurde aus Äther umkrystallisiert.

Weiß, glänzende Blättchen vom Schmp. 116—118°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, etwas schwerer in Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Benzin.

0.1345 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$. Ber. N 16.1. Gef. N 15.8.

Marburg, Chemisches Institut.

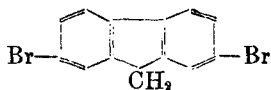
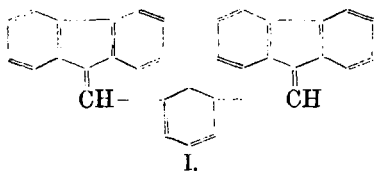
138. Adolf Sieglitz: Studien in der Fluoren-Reihe.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. Mai 1920.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ wurde die von Thiele und Henle zuerst beschriebene Kondensationsfähigkeit aromatischer Aldehyde mit Fluoren²⁾ auf eine Anzahl substituierter Benzaldehyde übertragen. Inzwischen wurden weitere Aldehyde in den Rahmen der Untersuchung einbezogen. Dabei gelang es, den *p*-Brom-benzaldehyd, sowie den *m*- und *p*-Jod-benzaldehyd mit Fluoren zu kondensieren. Ebenso lieferte Isophthalaldehyd das erwartete Isophthalal-difluoren (I)³⁾. Weiterhin wurde versucht, die drei Oxybenzaldehyde, sowie Vanillin und *o*-Phthalaldehydsäure zu



¹⁾ B. 52, 1513 [1919]. ²⁾ B. 33, 852 [1900]. A. 347, 296 [1906].

³⁾ Die Kondensation mit *o*-Phthalaldehyd verläuft andersartig und bedarf noch näherer Untersuchung.

kondensieren; dabei wurden jedoch die Aldehyde beim Eingießen ihrer alkoholischen Lösung in das Äthylatgemisch in Form ihrer schwerlöslichen Natriumsalze ausgefällt und so der Reaktion entzogen. *o*-Methoxy- und *o*-Äthoxy-benzaldehyd lieferten nicht krystallisierende Öle, die sich beim Versuch der Vakuum-Destillation unter Bildung von Fluoren zersetzten und nur halb feste Pikrate lieferten¹⁾. Auch Piperonal lieferte ein zuerst öliges Kondensationsprodukt, welches jedoch zur Krystallisation zu bringen war.

Nachdem die Verhältnisse bei der Kondensation des Fluorens eine wesentliche Klärung erfahren haben, schien es aus mehreren Gründen von Interesse, auch Derivate des Fluorens der Reaktion zu unterwerfen. Zwar haben Thiele und seine Mitarbeiter festgestellt, daß die Kondensationsfähigkeit in der Reihe Cyclopentadien²⁾, Inden³⁾, und Fluoren mit wachsender Molekülgröße abnimmt, und ferner der saure Charakter der Methengruppe im Cyclopentadien durch ihre stufenweise Einlagerung zwischen aromatische Benzolringe bedeutend geschwächt wird. Beobachtungen über den Einfluß einfacher Kernsubstitution auf eben diesen sauren Charakter lagen jedoch nicht vor, und gerade dieser Einfluß mußte sich an der Kondensationsfähigkeit von Fluoren-Derivaten studieren lassen. Andererseits konnte der in der ersten Abhandlung erwähnte Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution an derartigen Körperreihen einer erneuten Nachprüfung unterzogen werden.

Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich dann freilich, daß für den beabsichtigten Zweck nur eine kleine Anzahl leicht zugänglicher und leicht zu reinigender Verbindungen zur Verfügung steht, von denen sich nach umfangreichen Vorversuchen schließlich das 2,7-Dibrom-fluoren (II.), dessen Konstitution von J. Schmidt aufgeklärt wurde⁴⁾, am weitest geeignetsten erwies. Über sein Verhalten soll daher in vorliegender Mitteilung berichtet werden.

Seine Darstellung, für die im experimentellen Teil eine etwas verbesserte Vorschrift gegeben wird, ist die denkbar einfachste, und sein Verhalten gegen Aldehyde ist über alles Erwarteten günstig; es übertrifft die Kondensationsfähigkeit des Fluorens bei weitem und dürfte darüber hinaus zur Identifizierung einer großen Klasse aromatischer Aldehyde ausgezeichnet geeignet sein. Aldehyde, welche mit

¹⁾ Auf einige dieser negativen Befunde weist schon F. Henle in seiner Dissertation (München 1902, S. 19 und 103) hin; in den A. 347, 291 sind sie jedoch nicht genauer beschrieben.

