

227. A. Sieglitz und H. Jassoy<sup>1)</sup>: Das Dibenzofulven.  
(Studien in der Fluoren-Reihe, 7. Mitteilung.)<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 15. März 1922.)

Während Fulven<sup>3)</sup> und Benzofulven<sup>4)</sup> durch die Untersuchungen von J. Thiele und von V. Grignard und Ch. Courtot seit Jahren bekannt sind, ist die Darstellung des Dibenzofulvens (Methylen-9-fluorens) (III.) bisher nicht gelungen<sup>5)</sup>. Im Folgenden soll über einen erneuten, erfolgreichen Versuch, dieses letzte fehlende Glied in der Reihe der einfachen Fulvene darzustellen, berichtet werden.

Unsere Absicht ging dahin, das durch Spaltung aus [Fluorenyl-9-methyl]-urethan (I.) zu erhaltende [Fluorenyl-9-methyl]-amin (II.) nach der Hofmannschen Methode in Dibenzofulven (III.) zu verwandeln. Jene Spaltung des Urethans (I.) bereitete je-

$$\begin{array}{ccc} (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 & (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2 & (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CH}_2 \\ \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \end{array}$$

doch, wie wir kürzlich berichteten<sup>6)</sup>, Schwierigkeiten. Erst unter Einhaltung gewisser Bedingungen erhielten wir neuerdings statt des gewünschten Amins (II.) in geringer Ausbeute einen kristallisierten, unbeständigen Kohlenwasserstoff, welcher sich überraschenderweise als Dibenzofulven (III.) erwies. Eine derartige Spaltung eines Urethans über die Amin-Stufe hinweg zum ungesättigten Kohlenwasserstoff ist unseres Wissens noch nicht beschrieben und soll an vorliegendem und ähnlichen Fällen noch eingehender untersucht werden<sup>7)</sup>.

Der unerwartete Reaktionsverlauf veranlaßte uns, auch die Reihe des 2.7-Dibrom-fluorens zu untersuchen. Bei der Spaltung des analog dem bromfreien Urethan (I.) dargestellten [2.7-Dibrom-fluorenyl-9-methyl]-urethans (IV.) konnten wir jedoch weder das zu erwartende Amin, noch 2.7-Dibrom-dibenzofulven (V.) fassen.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von H. Jassoy, Frankfurt a. M. 1922.

<sup>2)</sup> 6. Mitteilung: B. 54, 2133 [1921].

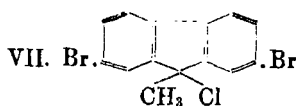
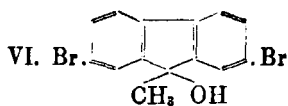
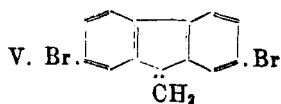
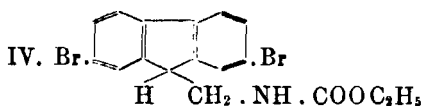
<sup>3)</sup> B. 33, 667 [1900]; A. 348, 12 [1906].

<sup>4)</sup> C. 1915, II 407, 1916, I 1241; A. 415, 314 [1918].

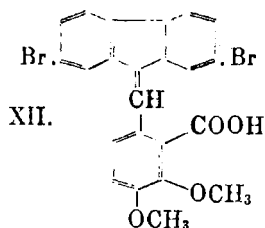
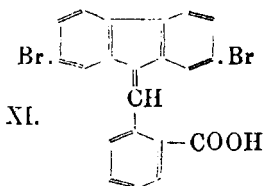
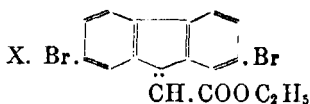
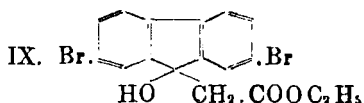
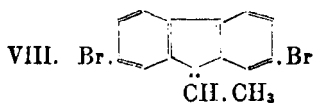
<sup>5)</sup> Versuche der Darstellung aus Fluoren und Formaldehyd: F. Henle, Dissertation (München 1902), S. 103; aus 9-Methyl-9-oxy-fluoren,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ : M. Daufresne, Bl. [4] 1, 1234 [1907]; aus Dibenzofulvanol,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ : Ch. Courtot, C. 1916, I 1242. — Einem von W. Manchot und P. Krische bei der Entschwefelung von Bidiphenylthiopinakon erhaltenen, von den Autoren als 1.1-Diphenyl-äthen beschriebenen (A. 337, 196 [1904]) beständigen, tiefarbigem Kohlenwasserstoff kann wegen dieser Eigenschaften nicht die angenommene Konstitution zukommen. Vergl. dazu auch Ch. Courtot, C. 1916, I 1242.

