

260. Adolf Sieglitz: Derivate des Dibrom-fluoren-oxalesters. [Studien in der Fluoren-Reihe, III. Mitteilung.]

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

(Eingegangen am 28. September 1920.)

Wie in der II. Mitteilung<sup>1)</sup> berichtet wurde, läßt sich 2.7-Dibrom-fluoren mit Oxalsäure-diäthylester in guter Ausbeute zu 2.7-Dibrom-fluoren-9 [oxalsäure-äthylester] (I.) kondensieren. Dieser und der entsprechende Methylester sind, wie die von W. Wislicenus und J. Thiele fast gleichzeitig beschriebenen Ester der Indenoxalsäure und der Fluoren-oxalsäure<sup>2)</sup>, sehr reaktionsfähige Körper. Durch Aluminiumamalgam werden sie zu Dibrom-fluoren-[oxyessigestern] (II.) reduziert, welche durch Behandlung mit Alkali unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Verseifung in ein Fulven-Derivat, die orangegelbe Dibrom-dibenzofulven-carbonsäure (III.) übergehen. Diese liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak die 2.7-Dibrom-fluoren-9-essigsäure (IV.), deren Ester auch durch Reduktion der Dibrom-dibenzofulven-carbonsäure-ester mit amalgamiertem Aluminium entstehen.

Beim Verseifen mit Alkali erhält man aus Dibrom-fluoren-oxalester (I.), neben zurückgebildeten Dibrom-fluoren, die freie 2.7-Dibrom-fluoren-9-oxalsäure (V.). Versuche zur Verwendung dieser Säuren zu *peri*-cyclischen Synthesen sind im Gange befindlich.

Das in 9-Stellung befindliche Wasserstoffatom des Dibrom-fluoren-oxalesters (I.) ist durch Natrium ersetzbar, und das so eingetretene Natriumatom läßt sich durch Behandlung mit Halogenalkyl gegen die verschiedenartigsten Radikale austauschen. Bei Behandlung mit konz. Kalilauge kann man aus den so entstandenen 9-Alkylderivaten des Dibrom-fluoren-oxalesters den Rest der Oxalsäure abspalten und gelangt nach dieser von W. Wislicenus für Fluoren-oxalester angegebenen Methode zu in 9-Stellung alkylierten Derivaten des 2.7-Dibrom-fluorens selbst. Mit Jodmethyl wurde so das 9-Methyl-2.7-dibrom-fluoren (VI.) dargestellt, und ganz analog verhalten sich Jodäthyl, Benzylchlorid und  $\omega$ -Brom-acetophenon.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylmethylbromid ergeben die beiden Naphthylmethyl-dibrom-fluorene (VII.). Bei Behandlung der Natriumverbindung des Dibrom-fluoren-oxalesters (I) mit freiem Jod erhält man das bereits bekannte 2.2'.7.7'-Tetrabrom-difluorenyl-9.9' (VIII.)<sup>3)</sup>, bei Ver-

<sup>1)</sup> B. 53, 1241 [1920].

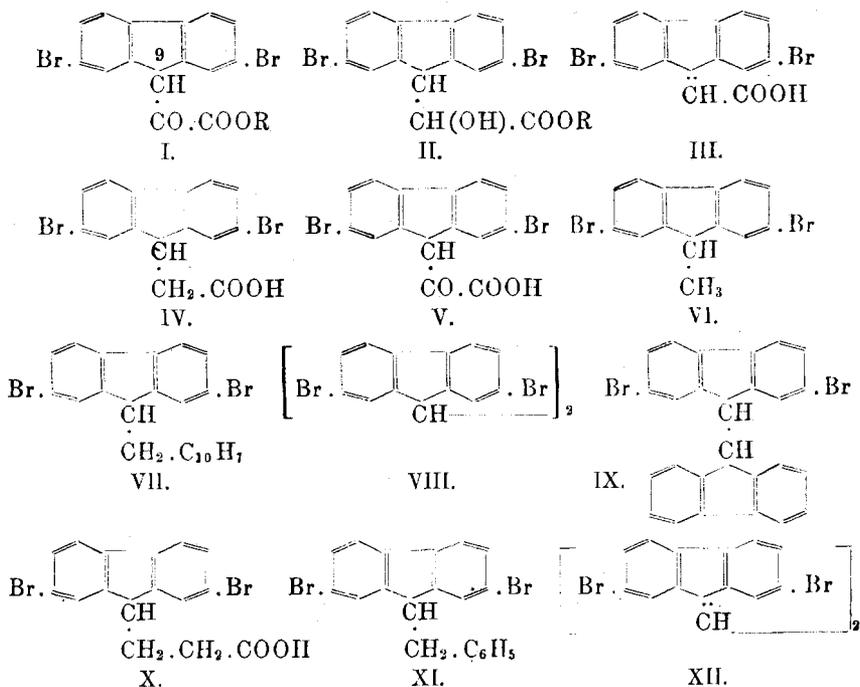
<sup>2)</sup> W. Wislicenus, B. 33, 771 [1900]; 35, 762 [1902]; 46, 2785 [1913]; 50, 264 [1917]. — J. Thiele, B. 33, 851, 3400 [1900]; A. 347, 275 [1906].