²⁾ B. 33, 666 [1900]; A. 348, 1 [1906].

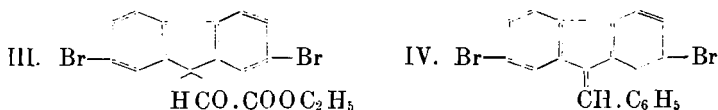
³⁾ B. 33, 852, 3395 [1900]; A. 347, 249 [1906], 415, 257 [1918].

⁴⁾ B. 38, 3753, 3764 [1905].

Fluoren nur Öle lieferten, wie *m*-Toluyaldehyd u. a. m., geben hier die gewünschten Fulvene als wohlkristallisierte Körper; selbst Nitroaldehyde lassen sich glatt damit zusammenschließen. Die entstehenden Fulvene scheiden sich meist sofort, immer aber innerhalb der ersten Stunde nach dem Zusammengeben der Komponenten aus und besitzen in der Mehrzahl ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Leider ließ sich die Reaktion hier ebensowenig wie beim Fluoren auf aliphatische Aldehyde¹⁾ und auf Ketone²⁾ ausdehnen. Dagegen läßt sich das 2.7-Dibromfluoren (II.) ebenso wie Fluoren mit Oxalester zum Dibromfluoren-oxalester (III.) kondensieren³⁾.

Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß die im Kern befindlichen Bromatome, und damit wohl Halogensubstitution überhaupt, den sauren Charakter der Methengruppe in unerwarteter Weise stärken. Die Versuche mit anderen Fluoren-Derivaten, besonders die Beschreibung des Verhaltens der interessanten Benzo- und Dibenzofluorene, soll den Inhalt einer späteren Mitteilung bilden.

Auch auf die Farbe der Fulvene hat die Substitution im Fluorenkern einen wesentlichen, wenn auch vorauszusehenden Einfluß. Die Farbe der neuen Dibromfluoren-Derivate ist gegenüber derjenigen der vorher beschriebenen Fluoren-Derivate vertieft. Der Stammkörper, das Benzal-dibromfluoren (IV.), wie auch seine Alkyl-Derivate



sind im Gegensatz zum Benzalfluoren schon in festem Zustand gelb. Auch in der neuen Reihe sind die *o*-Derivate tiefer gefärbt als die *p*-Derivate, und beide erweisen sich durchgängig farbstärker als das entsprechende *m*-Derivat. Am schönsten und deutlichsten tritt dies bei den Isophthalal-Derivaten in Erscheinung, die im Gegensatz zu den goldgelben Terephthal-Derivaten nur schwach gelbe Farbe zeigen.

Die Halochromie-Färbungen mit Schwefelsäure sind in der neuen Reihe nicht charakteristisch.

¹⁾ F. Henle, Dissertation, S. 19 und 103.

²⁾ F. Henle, ebenda, S. 25 und 105.

³⁾ W. Wislicenus, B. **33**, 771 [1900]; **35**, 759 [1902] **46**, 2785 [1913]; **50**, 261 [1917]; J. Thiele, B. **33**, 852 [1900]. F. Henle, Dissertation, S. 79; F. Mayer, B. **46**, 2586 [1913]. — Über die von mir dargestellten Derivate des Dibromfluoren-oxalesters gedenke ich demnächst in anderem Zusammenhang zu berichten.

Versuche mit Fluoren.

Die Darstellung der Kondensationsprodukte geschieht, wie in der ersten Mitteilung beschrieben ¹⁾.

Isophthalal-di-9.9'-fluoren (1.)

Aus $\frac{1}{10}$ Mol Fluoren und $\frac{1}{20}$ Mol Aldehyd²⁾. Wird zur Analyse durch viermal wiederholtes Lösen in wenig heißem Benzol und Ausfällen mit der gleichen Menge Eisessig gereinigt. Hellgelbe Blättchen. Schmp. 178—179° Tiefgrüne Farbreaktion mit warmer, konz. Schwefelsäure.