<sup>6)</sup> B. 54, 2136 [1921].

<sup>7)</sup> vergl. die folgende Abhandlung.



Dagegen ist dieses Fulven (V.) auf andere Art zugänglich. Bei Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid, Äthyl-magnesiumbromid usw. auf 2,7-Dibrom-fluorenon erhält man tertiäre Alkohole von der Art des 9-Methyl-9-oxy-2,7-dibrom-fluorens (VI.). Über die Zwischenstufe der dem 9-Methyl-9-chlor-2,7-dibrom-fluoren (VII.) entsprechenden Chloride gelang nun durch Chlorwasserstoff-Abspaltung die Darstellung des gesuchten 2,7-Dibrom-dibenzofulvens (V.) und des  $\omega$ -Methyl-2,7-dibrom-dibenzofulvens (VIII.). Ersteres zersetzt sich viel langsamer als Dibenzofulven (III.); das Methylderivat (VIII.) aber ist im Gegensatz zum entsprechenden Diphenylen-propen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_3$ <sup>1)</sup>, unbegrenzt haltbar.



Anhangsweise sei berichtet, daß 2,7-Dibrom-fluoren, welches, wie früher mitgeteilt<sup>2)</sup>, ein vorzügliches Reagens für eine Reihe aromatischer Aldehyde bildet, sich auch zur Kondensation mit Aldehydsäuren, wie Phthalaldehydsäure und Opiansäure, eignet. Die erhaltenen Verbindungen (XI und XII) sind im Versuchsteil beschrieben. Kondensationsprodukte der genannten Säuren mit Fluoren, deren Dar-

<sup>1)</sup> M. Daufresne, Bl. [4] 1, 1233 [1907].

<sup>2)</sup> A. Sieglitz, B. 53, 1233 [1920].

stellung A. Sieglitz seinerzeit vergeblich anstrebte<sup>1)</sup>, wurden schon früher von A. Bistrzycki und J. Hux<sup>2)</sup> dargestellt.

### Beschreibung der Versuche<sup>3)</sup>.

#### Dibenzofulven (III.).

6 g [Fluorenyl-9-methyl]-urethan<sup>4)</sup> wurden mit 18 g Calciumoxyd, welches sich stets etwas wasserhaltig erwies, im Wasserstoff-Strom bei 20—30 mm destilliert. In der Vorlage kondensierten sich neben stark nach Ammoniak riechenden Wassertröpfchen 0.2—0.3 g langer, farbloser Nadeln. Die Eigenschaften dieses Stoffes stimmten mit denen früher beschriebener Fulvène überein<sup>5)</sup>. Er entfärbte rasch Brom in Chloroform. Bei raschem Arbeiten ließ er sich unverändert aus wenig Methylalkohol umkrystallisieren und schmolz dann bei 46—48° (einmal wurde 51° beobachtet) zu einer fast farblosen Flüssigkeit. Beim Stehen jedoch trübte sich die klare, alkoholische Lösung rasch unter Bildung unlöslicher, hochschmelzender Flocken. Auch das feste Fulven erlitt beim Aufbewahren unter Sauerstoff-Aufnahme rasche Umwandlung zu amorphen, hochschmelzenden Produkten. Bei der Oxydation ergab es Fluorenon.

Bei den Analysen des Fulvens wurde trotz raschen Arbeitens stets zu wenig Kohlenstoff gefunden<sup>6)</sup>.

0.1813 g Sbst.: 0.6124 g CO<sub>2</sub>, 0.0917 g H<sub>2</sub>O. — 0.1233 g Sbst.: 0.4178 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (178.15). Ber. C 94.34, H 5.66.  
Gef. » 92.15, 92.44, » 5.66, 6.01.

Der Misch-Schmelzpunkt mit 9-Methyl-fluoren (Schmp. 45°)<sup>7)</sup>, dessen Bildung nicht ausgeschlossen schien<sup>8)</sup>, lag bei 25°. Während wir überdies vom Methyl-fluoren kein Pikrat erhalten konnten, ergab Dibenzofulven mit alkoholischer Pikrinsäure ein beständiges, in orangeroten Büscheln krystalli-

<sup>1)</sup> B. 53, 1232 [1920].

