

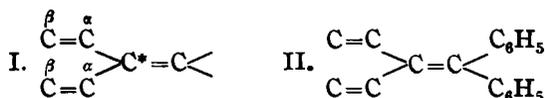
### 392. Ernst Bergmann und Alfred Freiherr von Christiani: Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung, I.: Über die Einwirkung von Halogenen auf Fulvene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1930.)

Von W. Schlenk und E. Bergmann<sup>1)</sup> ist vor kurzem auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials die valenzchemisch bemerkenswerte Tatsache festgestellt worden, daß für die Additionsfähigkeit von Äthylenen gegen Alkalimetalle entgegengesetzte Regeln gelten wie für die Addition von Halogenen. Je leichter eine Verbindung Halogen addiert, um so schwieriger nimmt sie Alkalimetall auf und umgekehrt. Da man sich gewöhnt hat, die Leichtigkeit der Brom-Addition an ein Äthylen auf die Größe der den Äthylen-Kohlenstoffatomen zur Verfügung stehenden Partialvalenz-Beträge zurückzuführen, ergibt sich, daß ein Äthylen-Kohlenstoffatom um so leichter Alkalimetall addiert, gegen Alkalimetall also um so ungesättigter ist, je gesättigter es nach der bisher üblichen Betrachtungsweise war.

Dieser letzte Satz enthält zweifellos eine so ungewohnte Behauptung, daß wir es unternommen haben, in einem besonders gearteten Fall ihn an weiterem Tatsachenmaterial zu prüfen, nämlich im Fall der Fulvene — Versuche, die schon deshalb nicht uninteressant schienen, weil sie einen Beitrag zur Kenntnis dieser bemerkenswerten und relativ noch wenig erforschten Körperklasse versprachen. H. Staudinger<sup>2)</sup> war wohl der erste, der aus einer Anwendung der Thieleschen Partialvalenz-Auffassung heraus den Schluß zog, daß in dem Schema I das charakteristische (mit einem \* bezeichnete) Kohlenstoffatom nur ganz geringe Restaffinität besitzt. Die



Versuche auf alkali-organischem Gebiete zeigten, daß dieses Kohlenstoffatom in ganz besonders hohem Maße zur Aufnahme von Alkalimetallen befähigt ist. Wir haben nun die gleichsam antipodische Einwirkung von Halogen (Chlor und Brom) auf Fulvene untersucht und können zusammenfassend aussagen: Das charakteristische Fulven-Kohlenstoffatom ist in Übereinstimmung mit der anfangs skizzierten Theorie zur Aufnahme von Halogen so gut wie ganz ungeeignet.

Bevor wir in die Schilderung unserer experimentellen Ergebnisse eintreten, möchten wir einige Bemerkungen allgemeiner Natur machen: Die Addition an ein Äthylen ist in jedem Falle primär asymmetrisch, d. h. es wird zunächst an einem Äthylen-Kohlenstoffatom Halogen molekular aufgenommen; die so gebildete labile Zwischenverbindung gibt erst in zweiter Phase unter intramolekularem Valenz-Ausgleich das endgültige Bromprodukt. Für diese Auffassung, die wohl zuerst von Reich<sup>3)</sup> ausgesprochen worden

<sup>1)</sup> A. 479, 42 [1930].

<sup>2)</sup> Staudinger, Die Kette, S. 109.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 90, 177 [1914]. — Sie erklärt vielleicht auch die Tatsache, daß Äthylen in gewissen komplexen Platinverbindungen nur eine Koordinationsstelle besitzt. Vergl. Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, S. 172ff. (Braunschweig. 1923).

ist, lassen sich zahlreiche Argumente anführen. Es sei hier nur an die bemerkenswerten Resultate von J. Meisenheimer<sup>4)</sup> erinnert, der bei der Bromierung des Triphenyl-äthylens die Bildung eines labilen Zwischenproduktes sicher nachwies. Die Stabilisierung eines solchen Zwischenproduktes kann natürlich in der verschiedensten Weise erfolgen. Es kann entweder in das normale Dibromid des angewandten Äthylens übergehen — was die gewöhnlichste Reaktion darstellen dürfte —, oder es kann das molekular gebundene Brom zu Substitutions-Reaktionen im selben Molekül verbraucht werden.

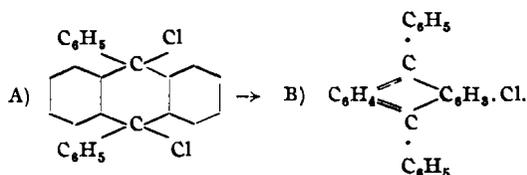
Es ist ja wahrscheinlich, daß auch in einer Nebenvalenz-Verbindung, wie sie etwa in dem Zwischenprodukt der Halogen-Einwirkung auf ein Äthylen anzunehmen ist, der molekulare Zusammenhang der Halogenatome gelockert, das Halogen also aktiviert worden ist. So wird es verständlich, daß tetraaryl-substituierte Äthylene von Brom entweder überhaupt nicht angegriffen oder aber in den Benzolkernen substituiert werden. Die Bildung von Tetra-*p*-bromphenyl-äthylen aus Tetraphenyl-äthylen und Brom<sup>5)</sup> ist beispielweise so zu deuten, daß primär ein unbeständiges, durch Nebenvalenzen zusammengehaltenes Bromid gebildet wird, in dem das Brom aktiviert und somit zu Substitutions-Reaktionen befähigt ist<sup>6)</sup>. Für die Addition des bekanntlich halogen-ähnlichen Stickstoffdioxids an Doppelbindungen ist die skizzierte Betrachtungsweise von W. Schlenk und seinen Mitarbeitern<sup>7)</sup> sicher bewiesen worden<sup>8)</sup>.

Aus diesen Überlegungen heraus kamen für unsere Versuche im wesentlichen nur Fulvene vom Typus II in Betracht, weil hier auch nicht etwa

<sup>4)</sup> A. 456, 126 bzw. 139 [1927].

<sup>5)</sup> Biltz, A. 296, 231 [1897]; Manchot u. Krische, A. 337, 194 [1904].