<sup>3)</sup> J. Schmidt, A. 387, 158 [1912].

wendung von 9-Brom-fluoren das nah verwandte 2.7-Dibrom-difluorenyl-9,9' (IX). Brom-essigester liefert die schon oben erwähnte Dibrom-fluoren-essigsäure (IV.)<sup>1)</sup>,  $\beta$ -Brom-propionester die entsprechende  $\beta$ -[2.7-Dibrom-fluoren-9]-propionsäure (X).

Das mit Benzylchlorid entstehende 9-Benzyl-2.7-dibrom-fluoren (XI.) erhält man weit glatter durch Reduktion des kürzlich beschriebenen Benzal-dibrom-fluorens<sup>2)</sup> mittels Aluminiumamalgams, und ebenso lassen sich auch andere Fulvene der Dibrom-fluoren-Reihe reduzieren.

Schließlich wurde das in der letzten Mitteilung kurz erwähnte<sup>3)</sup>, bei den mit Dibrom-fluoren ausgeführten Kondensationen, als Nebenprodukt entstehende 2'.2'.7'.7''-Tetrabrom-1.4-dibiphenylen-butadien-(1.3) (XII.) als solches dargestellt.



<sup>1)</sup> Die entsprechende, von F. Mayer, B. 46, 2586 [1913] und später von Wislicenus, B. 50, 261 [1917] aus Fluoren-oxalester und Brom-essigester dargestellte Fluoren-essigsäure läßt sich, wie später zu veröffentlichende Versuche gezeigt haben, auch über den bis jetzt unbekanntem Fluoren-[oxy-essigester] und die Dibenzofulven-carbonsäure auf dem oben beschriebenen Wege darstellen.

<sup>2)</sup> B. 53, 1237 [1920]. <sup>3)</sup> B. 53, 1237 [1920].

## Versuche.

## 2.7-Dibrom-fluoren-9-oxalsäure (V.).

4 g Dibrom-fluoren-oxalsäureäthylester wurden mit 20 ccm 10-proz. Kalilauge einige Minuten auf dem Wasserbad digeriert. Dann wird in viel Wasser gegossen, von gebildetem 2.7-Dibrom-fluoren abgesaugt, angesäuert und das abgeschiedene Produkt zweimal aus viel Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 1.7 g. Dünne, orange gelbe Nadeln. Schmp. 243° unter Aufblähen und Zersetzung. Wasserstoffsperoxyd (30-proz.) oxydiert die alkalische Lösung der 2.7-Dibrom-fluoren-9-oxalsäure in der Kälte zu 2.7-Dibrom-fluorenon. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid intensiv braungrüne Farbreaktion.

0.1249 g Sbst.: 0.2064 g CO<sub>2</sub>, 0.0258 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (395.98). Ber. C 45.48, H 2.04.

Gef. » 45.08, » 2.31.

Phenylhydrazon. Bei mehrstündigem Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung scheidet sich das Hydrazon in feinen, citronengelben Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 211—212° unter Zersetzung schmelzen.

0.1228 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (486.08). Ber. N 5.77. Gef. N 5.62.