<sup>2)</sup> J. Hux, Dissertation (Freiburg (Schweiz) 1911), S. 53 und 56.

<sup>3)</sup> Einzelheiten in der Dissertation von H. Jassoy, Frankfurt a. M. 1922.

<sup>4)</sup> Darstellung: B. 54, 2136 [1921].

<sup>5)</sup> vergl.  $\gamma$ -Methyl-benzofulven, J. Thiele und H. M. Wüest, A. 415, 309 [1918].

<sup>6)</sup> vergl. J. Thiele und H. M. Wüest, A. 415, 309 [1918].

<sup>7)</sup> K. v. Auwers, A. 422, 224 [1921].

<sup>8)</sup> Bildung von Methyl-inden statt Benzofulven bei der Destillation von Benzofulven-carbonsäure mit Natronkalk, J. Thiele und M. Rüdiger, A. 347, 277, 281 [1906]; Bildung von Methyl-dibrom-fluoren statt Dibrom-dibenzofulven bei der Destillation von Methyl-chlor-dibrom-fluoren, diese Abhandlung, S. 2037/8.

sierendes Pikrat vom Schmp. 152—153°. Zur weiteren Reinigung war die Menge unzureichend.

3.494 mg Sbst.: 7.66 mg CO<sub>2</sub>, 1.21 mg H<sub>2</sub>O. — 4.338 mg Sbst.: 9.54 mg CO<sub>2</sub>, 1.45 mg H<sub>2</sub>O. — 5.042 mg Sbst.: 11.08 mg CO<sub>2</sub>, 1.37 mg H<sub>2</sub>O. — 2.902 mg Sbst.: 0.264 ccm N (17°, 757 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (407.23).

Ber. C 58.96, H 3.22, N 10.32.  
Gef. » 59.81, 60.00, 59.95, » 3.88, 3.74, 3.04, » 10.67.

Polymeres Dibenzofulven. Bei der Destillation des Urethans verblieb im Retortenhals ein bernsteinähnliches, unlösliches Harz, welches nach dem Auskochen mit Chloroform farblos wurde.

0.1556 g Sbst.: 0.5377 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1737 g Sbst.: 0.6037 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.2295 g Sbst.: 0.7893 g CO<sub>2</sub>, 0.1153 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)<sub>n</sub> (178.15)<sub>n</sub>. Ber. C 94.34, H 5.66.  
Gef. » 94.27, 94.82, 93.82, » 5.95, 5.68, 5.62.

Die Analysen des Stoffs ließen auf polymeres Dibenzofulven schließen. Schmp. bei 290°, nach Erweichen bei 255°.

#### 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-9-essigsäure-äthylester (IX).

16.7 g 2.7-Dibrom-fluorenon, 9.8 g Brom-essigsäure-äthylester und 3.5 g mit Bromwasserstoffsäure angeätztes Zink wurden in 150 ccm reinem, trockenem Benzol in der früher von uns beschriebenen Weise<sup>1)</sup> umgesetzt. Farblose Blätter. Schmp. 106—107° nach Krystallisation aus Benzol oder Ligroin.

0.1658 g Sbst.: 0.2933 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (426.04). Ber. C 47.90, H 3.31.  
Gef. » 48.26, » 3.26.

Bei der Vakuumdestillation erfolgte Rückbildung<sup>2)</sup> von Dibromfluorenon. Beim 16-stündigen Kochen des Esters (3 g) mit Zink (5 g) und Eisessig (60 ccm) unter zeitweiser Zufügung von konz. Salzsäure (80 ccm) entstand 1.8 g der kürzlich von uns beschriebenen 2.7-Dibrom-fluoren-9-essigsäure<sup>3)</sup>.

#### 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-9-essigsäure.

Man erhitzte den Ester (IX.) mit starker Kalilauge, filtrierte von rückgebildetem<sup>4)</sup> Dibrom-fluorenon und säuerte das Filtrat an. Nach Krystallisation aus einem Gemisch von Tetralin und Toluol schmolzen die feinen, farblosen Nadelchen bei 205—206°.

<sup>1)</sup> B. 54, 2135 [1921]. <sup>2)</sup> vergl. G. Schroeter, B. 41, 10 [1908].

<sup>3)</sup> B. 53, 2245 [1920].

<sup>4)</sup> Ähnliche Rückbildungen beschrieb J. v. Braun, A. 314, 168 [1901]; B. 50, 1659 [1917].