<sup>6)</sup> Ein besonders interessantes Beispiel für diese Auffassung wird gegenwärtig in unserem Laboratorium eingehend studiert. 9.10-Diaryl-9.10-dihalogen-9.10-dihydro-anthracene (A) gehen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abgabe von Halogenwasserstoff in  $\alpha$ -Halogen-9.10-diaryl-anthracene (B) über; z. B.:



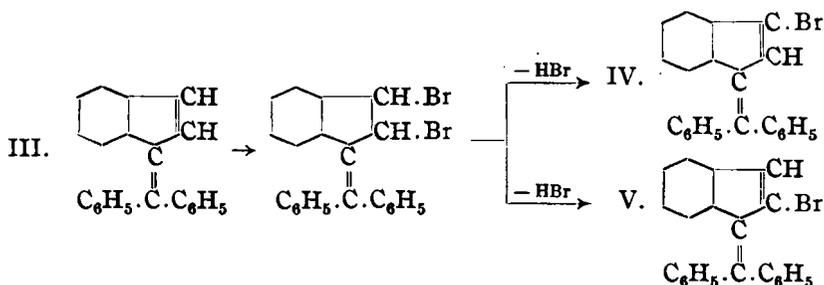
vergl. Guyot u. Staehling, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 1104, u. zw. 1117 [1905]. Molekulares Halogen führt nach den vorliegenden Tatsachen (Barnett u. Matthews, B. 59, 1429, u. zw. 1434 [1926]) nicht zu analogen Verbindungen. — Vergl. dazu auch die Umwandlung von Tetraphenyl-äthylendichlorid in 4-Chlor-tetraphenyl-äthylendichlorid, Norris, Thomas u. Brown, B. 43, 2952 [1910]. <sup>7)</sup> A. 394, 178, u. zw. 205 [1912].

<sup>8)</sup> Die primär halbseitige Addition an Doppelbindungen ist somit keine Eigentümlichkeit gewisser Alkalimetall-Additionen. Für letztere bedarf es also keiner besonderen Theorie, wie sie etwa Ziegler, A. 473, 36 [1929], verlangt hat.

Es verdient übrigens hervorgehoben zu werden, daß auch vom elektronentheoretischen Standpunkt die Annahme eines asymmetrischen Zwischenproduktes die wahrscheinlichste ist; vergl. Burton u. Ingold, C. 1929, II 2327. Möglicherweise liegen in den von P. Pfeiffer und R. Wizinger, A. 461, 132 [1928], beschriebenen, aus gewissen Diaryl-äthylenen und Halogen erhaltenen labilen Verbindungen solche Zwischenprodukte vor.

durch die Halogen-Additionsfähigkeit des endständigen Kohlenstoffatoms im gekreuzt konjugierten System eine natürlich die Valenz-Verhältnisse des ganzen Moleküls umstürzende Primärreaktion an dem genannten Kohlenstoffatom möglich war. Die weitaus meisten Versuche haben wir an Fulvenen der Inden-Reihe ausgeführt.

Das gelbe Diphenyl-benzofulven (III) reagiert in Chloroform-Lösung glatt mit zwei Atomen Brom. Es entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff ein gelbes Monobrom-Substitutionsprodukt. Für diesen Körper kommen zwei Konstitutionsformeln in Betracht, entsprechend dem Schema:



Wir geben Formel IV den Vorzug<sup>9)</sup>, weil nach den Beobachtungen von Wieland und Klob<sup>10)</sup> und nach unseren eigenen, weiter unten zu schildernden Erfahrungen Eintritt von Halogen in die  $\alpha$ -Stellung eines Fulvens eine Farbvertiefung hervorzurufen pflegt. Sicher ist — insbesondere die gelbe Farbe der Bromverbindung beweist dies —, daß das Halogen die charakteristische Fulven-Doppelbindung unangegriffen gelassen hat.

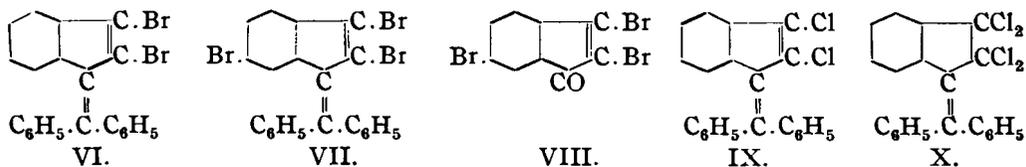
In noch überzeugenderer Weise erhellt diese Tatsache aus dem Verhalten des Diphenyl-benzofulvens (III) gegen mehr als zwei Atome Brom. Es ist uns nicht gelungen, ein Dibrom-Derivat des Diphenyl-benzofulvens zu fassen, das in analoger Weise die Konstitution VI hätte haben sollen. Diese Verbindung wird nämlich außerordentlich glatt im Benzolkern des Indens durch Brom substituiert, so daß auch bei Anwendung von vier Atomen Brom die Reaktion sich derart vollzieht, daß ein Teil der Moleküle unter Verbrauch von je 6 Atomen Brom ein rotgelbes Brom-Substitutionsprodukt  $C_{22}H_{13}Br_3$  (VII) liefert. Es ist sicherlich auffallend und sehr bezeichnend, daß das primär fraglos gebildete Dibrom-Substitutionsprodukt (IV) eher in einem Benzolkern Substitution erleidet als an der bereit stehenden und allgemein recht reaktionsfähigen Fulven-Doppelbindung Halogen additiv aufzunehmen.

Der Konstitutions-Beweis für die erhaltene Verbindung wurde auf oxydativem Wege erbracht. Es entstand dabei als charakteristisches Produkt

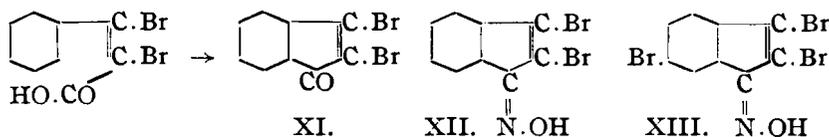
<sup>9)</sup> Daß das Brom im Inden-Fünfring eingetreten ist, ergibt sich aus der Oxydierbarkeit der Verbindung zu einer brom-freien Substanz  $C_{22}H_{14}O_2$ , deren Konstitution wir bisher nicht aufgeklärt haben.

<sup>10)</sup> A. 470, 201, u. zw. 208 [1929].

2.3.6-Tribrom-indon (VIII), dessen Konstitution unter anderem auf Grund folgender Überlegungen sichergestellt erscheint:



$\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-zimtsäure läßt sich bekanntlich in 2.3-Dibrom-indon (XI) überführen, in dem die Stellung der Halogenatome sich aus folgendem Reaktionsschema ergibt:



Das Oxim (XII) des 2.3-Dibrom-indons nimmt beim Übergießen mit Brom substituierend ein Atom des Halogens auf<sup>11)</sup> und gibt ein 2.3.6-Tribrom-indon-oxim (XIII), das sich als identisch erweist mit dem Oxim des von uns dargestellten 2.3.6-Tribrom-indons (VIII). Die Stellung des dritten Bromatoms ist natürlich von vornherein nicht sicher, aber auch für unser Problem nicht von Interesse<sup>12)</sup>. Wir vermuten, daß es in *meta*-Stellung zum Fulven-Kohlenstoffatom eingetreten ist, und zwar aus folgenden zwei Gründen: 1. Auch beim Diphenyl-dibenzofulven (XX) tritt — wie weiter unten gezeigt wird — das Brom substituierend in *meta*-Stellung zum Fulven-Kohlenstoffatom ein; 2. die Bromierung des Benzophenons führt zum *m*, *m'*-Dibrom-benzophenon<sup>12a)</sup>.