## 2.7-Dibrom-fluoren-9-[oxalsäure-methylester] (I.).

Nach der kürzlich für den Äthylester gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> aus 60 ccm natriumtrocknem Benzol, 8 ccm ganz abs. Alkohol, 1.2 g Natrium, 5.9 g Methyloxalat und 16.2 g Dibrom-fluoren gewonnen. 12—13 g trocknes Rohprodukt. Dreimal aus Eisessig umkrystallisiert, erscheint der Ester in mattgelben Nadelchen, welche nach vorherigem Erweichen bei 153—154° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

0.1510 g Sbst.: 0.2585 g CO<sub>2</sub>, 0.0374 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (410.00). Ber. C 46.85, H 2.46.

Gef. » 46.70, » 2.77.

O-Benzoylverbindung: Durch Eintropfen der berechneten Menge Benzoylchlorid in die frisch bereitete alkoholische Lösung der Natriumverbindung des Methylesters<sup>2)</sup>. Aus Eisessig erhält man nach zweimaligem Umkrystallisieren kanariengelbe Nadeln, welche bei 174—175° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

0.1812 g Sbst.: 0.1813 g AgBr.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (514.07). Ber. Br 31.09. Gef. Br 30.84.

Oxim: 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.4 g Ätzkali in 20 ccm Wasser werden mit 2.5 g Methylester in 50 ccm abs. Alkohol 4—5 Stdn. auf

<sup>1)</sup> B. 58, 1241 [1920].    <sup>2)</sup> B. 35, 763 [1902].

dem Wasserbad erhitzt. Mit Wasser versetzt, abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt der in feinen, vorfilzten, farblosen Nadeln erscheinende Körper bei 209–210° unter Zersetzung.

0.1989 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{16}H_{11}O_3NBr_2$  (425.02). Ber. N 3.30. Gef. N 3.13.

Phenylhydrazon: Wie bei der Säure erhalten. Aus viel Alkohol krystallisieren winzige, schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 188–189° unter Zersetzung.

0.2204 g Sbst.: 10.3 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2Br_2$  (500.10). Ber. N 5.60. Gef. N 5.36.

### 2.7-Dibrom-fluoren-9-[oxalsäure-äthylester] (I).<sup>1)</sup>

Oxim: Wie beim Methylester. Härte, undeutliche, farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 226–228° unter Zersetzung.

0.1306 g Sbst.: 3.8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{17}H_{13}O_3NBr_2$  (439.04). Ber. N 3.19. Gef. N 3.32.

Phenylhydrazon: Wie bei der Säure. Mikroskopische, schwachgelbe Nadelchen aus viel Alkohol. Schmp. 182–183° unter Zersetzung.

0.1423 g Sbst.: 6.3 ccm (22°, 756 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_2Br_2$  (514.12). Ber. N 5.45. Gef. N 5.10.

### 2.7-Dibrom-fluoren-9-[oxy-essigsäure-methylester] (II).

Man löst 5 g Dibrom-fluoren-oxalsäuremethylester in 750 ccm Äther und reduziert unter tropfenweisem Zusatz von Wasser mit 15 g amalgamiertem Aluminiumgriß. Nach Entfärbung der Lösung wird abgesaugt und mehrfach mit Äther nachgewaschen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt der Oxyester als gelbes, beim Anreiben mit Alkohol erstarrendes Öl. Ausbeute 4–4.5 g. Nacheinander aus Methylalkohol und Ligroin umkrystallisiert, bildet er kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 108°.

0.1337 g Sbst.: 0.2298 g  $CO_2$ , 0.0377 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{12}O_3Br_2$  (412.02). Ber. C 46.62, H 2.94.

Gef. » 46.89, » 3.16.

### 2.7-Dibrom-fluoren-9-[oxy-essigsäure-äthylester] (II).

Wie der Methylester dargestellt. Aus Ligroin warzenförmig gruppierte, farblose Stäbchen. Schmp. 119–120°.

0.1392 g Sbst.: 0.2423 g  $CO_2$ , 0.0395 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{14}O_3Br_2$  (426.04). Ber. C 47.90, H 3.31.

Gef. » 47.49, » 3.18.

<sup>1)</sup> B. 53, 1241 [1920].