0.1190 g Sbst.: 0.1987 g CO<sub>2</sub>, 0.0323 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (398.00). Ber. C 45.25, H 2.53.

Gef. » 45.55, » 3.04.

In konz. Schwefelsäure löste sich die Säure mit tieferer Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die früher von uns beschriebene Dibrom-dibenzofulven-carbonsäure<sup>1)</sup> in gelben Flocken aus.

### 2.7-Dibrom-dibenzofulven- $\omega$ -carbonsäure-äthylester (X).

Zur Wasserabspaltung erhitzte man den Oxy-ester (IX.) bei 18 mm auf 100°. Der ungesättigte Ester schmolz, wie früher von uns angegeben<sup>2)</sup>, bei 172—173°. Ausbeute 13 g aus 16.7 g 2.7-Dibrom-fluoren.

### 2.7-Dibrom-fluoren-9-essigsäure-hydrazid.

6.5 g des nach unseren früheren Angaben<sup>3)</sup> aus dem ungesättigten Ester (X.) bereiteten 2.7-Dibrom-fluoren-9-essigsäure-äthylesters, dessen Schmelzpunkt wir etwas tiefer als früher verzeichnet bei 90° fanden, wurden mit 4.2 g 90-proz. Hydrazin-hydrat 12 Stdn. rückfließend gekocht. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 247—248°. Ausbeute 5 g.

0.1412 g Sbst.: 0.2377 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O. — 0.1397 g Sbst.: 8.45 ccm N (20°, 760 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (396.04). Ber. C 45.47, H 3.05, N 7.08.

Gef. » 45.93, » 2.93, » 7.05.

Das Aceton-hydrazon wurde durch 3-stündiges Erhitzen von 3 g Hydrazid und 2 g Aceton in absolutem Alkohol dargestellt. Farblose Nadeln aus Toluol. Schmp. 234—235°.

0.1213 g Sbst.: 0.2204 g CO<sub>2</sub>, 0.0441 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 9.25 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (436.08). Ber. C 49.55, H 3.70, N 6.43.

Gef. » 49.57, » 4.07, » 6.71.

Das Benzaldehydrazon entstand bei 3-stündigem Kochen von 4 g Hydrazid mit 1.6 g Benzaldehyd in 150 ccm Alkohol. Farblose Nadeln aus Xylol. Schmp. 256—257°.

0.1196 g Sbst.: 0.2397 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1408 g Sbst.: 6.9 ccm N (23°, 760 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (484.10). Ber. C 54.56, H 3.33, N 5.79.

Gef. » 54.68, » 3.59, » 5.65.

<sup>1)</sup> B. 53, 2245 [1920].

<sup>2)</sup> B. 53, 2245 [1920].

<sup>3)</sup> B. 53, 2246 [1920].

## [2.7-Dibrom-fluorenyl-9-methyl]-urethan (IV.).

2 g Hydrazid wurden, in 40 ccm Eisessig gelöst, vorsichtig mit einer Lösung von 0.4 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Das ausgefallene Azid wurde getrocknet (1.7 g) und mit überschüssigem, reinem Äthylalkohol 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Urethan bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 191—192°.

0.1545 g Sbst.: 0.2739 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O. — 0.1657 g Sbst.: 5.1 ccm N (21°, 765 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub> (425.06). Ber. C 48.01, H 3.56, N 3.30.

Gef. » 48.36, » 3.61, » 3.60.

Bei der Verarbeitung mit Calciumoxyd in der oben beschriebenen Weise destillierte in die Vorlage ein Stoff vom Schmp. 175—176° (unter Erweichen bei 123—124°). Dieser entfärbte Brom in Chloroform nur äußerst schwach, auch zeigte er keine Amin-Eigenschaften.

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

Man setzte 0.7 g Magnesium mit 5 g Jodmethyl und 15 ccm Äther um, fügte zu der gekühlten Lösung 50 ccm Äther und dann 4 g reines 2.7-Dibrom-fluorenon. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten gelinde erwärmt, dann mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt und die ätherische Lösung mit schwefliger Säure vom gebildeten Jod befreit. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat hinterläßt sie das Carbinol, welches aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 162—163° krystallisiert.

0.1216 g Sbst.: 0.2116 g CO<sub>2</sub>, 0.0315 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub> (353.99). Ber. C 47.48, H 2.85.

Gef. » 47.47, » 2.90.