Das Verhalten des Diphenyl-benzofulvens gegen Chlor entspricht im Prinzip dem gegen Brom. Einwirkung von 1 Mol. Chlor führt zu einem leuchtend gelben Monochlor-Substitutionsprodukt, dem eine Formel entsprechend IV oder V zukommt. Einwirkung von 4 Atomen Chlor gestattet diesfalls — offenbar infolge der geringeren Substitutions-Fähigkeit des Chlors gegenüber dem Brom — die Bildung eines Dichlor-Substitutionsprodukts (IX). Letzteres ist eine prächtig krystallisierende, orangerote Verbindung, die bei der Oxydation in 2.3-Dichlor-indon (und Benzophenon) zerfällt (entsprechend XI). Einwirkung von noch mehr Chlor liefert ein Dichlor-Additionsprodukt (X) der 1-Benzhydryliden-2.3-dichlorinden-Verbindung, dessen besondere Natur durch den beim Schmelzen erfolgenden Zerfall in Verbindung IX und Chlor klar wird.

Eine analoge Reaktion im Fall der Brom-Einwirkung war von vornherein nicht zu erwarten, denn ein tetrasubstituiertes Äthylen ist ja im allgemeinen gegen Brom ganz reaktionslos (wenn nur die Substituenten genügend groß sind), während Chlor in solchen Fällen mitunter noch addiert wird. Das zeigt sich z. B. am Tetraphenyl-äthylen, das bekanntlich Chlor in allerdings recht labiler Bindung aufzunehmen befähigt ist.

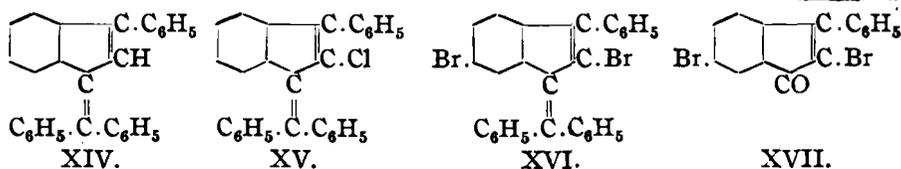
<sup>11)</sup> Roser u. Haselhoff, A. **247**, 143 [1888].

<sup>12)</sup> Wir werden den sicheren Konstitutions-Beweis gelegentlich nachholen.

<sup>12a)</sup> Demuth u. Dittrich, B. **23**, 3614 [1890].

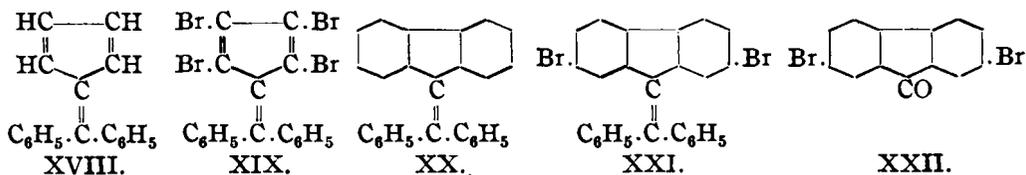
Als zweiten Vertreter der Benzofulvene untersuchten wir das Triphenyl-benzofulven ( $\alpha$ -Benzhydryliden-3-phenyl-inden) (XIV). Beim Behandeln mit Chlor wird in diesem Körper das  $\alpha$ -ständige H-Atom durch Chlor substituiert, oder präziser: es findet Addition an der Ring-Doppelbindung und HCl-Abspaltung statt. Es entsteht also  $\alpha$ -Benzhydryliden-2-chlor-3-phenyl-inden (XV). Dieses leuchtend rotviolette, chlorierte Fulven ist bereits von Wieland und Klob<sup>10)</sup> auf anderem Wege erhalten worden. Seine Konstitution ist von den genannten Forschern durch gelinde Reduktion zum  $\alpha$ -Benzhydryliden-3-phenyl-inden (XIV) erwiesen worden.

Die Reaktion mit Brom führt von letztgenanntem Körper zu einem Dibrom-Substitutionsprodukt (XVI), für das auf Grund seiner tiefen Farbe angenommen werden muß, daß die  $\alpha$ -Stellung durch Brom substituiert ist. Das zweite Bromatom muß wieder, wie im Fall des Diphenyl-benzofulvens (III), unter Substitution eines Benzol-Wasserstoffatoms in die Verbindung eingetreten sein, so daß auch hier das Brom seine größere substituierende Fähigkeit beweist. Oxydation führt Verbindung XVI in ein Di-



brom-phenyl-indon (XVII) über, in dem wir auf Grund derselben Überlegungen wie im Fall des Tribrom-Derivats vom Diphenyl-benzofulven (III) das zweite Bromatom in *m*-Stellung zum Carbonyl annehmen. Addition von Halogen an die Fulven-Doppelbindung könnte auch bei dem Kohlenwasserstoff XIV nicht beobachtet werden.

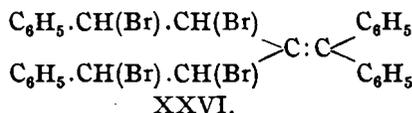
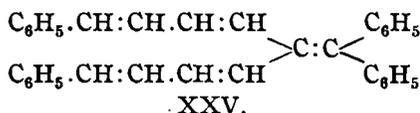
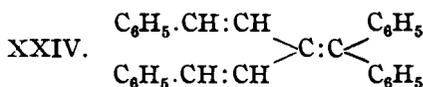
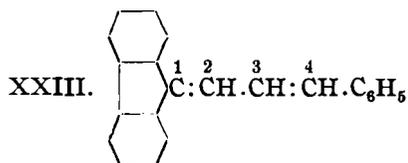
Zu demselben Schluß führten unsere Versuche am Diphenyl-fulven (XVIII). Es entstand — allerdings in sehr mäßiger Ausbeute — beim Behandeln mit überschüssigem Brom ein prachtvoll krystallisierendes Tetra-brom-Substitutionsprodukt, dem wir auf Grund seiner leuchtend blauen Farbe die Formel XIX zuschreiben<sup>13)</sup>.