2.7-Dibrom-dibenzofulven- $\omega$ -carbonsäure (III).

Beim Kochen der eben beschriebenen Oxyester mit alkoholischem oder konz. wäßrigem Kali färbt sich die Lösung tiefgrün. Beim Ansäuern fällt in fast quantitativer Ausbeute die Fulven-carbonsäure aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 263° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt. Sie bildet leuchtend-tieforange Nadelchen und ist also viel intensiver gefärbt als die früher beschriebenen  $\omega$ -Phenyl-dibrom-dibenzofulvene. Durch Veresterung wird die Farbe, ebenso wie bei der Dibrom-fluoren-oxalsäure, beträchtlich erhöht.

0.1131 g Sbst.: 0.1945 g CO<sub>2</sub>, 0.0221 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (379.98). Ber. C 47.39, H 2.12.

Gef. » 46.92. » 2.19.

Ihr Methylester entsteht durch mehrstündiges Kochen mit methyl-alkoholischer Schwefelsäure. Zweimal aus Eisessig umkrystallisiert, erscheint er in gelben Nadeln vom Schmp. 152—153°.

0.1695 g Sbst.: 0.3026 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (394.00). Ber. C 48.75, H 2.56.

Gef. » 48.70. » 2.84.

Der analog dargestellte Äthylester bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, schimmernde, gelbe Nadeln vom Schmp. 172—173°.

0.2618 g Sbst.: 0.2414 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (408.03). Ber. Br 39.17. Gef. Br 39.24.

## 2.7-Dibrom-fluoren-9-essigsäure (IV).

Darstellung: 1. Durch Behandlung von 6 g Dibrom-fluoren-oxalsäure-äthylester, 0.37 g Natrium und 3 g Brom-essigsäure-äthylester nach der beim Methyl-dibrom-fluoren (VI.) zu beschreibenden Methode<sup>1)</sup>. Die Ausbeute ist schlecht. Bessere Ausbeuten wurden nach folgendem Verfahren erhalten:

2. Man löst die Fulven-carbonsäure (III.) in einem Gemisch von Alkohol und konz., wäßrigem Ammoniak und trägt in die siedende Lösung solange Zinkstaub ein, bis die Lösung entfärbt ist, filtriert und fällt das Filtrat mit verdünnten Säuren<sup>2)</sup>.

3. Durch Verseifung der Ester mit alkoholischem Kali bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad.

Aus Benzol erscheint die Säure in langen, farblosen Nadeln und bildet nach weiterem Umkrystallisieren schließlich dicke Prismen vom Schmp. 193—194°.

<sup>1)</sup> B. 46, 2586 [1913].

<sup>2)</sup> A. 347, 282 [1906].

0.1324 g Sbst.: 0.2304 g CO<sub>2</sub>, 0.0249 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (382.00). Ber. C 47.14, H 2.64.

Gef. » 47.47, » 2.11.

Ihr Methyl ester entsteht bei der Reduktion des Dibrom-dibenzofulven-carbonsäuremethylesters mit amalgamiertem Aluminium<sup>1)</sup>. Aus Methylalkohol farblose Spieße vom Schmp. 122—123°.

0.2350 g Sbst.: 0.2231 g Ag Br.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (396.02). Ber. Br 40.36. Gef. Br 40.40.

Der analog dargestellte Äthylester erscheint aus Methylalkohol in gefiederten, rhombischen, farblosen Blättchen vom Schmp. 94—95°.

0.2002 g Sbst.: 0.1841 g Ag Br.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (410.04). Ber. Br 38.98. Gef. Br 39.13.

### β-[2.7-Dibrom-fluoren-9]-propionsäure (X).

Nach der bei der Essigsäure (IV.) unter 1) angeführten Bildungsweise aus 5 g Oxalester, 0.27 g Natrium und 2.5 g β-Brom-propionsäure-äthylester. Die Ausbeute ist schlecht. Durch Lösen in wenig Benzol und vorsichtiges Ausfällen mit Ligroin erhält man bei 176° schmelzende, in Rosetten angeordnete, farblose Nadelchen, welche nach weiterem mehrfach wiederholtem Umkrystallisieren schließlich bei 183—184° schmelzen.