0.1286 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 0.4784 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₃₄H₂₂ (430.35). Ber. C 94.85, H 5.15.
Gef. » 94.51, 95.06, » 5.29, 5.25.

p-Brombenzal-9-fluoren.

Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 144°. Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

0.1520 g Sbst.: 0.3998 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₂₀H₁₃Br (333.12). Ber. C 72.08, H 3.93.
Gef. » 71.76, » 4.16.

m-Jodbenzal-9-fluoren³⁾.

Gelbe, warzenförmig gruppierte, mikroskopische Nadelchen aus Äthylalkohol. Schmp. 103°. Tiefgrüne Reaktion mit warmer, konz. Schwefelsäure.

0.1319 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0417 g H₂O.

C₂₀H₁₃J (380.12). Ber. C 63.16, H 3.45.
Gef. » 63.29, » 3.54.

p-Jodbenzal-9-fluoren³⁾.

Hellgelbe, flache Prismen aus Eisessig. Schmp. 121°. Färbt warme konz. Schwefelsäure marineblau.

0.1222 g Sbst.: 0.2821 g CO₂, 0.0404 g H₂O.

C₂₀H₁₃J (380.12). Ber. C 63.16, H 3.45.
Gef. » 62.98, » 3.70.

¹⁾ B. 52, 1514 [1919].

²⁾ Versuche, durch Kondensation von je 1 Mol der Phthalaldehyd mit 1 Mol Fluoren den Aldehyd des Benzalfluorens zu erhalten, führten zu Schmier. Dagegen gelingt es, einen Aldehyd bei der Kondensation des Dibromfluorens mit Terephthalaldehyd in kleiner Menge zu fassen. Vgl. w. u.

³⁾ Darstellung von *m*- und *p*-Jodbenzaldehyd nach der von Ullmann, A. 332, 75 [1903], für *p*-Jodbenzaldehyd gegebenen Vorschrift.

Piperonal-9-fluoren.

Scheidet sich als Öl aus, welches erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Leicht löslich in Essigester und Äther, schwerer in Eisessig und Äthylalkohol, sehr schwer in kaltem, besser in heißem Methylalkohol. Aus letzterem erhält man es in gelben, zu Warzen vereinigten Nadelchen vom Schmp. 72—73°.

0.2381 g Sbst.: 0.7389 g CO₂, 0.1156 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₂ (298.22). Ber. C 84.54, H 4.73.

Gef. » 84.66, » 5.43.

Pikrat: Prachtvolle dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer, welche nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester oder Alkohol bei 194—195° unter vorheriger Zersetzung schmelzen. Die Analysen des sehr zersetzlichen Produkts lieferten Werte, welche annähernd auf ein Mol Pikrinsäure stimmen. (6.53 N statt 7.97; 63.22 C und 3.74 H statt 61.47 bzw. 3.25).

Anisal-fluoren-Pikrat, C₂₁H₁₆O, 2 C₆H₃O₇N₃. Durch Zusammengeben heißer alkoholischer Lösungen berechneter Mengen der Komponenten. Ein Pikrat mit 1 Mol Pikrinsäure ist nicht darstellbar. Leuchtend ziegelrote Nadeln, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 121° unter Zersetzung schmelzend.

0.1567 g Sbst.: 0.3069 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 757 mm). — 0.1143 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 760 mm).

C₃₃H₂₂O₁₅N₆ (742.41). Ber. C 53.36, H 2.99, N 11.32.

Gef. » 53.43, » 3.01, » 11.49, 11.57.

Furfural-fluoren-Pikrat, C₁₈H₁₂O.C₆H₃O₇N₃. Wie beim Anisalkörper dargestellt. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 146—147° unter Zersetzung.

0.1721 g Sbst.: 13.3 ccm N (21°, 757 mm).

C₂₄H₁₅O₈N₃ (473.27). Ber. N 8.88. Gef. N 8.94.

Versuche mit 2,7-Dibrom-fluoren.

2,7-Dibrom-fluoren (II.).

In eine durch Eiswasser gekühlte Lösung von 50 g Fluoren in 200 ccm Chloroform werden im Verlauf von 2 Stdn. 35 ccm Brom eintropfen lassen. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das 2,7-Dibrom-fluoren aus. Nach dem Vertreiben des gelösten Bromwasserstoffs auf dem Wasserbad wird erkalten lassen. Das abgesaugte, fast reine Reaktionsprodukt (Schmp. 155—160°) ergibt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig 80—85 g völlig reines Dibrom-fluoren mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Schmp. 164°.