<sup>13)</sup> Von Thiele u. Balhorn, A. 348, 13 [1906], sind beim Arbeiten in Äther-Lösung zwei nicht besonders gut definierte Brom-Additionsprodukte des Diphenyl-fulvens,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_4$ , isoliert worden. Bei unseren Versuchen in Chloroform-Lösung haben wir solche Verbindungen nie aufgefunden; offenbar begünstigt Chloroform die HBr-Abspaltung aus solchen Bromiden mehr als Äther. Allgemein bei unseren Versuchen Äther als Lösungsmittel zu verwenden, hat sich als ungünstig erwiesen.

Diphenyl-dibenzofulven (Benzhydryliden-fluoren) (XX) addiert gleichfalls kein Brom, wie nach den bisher geschilderten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war. Es entsteht vielmehr ein Dibrom-Substitutionsprodukt der Formel XXI. Seine Konstitution wurde wie üblich auf oxydativem Wege sichergestellt. Es bildete sich (neben Benzophenon) 2,7-Dibrom-fluorenon (XXII).

Die Inaktivität des Fulven-C-Atoms gegen Halogen in der Verbindung XIX erklärt auch die schon vor längerer Zeit von Thiele und Henle<sup>14)</sup> gemachte Beobachtung, daß Cinnamyliden-fluoren (XXIII) nicht in 1,4-Stellung Brom aufnimmt, sondern an den C-Atomen 3 und 4, also an der nicht am Fluoren-Rest haftenden Doppelbindung<sup>15)</sup>.



Den bisher besprochenen Fulvenen cyclischer Struktur reihen sich in ihrem Verhalten gegen Brom die sog. „offenen Fulvene“ an, als deren Vertreter wir das 3-Diphenylmethylen-1,5-diphenyl-pentadien-(1,4) (XXIV) und das 3-Diphenylmethylen-1,5-distyryl-pentadien-(1,4) (XXV) untersucht haben. Für die erstere Verbindung ist bereits von Staudinger<sup>16)</sup> nachgewiesen worden, daß sie ein Tetrabromid liefert, dem wir mit Staudinger die Formel XXVI zuschreiben. Von der an zweiter Stelle genannten Verbindung, die 5 Doppelbindungen enthält, haben wir durch Brom-Titration exakt nachgewiesen, daß sie 4 Mol. Brom aufzunehmen imstande ist. Auch in diesen Fällen zeigt sich die charakteristische Fulven-Doppelbindung gegen Brom vollständig resistent.

Vom Standpunkt der eingangs skizzierten Anschauungen ist es vielleicht überraschend, daß Di-biphenylen-äthen (XXVII), wie schon Graebe und Mantz<sup>17)</sup> fanden, Chlor und Brom additiv aufnehmen kann. Nach unserer Meinung ist dieses Verhalten dadurch bedingt, daß im Di-biphenylen-äthen nicht mehr mit derselben Strenge das Vorliegen eines gekreuzt konjugierten Systems angenommen werden darf, wie in den bisher besprochenen Fulvenen. Es dürfte nämlich nicht ohne weiteres zugänglich sein, im Di-biphenylen-äthen die Doppelbindungen der Benzolringe festzulegen, wie es für die Konstruktion des gekreuzt-konjugierten Systems notwendig wäre. Dieselbe Überlegung gilt für die Derivate des Xanthens, unter denen wir

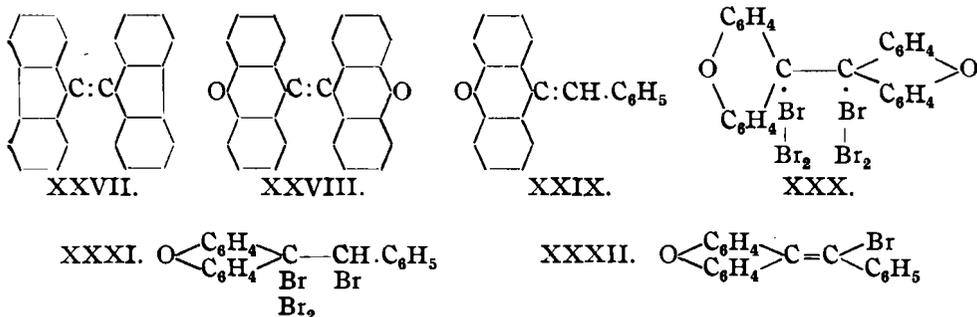
<sup>14)</sup> A. 347, 306 [1906].

<sup>15)</sup> Der Strukturbeweis für das fragliche Dibromid ist auf oxydativem Wege erbracht worden. Beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig entstanden Fluorenon und  $\alpha,\beta$ -Dibrom-hydrozimmtsäure.

<sup>16)</sup> B. 41, 1493 [1908].

<sup>17)</sup> A. 290, 242 [1896].

das Dixanthylen (XXVIII) und das Benzal-xanthen (XXIX) untersucht haben.



Auch in diesen Verbindungen ist das charakteristische Kohlenstoffatom zur Halogen-Aufnahme befähigt. Aber gerade die chemischen Eigenschaften der von Di-biphenylen-äthen (XXVII), Dixanthylen (XXVIII) und Benzal-xanthen (XXIX) sich ableitenden Halogen-Additionsprodukte zeigen, daß es sich hier um Verbindungen besonderer Art handelt, deren Halogen nicht mit dem Halogen etwa des Äthylenbromids zu vergleichen ist. Für das Dibrom-di-biphenylen-äthan ist bereits von Graebe und Mantz<sup>17)</sup> festgestellt worden, daß es beim Erwärmen mit alkohol. Kali in einer wohl ziemlich analogiösen Reaktion in Di-biphenylen-äthen zurückverwandelt wird, während z. B. Äthylenbromid von alkohol. Kali zu Äthylenglykol verseift wird. Vom Dixanthylen und Benzal-xanthen konnten überhaupt keine normalen Dibromide hergestellt werden. Dixanthylen gibt ein Hexabrom-Additionsprodukt (XXX), das schon von Hantzsch und Denstorff<sup>18)</sup>, sowie von Arndt<sup>19)</sup> beschrieben worden ist, Benzal-xanthen ein Tetrabrom-Additionsprodukt (XXXI). Beide Verbindungen enthalten labiles Brom. Das Derivat des Dixanthylen, das durch seine Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auffällt, führt *N*-Dimethyl-anilin beim Erwärmen in Methylviolett über<sup>20)</sup>. Das Tetrabromid (XXXI) des Benzal-xanthen spaltet schon bei der Siedetemperatur des Chloroforms Brom und Bromwasserstoff ab und geht dabei in  $\omega$ -Brom-benzal-xanthen (XXXII) über. Die erhaltenen Verbindungen sind somit als Perbromide aufzufassen. Die Bildung solcher absonderlichen Substanzen kann nach unserer Meinung auf Grund der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegten Anschauung und auf Grund der Tatsache einleuchtend erklärt werden, daß Triaryl-methylhalogenide gleichfalls zur Bildung von Perhalogeniden befähigt sind. Im letzteren Fall hat man im Anschluß an die bekannten Überlegungen von A. Werner<sup>21)</sup> anzunehmen, daß in der Bindung des Halogenatoms an den Triaryl-methylrest nicht die ganze Affinität des Halogens verbraucht ist; die unabgesättigt gebliebene Restvalenz kann sich durch Bildung einer molekularen Additionsverbindung betätigen, z. B. in der additionellen Aufnahme von Brom.