0.1788 g Sbst.: 0.3154 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (396.02). Ber. C 48.50, H 3.06.

Gef. » 48.12, » 2.82.

### Methyl-9-dibrom-2.7-fluoren (VI).

0.27 g Natrium werden in 30 ccm ganz absolutem, über Natrium abdestilliertem Alkohol gelöst und unter Umschütteln mit 5 g reinem Dibrom-fluoren-oxalsäure-äthylester in die orangerote Lösung der Natriumverbindung des Esters übergeführt. Dann wird Jodmethyl im Überschuß zugegeben und bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht. Alsdann werden 50 ccm 20-proz. Kalilauge hinzugesetzt und etwa 1½—2 Stdn. am Steigrohr gekocht, wobei gleichzeitig der Alkohol abdestilliert. Beim Eingießen in kaltes Wasser fällt das Methyl-dibrom-fluoren als noch sehr unreines zähes Öl aus. Einmal aus Eisessig und Tierkohle und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man schimmernde farblose Blätter vom Schmp. 137—138°.

0.1613 g Sbst.: 0.2933 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (337.99). Ber. C 49.73, H 2.98.

Gef. » 49.61, » 2.80.

<sup>1)</sup> F. Henle, A. 348, 16 [1906].

## Äthyl-9-dibrom-2.7-fluoren

wird entsprechend mittels Jodäthyls gewonnen. Die Hauptmenge des nebenher entstehenden Dibrom-fluorens wurde durch Krystallisation aus Eisessig, der Rest durch Krystallisation aus Ligroin abgetrennt. Das beim Verdunsten des Ligroins zurückbleibende Öl wird aus Methylalkohol in harten farblosen Krystallen vom Schmp. 76—77° erhalten. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es konstant bei 80—81°.

0.1212 g Sbst.: 0.2260 g CO<sub>2</sub>, 0.0337 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (352.02). Ber. C 51.16, H 3.43.

Gef. » 50.87, » 3.11.

## Benzyl-9-dibrom-2.7-fluoren (XI).

Krystallisiert man das mittels Benzylchlorids erhaltene Produkt aus Eisessig und Tierkohle und dann nochmals aus Eisessig um, dann bildet es gefiederte gelbliche Blättchen vom Schmp. 126—127°. Weit bequemer und in prachtvoll schimmernden, völlig farblosen Blättchen entsteht dasselbe Produkt durch Reduktion von Benzal-9-dibrom-2.7-fluoren mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther<sup>1)</sup>.

0.1550 g Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (414.05). Ber. C 57.99, H 3.43.

Gef. » 57.73, » 3.39.

Weiterhin wurden durch Reduktion der entsprechenden Fulvene noch folgende Körper erhalten:

*p*-Methylbenzyl-9-dibrom-2.7-fluoren.

Aus Eisessig. Farblose schimmernde Stäbchen. Schmp. 141—142°.

0.1067 g Sbst.: 0.0933 g AgBr.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (428.08). Ber. Br 37.34. Gef. Br 37.21.

*o*-Chlorbenzyl-9-dibrom-2.7-fluoren.

Aus Alkohol. Kleine farblose Stäbchen und Krystallwäzchen. Schmp. 117°.

0.1440 g Sbst.: 0.2807 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ClBr<sub>2</sub> (448.50). Ber. C 53.53, H 2.92.

Gef. » 53.18, » 2.50.

*p*-Chlorbenzyl-9-dibrom-2.7-fluoren.

Aus Eisessig. Sternförmig gruppierte, breite, farblose Nadeln. Schmp. 150°.

<sup>1)</sup> Thiele und Henle, A. 347, 298 [1906]; F. Henle, Dissertat. (München 1902), S. 108.

0.2069 g Sbst.: 0.4065 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ClBr<sub>2</sub> (448.50). Ber. C 53.53, H 2.92.

Gef. » 53.60, » 2.79.

*p*-Methoxybenzyl-9-dibrom-2.7-fluoren.

Aus Eisessig. Farblose, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 144—145°.

0.1761 g Sbst.: 0.1490 g AgBr.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>OBr<sub>2</sub> (444.08). Ber. Br 36.00. Gef. Br 36.01.