0.1534 g Sbst.: 0.2713 g CO₂, 0.0319 g H₂O.

C₁₃H₈Br₂ (323.97). Ber. C 48.17, H 2.49.

Gef. » 48.25, » 2.33.

Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Bei der Oxydation entstand 2,7-Dibrom-fluorenon, Schmp 198° (Literatur): 197 bzw. 202°).

Zur Darstellung der Kondensationsprodukte wurde erst 0.5 g Natrium, dann 1.5 g Dibrom-fluoren siedend heiß in 100 ccm absol. Alkohol gelöst, dann die berechnete Menge Aldehyd in 20 ccm Alkohol zugegeben. Man kocht dann rasch noch einmal auf, wobei meist schon das Kondensationsprodukt ausfällt. Nach eintägigem Stehen unter Verschuß wird abgesaugt. Ausbeute fast quantitativ. Als Nebenprodukt wird stets ein hochschmelzender, roter Körper erhalten, welcher wohl 2,2',7,7'-Tetrabrom-1,4-diphenylen-butadien-(1,3) ist²⁾. Die im Folgenden beschriebenen Körper wurden, wenn nicht anders vermerkt zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

Benzal-9-dibrom-2,7-fluoren (IV.).

Schwachgelbe, haarförmig angeordnete, lange Stäbchen. Schmp. 98—99°.

0.1312 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 0.1792 g AgBr.

C₂₀H₁₂Br₂ (412.04). Ber. C 58.27, H 2.94, Br 38.79.

Gef. » 58.35, » 2.64, » 38.48.

o-Methylbenzal-9-dibrom-2,7-fluoren.

Orangegelbe, sternförmig angeordnete Blättchen, welche fein zerrieben hellgelb sind. Schmp. 141—142°.

0.1658 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

C₂₁H₁₄Br₂ (426.06). Ber. C 59.17, H 3.31.

Gef. » 59.12, » 3.54.

m-Methylbenzal-9-dibrom-2,7-fluoren.

Gelbe, büschelförmig vereinigte Prismen. Schmp. 95—96°.

0.1411 g Sbst.: 0.3047 g CO₂, 0.0438 g H₂O.

C₂₁H₁₄Br₂ (426.06). Ber. C 59.17, H 3.31.

Gef. » 58.91, » 3.47.

p-Methylbenzal-9-dibrom-2,7-fluoren.

Gelbe, haarfein verfilzte Nadelchen. Schmp. 140—141°.

0.1847 g Sbst.: 0.3993 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₂₁H₁₄Br₂ (426.06). Ber. C 59.17, H 3.31.

Gef. » 58.98, » 3.70.

¹⁾ Holm, B. 16, 1081 [1883]; A. Werner, B. 37, 3029 [1904]; J. Schmidt, B. 38, 3753 [1905].

²⁾ In Analogie zu dem von Wislicenus, B. 48, 617 [1915], beschriebenen bromfreien Körper.

o-Äthylbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren¹⁾.

Flache gelbe Prismen und Blätter nach einmaligem Umlösen aus Äthylalkohol. Schmp. 132—133°.

0.1554 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₂₂H₁₆Br₂ (440.08). Ber. C 60.01, H 3.67.

Gef. » 60,15, » 4.00.

m-Äthylbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren¹⁾.

Gelbe Stäbchen, nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 83—84° schmelzend.

0.1491 g Sbst.: 0.3271 g CO₂, 0.0509 g H₂O.

C₂₂H₁₆Br₂ (440.08). Ber. C 60.01, H 3.67.

Gef. » 59.85, » 3.82.

p-Isopropylbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren²⁾.

Gelbe verfilzte Nadeln. Schmp. 116—117°.

0.1129 g Sbst.: 0.2499 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₂₃H₁₈Br₂ (454.10). Ber. C 60.81, H 3.99.

Gef. » 60.39, » 4.17.

2.2'.7.7'-Tetrabrom-isophthalal-di-9.9'-fluoren.

Dreimal aus Benzol umgelöst. Feine, hellgelbe Nadelchen; bei 280° nicht geschmolzen.

0.1442 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0287 g H₂O.

C₂₄H₁₈Br₄ (745.99). Ber. C 54.72, H 2.43.