<sup>17)</sup> A. 349, 14, 31 [1906].

<sup>18)</sup> Arndt, Scholz u. Nachtwey, B. 57, 1903 [1924].

<sup>20)</sup> Ähnliches haben Wieland u. Krause, A. 443, 129, u. zw. 131 [1920], beim Dibromid des Dibenzofulvens beobachtet.

<sup>21)</sup> B. 39, 1278 [1906].

Die Bindung von Halogen an Fulven-Kohlenstoffatome verbraucht gleichfalls nicht die ganze Valenz-Energie des Halogens. Wenn also überhaupt ein solches Kohlenstoffatom Halogen aufnimmt, ist letzteres ungesättigt und kann sich durch Bildung von Perbromiden stabilisieren. Diese Tatsachen schaffen eine Parallelität zwischen Triarylmethylen und Fulvenen — oder besser gesagt: sie decken das Vorliegen einer solchen Parallelität auf. Es ist nämlich an anderer Stelle<sup>22)</sup> von dem einen von uns die Annahme ausgesprochen und begründet worden, daß prinzipiell alle Äthylene in einem Gleichgewicht stehen mit einer Diradikal-Form, und daß insbesondere bei den Fulvenen die letztere Form gegenüber der eigentlichen Äthylen-Form begünstigt ist.

Wir haben im Zusammenhang mit unserer Arbeit nach weiteren Argumenten für diese Auffassung gesucht, die nach unserer Meinung am besten die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fulvene zu deuten erlaubt, und möchten an dieser Stelle folgende Beobachtung mitteilen:

Wir haben eine größere Reihe von tieffarbigem Fulvenen auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und haben dabei ganz bedeutende Farbaufhellungen beobachtet, genau so, wie bekanntlich freie Radikale beim Abkühlen ihrer Lösungen infolge der Verschiebung des Radikal-Gleichgewichts eine Farbaufhellung erleiden. In Übereinstimmung mit seinem Verhalten gegen Brom steht die Temperatur-Abhängigkeit der Farbe beim Dixanthylen (XXVIII). Letzteres ist nämlich bei gewöhnlicher Temperatur fast farblos. Beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln nimmt es aber, wie zuerst Schönberg und Schütz<sup>23)</sup> mitgeteilt haben, reversibel eine intensiv blaue Farbe an. Man hat also etwa zu schließen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Dixanthylen die nicht fulven-ähnliche Äthylen-Formel besitzt, und daß mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der farbigen Diradikal-Form verschoben wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Versuche mit Diphenyl-benzofulven (III).

Diphenyl-benzofulven stellten wir nach der Vorschrift von Thiele und Merck<sup>24)</sup> dar, und zwar lieferten uns 60 g Inden 45 g reines Diphenyl-benzofulven.

#### 1. Diphenyl-benzofulven und 2 Atome Brom: 1-Benzhydryliden-2(3)-brom-inden (IV oder V?).

5 g Diphenyl-benzofulven wurden in Chloroform-Lösung mit einer chloroformischen Lösung von 2.85 g (= 0.9 ccm) Brom 48 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft und der ölige Rückstand mit wenig Essigester verrührt, was zur Ausscheidung von 3.1 g gelber Substanz führte. Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol erhielten wir sie in Form langer, gelber Nadeln vom Schmp. 151°<sup>25)</sup>.

0.1151 g Sbst.: 0.3093 g CO<sub>2</sub>, 0.0453 g H<sub>2</sub>O. — 3.487 mg Sbst.: 0.772 mg Br. — 0.174 mg Sbst. in 2.000 mg Campher: Δ = 10.6°.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Br. Ber. C 73.5, H 4.2, Br 22.3, M 359. Gef. C 73.3, H 4.4, Br 22.1, M 328.

<sup>22)</sup> E. Bergmann u. L. Engel, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 111, u. zw. 135 [1930].

<sup>23)</sup> B. 61, 478 [1928].

<sup>24)</sup> A. 415, 266 [1918].

<sup>25)</sup> Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Substanz fast farblos.

Oxydation: 2 g Substanz wurden in der eben hinreichenden Menge siedendem Eisessig gelöst und mit 1 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser versetzt. Nach Aufhören der stürmischen Reaktion wurde noch 1 Stde. zur Vervollständigung der Umsetzung gekocht und dann über Nacht bei 0° stehen gelassen. Es schieden sich ziegelrote Krystalle in einer Ausbeute von 0.4 g ab. Eine weitere Menge wurde erhalten, als das Filtrat mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert, die ätherische Schicht entsäuert, getrocknet und eingedampft und der Rückstand mit Alkohol angerieben wurde. Aus Alkohol oder viel Benzin leuchtend rote, prismatische Krystalle vom Schmp. 236°. Sie besitzen die Formel  $C_{22}H_{14}O_2$ , die wir bisher nicht auflösen konnten. Die leuchtend smaragdgrüne Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure erweist jedenfalls das Vorliegen eines Indon- oder eines Phenanthrenchinon-Abkömmlings.

4.361, 4.826 mg Sbst.: 13.640, 15.030 mg  $CO_2$ , 1.81, 2.00 mg  $H_2O$ . — 0.150, 0.130, 0.253 mg Sbst. in 1.400, 1.500, 2.590 mg Campher:  $\Delta = 13.1, 11.5, 13.9^\circ$ .

$C_{22}H_{14}O_2$ . Ber. C 85.2, H 4.5, M 310. Gef. C 85.3, 84.9, H 4.6, 4.6, M 327, 301, 281.