## 9-Methyl-9-chlor-2.7-dibrom-fluoren (VII.).

Das aus 4 g Dibrom-fluorenon wie oben dargestellte Carbinol (VI.) wurde ohne Reinigung nach dem Abdestillieren des Äthers in 50 ccm Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und ein Gemisch von 20 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Eisessig zugesetzt. Das sofort ausfallende Chlorid erscheint nach Krystallisation aus Alkohol in feinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 182—183°.

0.1555 g Sbst.: 0.2584 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O. — 0.1273 g Sbst.: 0.1782 g Halogensilber.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ClBr<sub>2</sub> (372.44). Ber. C 45.13, H 2.44, Cl + Br 52.44.

Gef. » 45.33, » 2.31, » 52.68.

Destillation im Vakuum führte nicht unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu Dibrom-dibenzofulven (V.), sondern unter eigenartiger

Reduktion<sup>1)</sup> zu dem früher beschriebenen 9-Methyl-2.7-dibrom-fluoren<sup>2)</sup>. Schmp. 136° (Mischprobe).

### 2.7-Dibrom-dibenzofulven (V.).

Die Lösung von 1.2 g reinem Chlorid (VII.) in 35 ccm Eisessig wurde 5 Minuten zum Sieden erhitzt, dann von wenig gebildeten Flocken filtriert und abgekühlt. Die ausgeschiedenen feinen, farblosen Nadelchen schmolzen nach nochmaliger rascher Krystallisation aus Benzol oder absol. Alkohol bei 205—206°.

0.1212 g Sbst.: 0.2244 g CO<sub>2</sub>, 0.0270 g H<sub>2</sub>O. — 0.0828 g Sbst.: 0.1532 g CO<sub>2</sub>, die Wasserbestimmung ging verloren. — 0.1252 g Sbst.: 0.1392 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (335.97). Ber. C 50.02, H 2.40, Br 47.58.

Gef. > 50.51, 50.48, > 2.49, > 47.32.

Brom in Chloroform wurde rasch entfärbt. Die klare Eisessig-Lösung trübte sich nach mehrtägigem Stehen unter Bildung unlöslicher Flocken. Im Vakuum war die reine Substanz mehrere Tage unverändert haltbar. Mit alkoholischer Pikrinsäure entstand kein Pikrat.

### 9-Äthyl-9-oxy-2.7-dibrom-fluoren.

Aus 1 g Magnesium, 2.5 g Bromäthyl und 4 g Dibrom-fluorenc<sub>2</sub>. Farblose Stäbchen oder derbe Prismen aus Benzol. Schmp. 133—134°.

0.1791 g Sbst.: 0.3194 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>OBr<sub>2</sub> (368.01). Ber. C 48.93, H 3.29.

Gef. > 48.65, > 3.55.

### 9-Äthyl-9-chlor-2.7-dibrom-fluoren.

Wie der Methylkörper (VII.) dargestellt. Glitzernde, farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 171°.

0.1806 g Sbst.: 0.3114 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClBr<sub>2</sub> (386.47). Ber. C 46.60, H 2.87.

Gef. > 47.04, > 2.97.

### ω-Methyl-2.7-dibrom-dibenzofulven (VIII.).

1 g reines Chlorid wurde mit 20 ccm Eisessig 3 Stdn. rückfließend gekocht. Beim Erkalten krystallisierten wollige, farblose Nadelchen, welche nach Krystallisation aus Eisessig bei 130—131° schmolzen. Entfärbt Brom in Chloroform und ist unbegrenzt haltbar.

<sup>1)</sup> vergl. Anmerkung 8 auf S. 2034.

<sup>2)</sup> A. Sieglitz, B. 53, 2246 [1920].

0.1450 g Sbst.: 0.2750 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O. — 0.0483 g Sbst.: 0.0513 g AgBr.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (350.00). Ber. C 51.45, H 2.88, Br 45.67.  
Gef. » 51.74, » 3.04, » 45.20.

9-*n*-Propyl-9-oxy-2.7-dibrom-fluoren.

Aus 1 g Magnesium, 3 g *n*-Propylbromid (Kahlbaum), 15 ccm absol. Äther und 5 g Dibrom-fluorenon entstanden nur 0.3 g analysenreines Carbinol, welches durch vielmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol aus einem Gemisch höherschmelzender Stoffe herauspräpariert wurde. Kleine, harte, farblose Platten vom Schmp. 150—151°.

0.1124 g Sbst.: 0.2072 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub> (382.03). Ber. C 50.28, H 3.69.  
Gef. » 50.29, » 3.85.