Gef. » 54.28, » 2.23.

p-Aldehydobenzal-9-dibrom-2.7-fluoren

ging beim Auskochen des Kondensationsproduktes aus 1.5 g Dibromfluoren und 0.31 g Terephthalaldehyd mit viel Eisessig zunächst in Lösung. Nochmals aus Eisessig umgenommen, bildet der Körper orangegelbe Nadeln vom Schmp. 218—219°.

0.1087 g Sbst.: 0.2288 g CO₂, 0.0285 g H₂O.

C₂₁H₁₂OBr₂ (440.05). Ber. C 57.29, H 2.75.

Gef. » 57.42, » 2.93.

Nach dem nochmaligen Auskochen mit sehr viel Eisessig hinterbleibt das darin unlösliche

¹⁾ Darstellung von *o*- und *m*-Äthylbenzaldehyd siehe F. Mayer und F. English, A. 417, 73, 88 [1918].

²⁾ Das Kondensationsprodukt von Fluoren und Cuminol wurde als zähes, nicht kristallisierendes Öl erhalten.

2.2'.7.7'-Tetrabrom-terephthalal-di-9.9'-fluoren,
welches, einmal aus viel Toluol umkrystallisiert, tieforange, kleine
Blättchen bildet, die bei 300° nicht geschmolzen sind.

0.1004 g Sbst.: 0.2001 g CO₂, 0.0221 g H₂O.

C₂₄H₁₈Br₄ (745.99). Ber. C 54.72, H 2.43.

Gef. » 54.37, » 2.46.

o-Chlorbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Kanariengelbe, lange Nadeln und Stäbchen. Schmp. 168—169°.

0.1652 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0366 g H₂O.

C₂₀H₁₁ClBr₂ (446.49). Ber. C 53.78, H 2.48.

Gef. » 53.37, » 2.48.

m-Chlorbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Hellgelbe, mikrokristallinische Nadelchen. Schmp. 136—137°.

0.1511 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.0389 g H₂O.

C₂₀H₁₁ClBr₂ (446.49). Ber. C 53.78, H 2.48.

Gef. » 53.41, » 2.88.

p-Chlorbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Einmal aus Eisessig. Gelbe, lange, verfilzte Nadeln. Schmp.
211—212°.

0.1337 g Sbst.: 0.2625 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₂₀H₁₁ClBr₂ (446.49). Ber. C 53.78, H 2.48.

Gef. » 53.56, » 2.68.

m-Brombenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Gelbe, drusenförmig angeordnete, winzige Nadelchen. Schmp.
152—153°.

0.1499 g Sbst.: 0.2677 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.2118 g Sbst.: 0.2420 g
AgBr.

C₂₀H₁₁Br₃ (490.95). Ber. C 48.90, H 2.26, Br 48.84.

Gef. » 48.72, » 2.55, » 48.62.

p-Jodbenzal-9-dibrom-2.7-fluoren¹⁾.

Gelborange, verfilzte Nadelchen. Schmp. 207—208°.

0.1365 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0242 g H₂O.

C₂₀H₁₁Br₂J (537.95). Ber. C 44.63, H 2.06.

Gef. » 44.41, » 2.42.

¹⁾ Darstellung von *p*-Jod-benzaldehyd nach Ullmann, l. c.

o-Methoxybenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Orangegelbe, unregelmäßige Blättchen. Schmp. 154—155°.

0.1780 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₂₁H₁₄OBr₂ (442.06). Ber. C 57.03, H 3.19.

Gef. » 57.05, » 3.36.

p-Methoxybenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Tiefgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln. Schmp. 132—133°.

0.1466 g Sbst.: 0.3059 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 0.1700 g AgBr.

C₂₁H₁₄OBr₂ (442.06). Ber. C 57.05, H 3.19, Br 36.16.

Gef. » 56.93, » 3.39, » 36.36.

Piperonal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Gelbe, warzenförmig angeordnete Nadelchen. Schmp. 159—160°.

0.1423 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₂Br₂ (456.05). Ber. C 55.28, H 2.65.

Gef. » 55.02, » 2.84.

o-Nitrobenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Orangegelbe, farnkrautähnlich verästelte Nadelchen. Schmp. 201—202°.

0.2020 g Sbst.: 0.1648 g AgBr.