## 2. Diphenyl-benzofulven und 6 Atome Brom: 1-Benzhydryliden-2.3.6-tribrom-inden (VII).

10 g Diphenyl-benzofulven werden in Chloroform mit 17.1 g (= 5.44 ccm) Brom reagieren gelassen, was unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff geschieht. Nach 24 Stdn. wird das Chloroform im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand (26.5 g) mit Alkohol angerieben und abgenutscht. Aus Propylalkohol prächtige, goldorangefarbene Krystalle vom Schmp. 168°<sup>26)</sup>.

4.300 mg Sbst.: 8.060 mg  $CO_2$ , 0.95 mg  $H_2O$ . — 0.310, 0.410 mg Sbst. in 2.700, 3.560 mg Campher:  $\Delta = 8.9, 8.8^\circ$ .

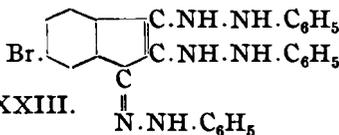
$C_{22}H_{13}Br_3$ . Ber. C 51.1, H 2.5, M 517. Gef. C 51.1, H 2.5, M 516, 523.

Oxydation: 8 g Substanz wurden in 100 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und mit 3 g Chromsäure zur Reaktion gebracht, wie oben angegeben. Bei 12-stdg. Stehen im Eisschrank schieden sich 1.8 g Substanz ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol goldgelbe Nadeln vom scharfen Schmp. 145° darstellte und in der das 2.3.6-Tribrom-indon (VIII) vorlag.

4.816 mg Sbst.: 5.225 mg  $CO_2$ , 0.42 mg  $H_2O$ . — 3.089 mg Sbst.: 2.018 mg Br. — 0.338, 0.308 mg Sbst. in 3.740, 3.790 mg Campher:  $\Delta = 10.1, 8.9^\circ$ .

$C_9H_3OBr_3$ . Ber. C 29.4, H 0.8, Br 65.4, M 367. Gef. C 29.6, H 1.0, Br 65.3, M 358, 365.

Das essigsäure Filtrat des Tribrom-indons wurde mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Äther entsäuert, getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand wurde in 35 ccm Propylalkohol gelöst und mit 3.2 g Phenylhydrazin 6 Stdn. gekocht. Über Nacht schieden sich dunkelrote Krystalle (1.4 g) aus, die abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Braunrote Nadeln vom Zers.-Pkt. 250°. In ihnen lag das 2.3-Bis-phenylhydrazino-6-brom-indon-Phenyl-hydrazon (XXXIII) vor, dessen Bildung zugleich ein weiteres Argument für die Formel VIII des Tribrom-indons darstellt, da die glatte Austauschbarkeit gegen stickstoffhaltige Reste nur im Indon-Fünfring



<sup>26)</sup> Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Substanz fast farblos.

stehendem Halogen zukommt<sup>27)</sup>. Die gleiche Substanz wurde erhalten, als 0.18 g reines 2.3.6-Tribrom-indon (VIII) mit 0.27 g Phenyl-hydrazin in 8 ccm Propylalkohol 6 Stdn. gekocht wurden.

5.222 mg Sbst.: 12.210 mg CO<sub>2</sub>, 1.94 mg H<sub>2</sub>O. — 2.750 mg Sbst.: 0.368 ccm N (21°, 764 mm). — 3.135 mg Sbst.: 0.507 mg Br.

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>6</sub>Br. Ber. C 63.4, H 4.5, N 16.4, Br 15.7. Gef. C 63.8, H 4.2, N 15.6, Br 16.2.

Die propylalkoholische Mutterlauge des vorstehend beschriebenen Körpers wurde auf die Hälfte eingeeengt und schied nunmehr einen farblosen Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig durch Schmp. und Mischprobe (134°) als Benzophenon-Phenyl-hydrazon erwiesen wurde.

Oxim des 2.3.6-Tribrom-indons (XIII): 2.3.6-Tribrom-indon (VIII) wurde in Alkohol gelöst und zu der orangeroten Lösung die gleiche Gewichtsmenge Hydroxylamin-Chlorhydrat gesetzt; dann wurde 5 Min. gekocht und über Nacht stehen gelassen. Aus der blaßgelb gewordenen Flüssigkeit schieden sich prächtige Nadel-Rosetten ab, die bei 231° unter stürmischer Zersetzung schmolzen.

Das Vergleichsmaterial wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Roser<sup>11)</sup> folgendermaßen dargestellt: Rohe  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-zimtsäure (bzw. das Gemisch der *cis-trans*-isomeren Verbindungen<sup>28)</sup>), aus 18 g Phenyl-propionsäure<sup>29)</sup> mit 6.5 ccm Brom in Chloroform-Lösung erhalten, wurde mit Phosphorpenoxyd<sup>30)</sup> (15 g) im Vakuum trocken erhitzt. Es destillierten 26 g 2.3-Dibrom-indon (XI) über, die, nach dem Erstarren mit Methylalkohol angerieben und abgesaugt, bereits den Schmp. 123° zeigten. — Zur Darstellung des 2.3-Dibrom-indon-oxims (XII) wurden 5 g 2.3-Dibrom-indon mit 4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 50 ccm Alkohol gekocht. Nach 30 Min. trat plötzlich unter stürmischem Aufsieben Ausscheidung eines wohlkrystallisierten Niederschlags ein: 5.2 g. Aus Propylalkohol citronengelbe Nadeln, die bei 222° unt. Zers. und Schwarzfärbung schmolzen.

0.0387 g Sbst.: 0.0511 g CO<sub>2</sub>, 0.0049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ONBr<sub>2</sub>. Ber. C 35.6, H 1.6. Gef. C 36.0, H 1.4.

Zur Überführung in das 2.3.6-Tribrom-indon-oxim (XIII) wurde 1 g 2.3-Dibrom-indon-oxim (XII) mit 3 ccm Brom im Reagensglas übergossen — wobei Erwärmung eintrat — und 2 Tage stehen gelassen. Sodann wurde das Brom im Vakuum abgesaugt und der Rückstand aus Toluol umkrystallisiert. Schöne, tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 231° (unt. Zers.), die durch Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt identifiziert wurden.

0.1114 g Sbst.: 0.1156 g CO<sub>2</sub>, 0.0084 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ONBr<sub>3</sub>. Ber. C 28.3, H 1.0. Gef. C 28.3, H 0.8.

Es gelang unsebensowenig wie Roser<sup>11)</sup>, das Oxim XIII in 2.3.6-Tribrom-indon (VIII) hydrolytisch zu spalten, auch nicht unter Zuhilfenahme von Bromwasserstoff-Kupferoxyd, einem Agens, das sich erst kürzlich bei ähnlichen Versuchen von E. Bergmann und H. Weiß<sup>31)</sup> gut bewährt hatte.