Gelegentlich der Herstellung der beschriebenen Carbinole wurde auch das einfache 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren bereitet. Es entstand durch Reduktion von 2.7-Dibrom-fluorenon mit Aluminium-amalgam in feuchtem Äther. Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmp. 168°.

0.1080 g Sbst.: 0.1827 g CO<sub>2</sub>, 0.0229 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub> (339.97). Ber. C 45.91, H 2.37.  
Gef. » 46.15, » 2.37.

Ebenso entstand aus Fluorenon<sup>1)</sup> in guter Ausbeute Fluorenol.

[Benzal-9-dibrom-2.7-fluoren]-2'-carbonsäure (XI).

Die siedend heiße Lösung von 1 g 2.7-Dibrom-fluoren und 0.46 g *o*-Phthalaldehydsäure in 150 ccm absol. Alkohol wurde mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 10 ccm Alkohol versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch kann man nach mehrstündigem Stehen unter Verschluss, wobei sich das Natriumsalz der neuen Säure teilweise ausscheidet, durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern letztere abscheiden. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt sie den Schmp. 224°, nach Erweichen bei 218°. Kleine, gelbe Nadelchen. Ausbeute 0.2 g analysenreiner Säure.

0.1256 g Sbst.: 0.2555 g CO<sub>2</sub>, 0.0312 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (456.05). Ber. C 55.28, H 2.65.  
Gef. » 55.50, » 2.78.

Der Äthylester, dargestellt durch 8-stündiges Kochen mit äthylalkoholischer Schwefelsäure, bildet verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmp. 140°.

0.1015 g Sbst.: 0.0784 g AgBr.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (484.09). Ber. Br 33.02. Gef. Br 32.87.

<sup>1)</sup> vergl. dagegen J. Böeseken, C. 1915, I 1378.



3'.4'-Dimethoxy-[benzal-9-dibrom-2.7-fluoren]-2'-carbon-  
säure (XII).

Aus Opiansäure und Dibrom-fluoren. Mattgelbe, mikrosko-  
pische Stäbchen aus Eisessig. Schmp. 249—250° nach vorherigem  
Erweichen.

0.0836 g Sbst.: 0.1646 g CO<sub>2</sub>, 0.0264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (516.09). Ber. C 53.50, H 3.13.

Gef. » 53.71, » 3.53.

Äthylester. Große, tiefgelbe Spieße aus Alkohol. Schmp. 135°.

0.1988 g Sbst.: 0.4035 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.1130 g Sbst.: 0.0790 g  
AgBr.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (544.13). Ber. C 55.16, H 3.70, Br 29.38.

Gef. » 55.37, » 3.68, » 29.75.

In ätherischer Lösung entstand durch Reduktion der Fulven-  
Doppelbindung mit aktiviertem Aluminium der entsprechende Di-  
hydro-ester. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 90°.

0.0978 g Sbst.: 0.1976 g CO<sub>2</sub>, 0.0357 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (546.15). Ber. C 54.95, H 4.06.

Gef. » 55.12, » 4.09.

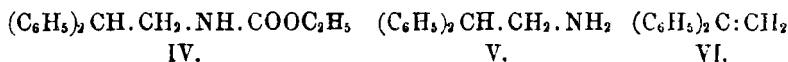
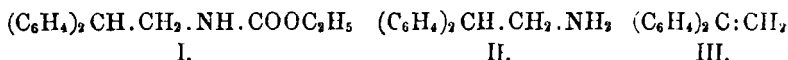
228. A. Sieglitz:

Über die Spaltung des [1.1-Diphenyl-äthyl-2]-urethans.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. März 1922.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> berichtet wurde, ließ  
sich bei der Destillation von [Fluorenyl-9-methyl]-urethan (I.) mit  
Calciumoxyd nicht das erwartete Amin (II.), sondern nur geringe  
Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, des 1.1-Diphenyl-  
äthens (III.), fassen.



Um festzustellen, ob auch bei anderen Urethanen Spaltung über  
die Amin-Stufe hinaus möglich ist, wurde das nahverwandte  
[1.1-Diphenyl-äthyl-2]-urethan (IV.) dargestellt und mit Calcium-  
oxyd destilliert. Diesesmal entstand [1.1-Diphenyl-äthyl-2]-amin  
(V.). Der zu erwartende Kohlenwasserstoff, das 1.1-Diphenyl-

<sup>1)</sup> B. 55, 2032 [1922].