C₂₀H₁₁O₂NBr₂ (457.04). Ber. Br 34.97. Gef. Br 34.72.

m-Nitrobenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Gelbe, mikrokristallinische Krystalldrusen. Schmp. 154—155°.

0.1738 g Sbst.: 0.1417 g AgBr. — 0.1247 g Sbst.: 3.3 ccm N (18°, 762 mm).

C₂₀H₁₁O₂NBr₂ (457.04). Ber. N 3.07, Br 34.97.

Gef. » 3.11, » 34.70.

p-Nitrobenzal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Viermal aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umgelöst. Orange gelbes, mikrokristallinisches Pulver. Schmp. 195—196°.

0.1854 g Sbst.: 0.1535 g AgBr.

C₂₀H₁₁O₂NBr₂ (457.04). Ber. Br 34.97. Gef. Br 35.23.

[2'-Chlor-5'-nitro-benzal]-9-dibrom-2.7-fluoren¹⁾.

Der Körper hält selbst nach fünfmaligem Umlösen aus Eisessig unter Benutzung von Tierkohle hartnäckig eine nur durch den Schmelzpunkt nachweisbare Verunreinigung fest. Ockergelbes, amorphes Pulver, welches bei sehr langsamer Krystallisation schimmernde gelbe

¹⁾ Darstellung von 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd nach Erdmann, A. 272, 153 [1893].

Nädelchen absetzt. Schmp. 212—213° (unter Erweichen bei 190°); nach dem Wiedererstarren steigt der Schmp. auf 216—218°.

0.1723 g Sbst.: 4.3 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{20}H_{10}O_2NClBr_2$ (491.49). Ber. N 2.85. Gef. N 2.88.

Cinnamal-9-dibrom-2.7-fluoren.

Entsteht bedeutend glatter als das entsprechende Fluoren-Derivat¹⁾. Die Reinigung gestaltete sich ebenfalls schwierig. Es wurde zunächst zweimal aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle, dann aus Ligroin, dann noch zweimal aus Eisessig umgelöst und bildet dann feine, tiefgelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 206—207°.

0.1176 g Sbst.: 0.2574 g CO_2 , 0.0429 g H_2O .

$C_{22}H_{14}Br_2$ (440.08). Ber. C 60.01, H 3.67.

Gef. » 59.71, » 4.08.

Furfural-9-dibrom-2.7-fluoren.

Grünstichig gelbe, lange verfilzte Nadeln. Schmp. 190—191°.

0.1575 g Sbst.: 0.3107 g CO_2 , 0.0400 g H_2O .

$C_{18}H_{10}OBr_2$ (402.01). Ber. C 53.75, H 2.51.

Gef. » 53.82, » 2.84.

2.7-Dibrom-fluoren-9-[oxalsäure-äthylester] (III.).

Man bereitet durch Kochen von 200 ccm über Natrium destilliertem Benzol, 10 ccm gleichfalls über Natrium destilliertem, ganz absolutem Alkohol und 1.2 g blankem Natrium eine Äthylat-Lösung, kühlt ab und vermischt unter Umschütteln mit 7.5 g Oxalsäure-diäthylester. Dann werden 16.2 g Dibrom-fluoren zugegeben, und es wird noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich meist die Natrium-Verbindung des neuen Esters ausscheidet. Durch Ausschütteln mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, und nachheriges Ansäuern erhält man 16—18 g des neuen Esters. Einmal aus Eisessig umgelöst, bildet er leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 176°. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische Braunfärbung. Er ist haltbarer als das entsprechende Fluoren-Derivat.

0.1023 g Sbst.: 0.1810 g CO_2 , 0.0264 g H_2O . — 0.1935 g Sbst.: 0.1703 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_3Br_2$ (424.03). Ber. C 48.13, H 2.85, Br 37.70.

Gef. » 48.27, » 2.89, » 37.45.

Seine Benzoyl-Verbindung²⁾ bildet nach einmaligem Umlösen aus Eisessig kanariengelbe, verwachsene Stäbchen vom Schmp. 152—153°.

0.1492 g Sbst.: 0.1058 g AgBr.

$C_{24}H_{16}O_4Br_2$ (528.09). Ber. Br 30.27. Gef. Br 30.18.

¹⁾ Thiele und Henle, A. 347, 303 [1906].

²⁾ Darstellung nach Wislicenus, B. 35, 763 [1902].