<sup>27)</sup> vergl. Beilstein, 4. Aufl. (Berlin, 1925), Bd. 7, S. 384 u. 385.

<sup>28)</sup> Roser u. Haselhoff, A. 247, 139 [1888].

<sup>29)</sup> Zur Darstellung vergl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 82 [1928].

<sup>30)</sup> Die hochschmelzende  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-zimtsäure geht erst unter diesen Bedingungen in 2.3-Dibrom-indon (XI) über: Lanser, B. 32, 2477 [1899].

<sup>31)</sup> A. 480, 64, u. zw. 71 [1930].

3. Diphenyl-benzofulven + 2 Atome Chlor: 1-Benzhydryliden-2(3)-chlor-inden (entspr. IV oder V).

2 g Diphenyl-benzofulven (I) wurden 48 Stdn. mit 0.52 g Chlor in Tetrachlorkohlenstoff<sup>32)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der beim Abdampfen des Lösungsmittels (im Vakuum) hinterbliebene Rückstand schied bei längerem Stehen mit etwas Aceton 0.2 g eines gelben Körpers aus, der aus Propylalkohol in prächtigen gelben Krystallen vom Schmp. 142—144<sup>0</sup> anfiel.

4.710 mg Sbst.: 14.560 mg CO<sub>2</sub>, 2.09 mg H<sub>2</sub>O. — 3.093 mg Sbst.: 0.328 mg Cl. — 0.177, 0.112 mg Sbst. in 1.705, 1.310 mg Campher: Δ = 15.0, 12.0<sup>0</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Cl. Ber. C 84.0, H 4.8, Cl 11.1, M 314. Gef. C 84.3, H 5.0, Cl 10.6, M 277, 285.

4. Diphenyl-benzofulven + 4 Atome Chlor: 1-Benzhydryliden-2.3-dichlor-inden (IX).

2 g Diphenyl-benzofulven wurden mit 1.01 g Chlor in der beschriebenen Weise umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Benzin umkrystallisiert und bildete leuchtend rote Prismen vom Schmp. 130—131<sup>0</sup>.

3.149 mg Sbst.: 0.647 mg Cl. — 0.512, 0.401 mg Sbst. in 5.830, 5.390 mg Campher: Δ = 10.8, 8.4<sup>0</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 20.4, M 349. Gef. Cl 20.5, M 325, 354.

Oxydation: 0.5 g des vorstehend behandelten Körpers wurden in der schon beschriebenen Weise mit 0.2 g Chromtrioxyd umgesetzt. Als nach 12-stdg. Stehen nichts ausfiel, wurde das Oxydationsprodukt vorsichtig mit Wasser gefällt, das ein bald erstarrendes gelbes Öl abschied. Schmp. und Mischprobe (85—86<sup>0</sup>), sowie die braunviolette Schwefelsäure-Reaktion erwiesen das Vorliegen von 2.3-Dichlor-indon.

Das Vergleichsmaterial wurde folgendermaßen dargestellt: 18 g Phenyl-propionsäure wurden mit 9.1 g Chlor in Tetrachlorkohlenstoff vorsichtig versetzt (es trat teilweise Chlorwasserstoff-Abspaltung ein, wodurch wohl auch die recht mäßige Ausbeute bedingt ist). Nach 24 Stdn. wurde der ölige Tetrachlorkohlenstoff-Rückstand mit 15 g Phosphorpenoxyd (im Säbelkolben) im Vakuum destilliert, bis nichts mehr überging. Das gelbe Destillat erstarrte bald und erwies sich nach dem Anreiben mit Methylalkohol als rein. Schmp. 86<sup>0</sup>. Ausbeute 4.5 g.

5. Diphenyl-benzofulven + 6 Atome Chlor: 1-Benzhydryliden-2.2.3.3-tetrachlor-hydrinden (X).

Für die Darstellung der in der Überschrift genannten Verbindung nimmt man zweckmäßig einen Überschuß von Chlor (2.02 statt 1.52 g auf 2 g Diphenyl-benzofulven). Man erhält dann beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum (nach 48 Stdn.) ein gelbes Öl, das aber, mit etwas Aceton und Essigester angerührt, bald in ein gelbes Pulver übergeht. Aus Benzin prächtige, gelbliche, prismatische Tafeln, die bei 170<sup>0</sup> unter Chlor-Abgabe zu einer leuchtend roten Flüssigkeit schmelzen.

4.531 mg Sbst.: 10.540 mg CO<sub>2</sub>, 1.43 mg H<sub>2</sub>O. — 3.227 mg Sbst.: 1.073 mg Cl. — 0.138, 0.205 mg Sbst. in 1.315, 2.110 mg Campher: Δ = 11.0, 10.0<sup>0</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 62.9, H 3.3, Cl 33.8, M 420. Gef. C 63.4, H 3.5, Cl 33.4, M 382, 388.

<sup>32)</sup> Wir vermieden das Arbeiten mit chloroformischen Chlorklösungen wegen deren geringer Haltbarkeit; vergl. die erst kürzlich erschienene Arbeit von Schwab u. Heyde, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 147 [1930].

B. Versuche mit 1-Benzhydryliden-3-phenyl-inden<sup>33)</sup> (XIV).

## 1. Einwirkung von Chlor: 1-Benzhydryliden-2-chlor-3-phenyl-inden (XV).

2 g des Fulvens XIV wurden mit überschüssigem Chlor (0.8 g = 4 Atome) in Tetrachlorkohlenstoff 48 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (im Vakuum) wurde der Rückstand mit Essigester angerieben und lieferte in befriedigender Ausbeute einen roten Körper<sup>34)</sup>, der nach Schmelzpunkt und Mischprobe (158—159°) mit dem von Wieland und Kloß<sup>10)</sup> beschriebenen, in der Überschrift genannten Körper identisch war.

Das Vergleichsmaterial gewannen wir in etwas einfacherer Weise als die genannten Autoren auf folgendem Wege: 2 g 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4) wurden mit 12 ccm Acetylchlorid zum Sieden erhitzt. Während Chlorwasserstoff entwich, bildete sich eine rote Lösung, die nach 4 Stdn. eingedampft wurde. Der ölige Rückstand schied beim Anreiben mit etwas Aceton 1.5 g rote Krystalle ab, die abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. In der Durchsicht orangefarben, in der Aufsicht violettrote, derbe Prismen vom Schmp. 159—160°.