Furfuryl-9-dibrom-2.7-fluoren.

Dicke harte farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 110—111°.

0.1754 g Sbst.: 0.1637 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub> (404.03). Ber. Br 39.56. Gef. Br 39.72.

Phenācyl-9-dibrom-2.7-fluoren.

Aus Natrium-dibrom-fluoren-oxalester und ω-Brom-acetophenon. Zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Prachtvoll glänzende lange, farblose Nadeln. Schmp. 183—184°. Gibt bei 10-stündigem Kochen mit Phenyl-hydrazin weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung ein Hydrazon.

0.1722 g Sbst.: 0.3601 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub> (442.06). Ber. C 57.03, H 3.19.

Gef. » 57.05, » 3.25.

Aus der Natriumverbindung des Dibrom-fluoren-oxalesters wurden ferner gewonnen:

[Naphthyl-1'-methyl]-9-dibrom-2.7-fluoren (VII).

Mit Naphthyl-1-methylbromid<sup>1)</sup>. Einmal aus Ligroin und Tierkoble und noch zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Feine, fast farblose Nadelchen vom Schmp. 167—168°.

0.1563 g Sbst.: 0.3529 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (464.09). Ber. C 62.08, H 3.48.

Gef. » 61.60, » 3.11.

[Naphthyl-2'-methyl]-9-dibrom-2.7-fluoren (VII).

Mit Naphthyl-2-methylbromid<sup>2)</sup>. Wie beim α-Derivat gereinigt. Scharf abgeschnittene, schwach gelbliche Stäbchen vom Schmp. 145—146°.

<sup>1)</sup> B. 49, 2822 [1916].

<sup>2)</sup> B. 17, 1529 [1884].

0.1018 g Sbst.: 0.2312 g CO<sub>2</sub>, 0.0277 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (464.09). Ber. C 62.08, H 3.48.

Gef. » 61.96, » 3.05.

Dibrom-2.7-difluorenyl-9.9' (IX.).

Mit Brom-9-fluoren. Schneeweiße verfilzte Nadelchen, welche sich durch oftmalige fraktionierte Krystallisation aus Benzol-Eisessig von einem nebenher entstandenen roten Körper trennen lassen. Schmp. 269–270°.

0.1623 g Sbst.: 0.3796 g CO<sub>2</sub>, 0.0441 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (488.10). Ber. C 63.95, H 3.30.

Gef. » 63.81, » 3.04.

2.2'.7.7'-Tetrabrom-difluorenyl-9.9' (VIII.).

Aus 4 g Ester, 0.22 g Natrium und 1 g Jod. Flache farblose schimmernde Blättchen. Schmp. 317–318° nach vielmaligem fraktioniertem Umkrystallisieren aus Toluol und wenig Eisessig zur Trennung von einer tiefroten Beimengung. J. Schmidt, welcher den obigen Körper auf anderem Wege dargestellt hat, fand den Schmp. 284<sup>01</sup>).

0.1276 g Sbst.: 0.2251 g CO<sub>2</sub>, 0.0246 g H<sub>2</sub>O. — 0.1819 g Sbst.: 0.2097 g Ag Br.

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub> (645.92). Ber. C 48.32, H 2.19, Br 49.49.

Gef. » 48.13, » 2.16, » 49.06.

2'.2''.7'.7''-Tetrabrom-1.4-dibiphenylen-butadien-(1.3)

([2'.2''.7'.7''-Tetrabrom-difluorenyliden-9'.9'']-1.2-äthan) (XII.).

10 g Dibrom-fluoren werden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol 3–4 Tage unter häufigem Durchschütteln mit Luft auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das abgesaugte, tiefrote Produkt wird zur Entfernung unveränderten Dibrom-fluorens zwei- bis dreimal mit Eisessig ausgekocht. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol erhält man rote Nadelchen, welche bei 320° nicht geschmolzen sind.

0.0770 g Sbst.: 0.0860 g Ag Br.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub> (669.98). Ber. Br 47.72. Gef. Br 47.53.

Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wurden geringe Mengen eines nicht näher untersuchten, farblosen Körpers gewonnen.

<sup>1)</sup> A. 387, 158 [1912].