## 2. Einwirkung von Brom: 1-Benzhydryliden-2.6-dibrom-3-phenyl-inden (XVI).

3 g Substanz wurden mit 2.7 g (= 4 Atomen) Brom in Chloroform in der angegebenen Weise umgesetzt. Das ölige Reaktionsprodukt erstarrte beim Anreiben mit Alkohol und etwas Aceton. Ausbeute: 3.3 g. Aus Propylalkohol leuchtend rote, derbe Nadeln vom Schmp. 145—146°.

0.2018 g Sbst.: 0.4839 g CO<sub>2</sub>, 0.0619 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 65.4, H 3.5. Gef. C 65.4, H 3.4.

Oxydation: 2 g des vorstehend beschriebenen Körpers wurden mit 0.6 g Chromtrioxyd in Eisessig umgesetzt. Nach 1-stdg. Kochen wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Äther entsäuert, getrocknet und eingedampft und der Rückstand mit Aceton zur Krystallisation gebracht. Aus Propylalkohol ziegelrote Krystalle vom Schmp. 163°: 2.6-Dibrom-3-phenyl-indon (XVII).

4.819, 4.491 mg Sbst.: 8.770, 8.130 mg CO<sub>2</sub>, 1.07, 0.94 mg H<sub>2</sub>O. — 3.361, 3.208 mg Sbst.: 1.472, 1.418 mg Br. — 0.329, 0.245 mg Sbst. in 2.880, 1.875 mg Campher: Δ = 11.5, 13.2°.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 49.4, H 2.2, Br 44.0, M 364.

Gef. „ 49.6, 49.4, „ 2.5, 2.3, „ 43.8, 44.2, „ 397, 396.

## C. Diphenyl-fulven (XVIII) und Brom: 1-Benzhydryliden-2.3.4.5-tetrabrom-cyclopentadien (XIX).

2.7 g Diphenyl-fulven werden in Chloroform mit 3.7 g Brom (4 Atomen) umgesetzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene schmierige Produkt wurde durch Anreiben mit Alkohol-Äther zur Krystallisation gebracht und aus Alkohol umkrystallisiert. Dunkelblauviolette Krystalle vom Schmp. 190—191°. Die Ausbeute betrug allerdings nur 140 mg.

4.538 mg Sbst.: 6.660 mg CO<sub>2</sub>, 0.75 mg H<sub>2</sub>O. — 3.204 mg Sbst.: 1.869 mg Brom.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 39.5, H 1.8, Br 58.7. Gef. C 40.0, H 1.8, Br 58.3.

<sup>33)</sup> Darstellung nach Salkind u. Kruglow, B. 61, 2306 [1928].

<sup>34)</sup> Er ist bei der Temperatur der flüssigen Luft hellgelb.

<sup>35)</sup> Darstellung nach Thiele, B. 38, 672 [1900].

D. Benzhydryliden-fluoren (XX) und Brom: 2.7-Dibrom-9-benzhydryliden-fluoren (XXI).

6 g Benzhydryliden-fluoren<sup>36)</sup> wurden mit 6 g (4 Atome) Brom in Chloroform umgesetzt. Das im üblichen Aufarbeitungsgang erhaltene feste Produkt wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert. Prismatische Tafeln vom Schmp. 220—222°.

4.849 mg Subst.: 11.280 mg CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O. — 3.111 mg Subst.: 1.028 mg Br.  
C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 63.9, H 3.3, Br 32.8. Gef. C 63.4, H 3.4, Br 33.0.

Oxydation: Zu der Auflösung von 1 g Substanz in heißem Eisessig wurde 1 g Chromtrioxyd gegeben, was zu einer heftigen Reaktion führte. Nach 1-stdg. Kochen schied sich beim Stehen über Nacht (0°) ein watteartiger gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit 50-proz. Essigsäure gewaschen und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Wollige Nadelchen vom Schmp. 200°, die durch Mischprobe als 2.7-Dibrom-fluorenon (XXII) erwiesen wurden. Ausbeute: quantitativ.

E. 3-Diphenylmethylen-1.5-distyryl-pentadien-(1.4) (XXV) und Brom.

1.0244 g des in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffs<sup>37)</sup> wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit überschüssigem titriertem Brom versetzt; der Überschuß wurde nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Stehen in der üblichen Weise zurücktitriert. Verbrauch: 1.5344 g Brom = 7.7 Atome.

F. Benzal-xanthen (XXIX) und Brom: Tetrabromid XXXI und  $\omega$ -Brom-benzal-xanthen (XXXII).

2 g Benzal-xanthen<sup>38)</sup> wurden in Chloroform mit 3.5 g Brom zur Reaktion gebracht (von den angewandten 6 At. Brom bleiben, wie eine Untersuchung der Mutterlaugen zeigte, 2 unverändert). Beim Stehen schied sich ein wohlkrystallisierter, leuchtend roter Niederschlag ab (Ausbeute 3.2 g), der bei 140° unt. Zers. schmolz und sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ. Die Analyse der Substanz, die schon beim Pulvern deutlich nach Brom roch, stimmte mit genügender Genauigkeit auf ein Tetrabromid (XXXI).

4.300 mg Subst.: 6.630 mg CO<sub>2</sub>, 1.01 mg H<sub>2</sub>O. — 3.142 mg Subst.: 1.660 mg Br.  
C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>4</sub>. Ber. C 40.7, H 2.4, Br 54.2. Gef. C 42.1, H 2.6, Br 52.8.

2 g Tetrabromid wurden mit 30 ccm Chloroform 7 Stdn. gekocht, wobei Brom und Bromwasserstoff abgespalten wurden. Dann wurde abgedampft und der Rückstand mit Eisessig zur Krystallisation gebracht. Aus Propylalkohol Büschel farbloser Nadeln. Schmp. 110° (unt. Zers.).

4.660 mg Subst.: 11.730 mg CO<sub>2</sub>, 1.66 mg H<sub>2</sub>O. — 3.260 mg Subst.: 0.745 mg Br. — 0.237 mg Subst. in 2.350 mg Campher:  $\Delta = 12.2^\circ$ .  
C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>OBr. Ber. C 68.7, H 3.8, Br 23.0, M 349. Gef. C 68.7, H 4.0, Br 22.9, M 331.

<sup>36)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 463, 215 [1928].

<sup>37)</sup> Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. 463, 69 [1928].

<sup>38)</sup> Darstellung nach Bergmann u. Fujise, A. 480, 196 [1930]. — Bei der analogen Behandlung von Dixanthylen (XXVIII) mit Brom entstand das ziegelrote, schon bekannte Hexabromid (XXX), das nach unseren Erfahrungen scharf bei 220° sich schwarz färbt und sintert, aber noch bei 250° keine Anzeichen des Schmelzens zeigt.