

Über die Halogenierung von 1-Aminofluoren-9-on

Von

O. Hromatka, K. A. Maier und M. Knollmüller

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 26. April 1967)

1-Aminofluoren-9-on (**1**) wird in Eisessig bromiert bzw. chloriert und es wird gezeigt, daß es sich bei den Reaktionsprodukten um 1-Amino-4-brom- bzw. 1-Amino-4-chlorfluoren-9-on und um 1-Amino-2,4-dibrom- bzw. 1-Amino-2,4-dichlorfluoren-9-on handelt. Elektronendichten (bzw. Nettoladungen) und Bindungsordnungen von **1** wurden mittels der einfachen Hückel-methode (HMO) berechnet.

1-Aminofluoren-9-one is brominated and chlorinated in glacial acetic acid and it is shown that the reaction products are 1-amino-4-bromo-, 1-amino-2,4-dibromofluoren-9-one and 1-amino-4-chloro- and 1-amino-2,4-dichlorofluoren-9-one, respectively. Electron densities (net charges) and bond orders of **1** are calculated using the simple HMO-method.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Fluoreno[1,9-*ef*]-1,4-diazepine^{1, 2} benötigten wir als Ausgangsmaterial halogenierte 1-Aminofluoren-9-one. Diese versuchten wir durch direkte Halogenierung von **1** zu erhalten.

Um qualitativ voraussagen zu können, welche Stellungen bei dieser direkten Halogenierung für einen Angriff in Frage kommen, wurde das Moleküldiagramm vermittels der HMO-Methode berechnet*. Das Coulombintegral der Heteroatome X wird durch

$$\alpha_X = \alpha + \omega_X \cdot \beta$$

* Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky danken wir für die Zugänglichmachung der Rechenanlage; Herrn Dr. P. Schuster danken wir für die Ausführung der Rechnung und Herrn Dr. G. Derflinger für die Überlassung des Computer-Programms.

¹ O. Hromatka, M. Knollmüller und K. A. Maier, Mh. Chem. **98**, 679 (1967)

² O. Hromatka, K. A. Maier und M. Knollmüller, Mh. Chem. **98**, im Druck

und das Resonanzintegral der C—X-Bindung durch

$$\beta_{C-X} = \rho_{C-X} \cdot \beta$$

beschrieben.

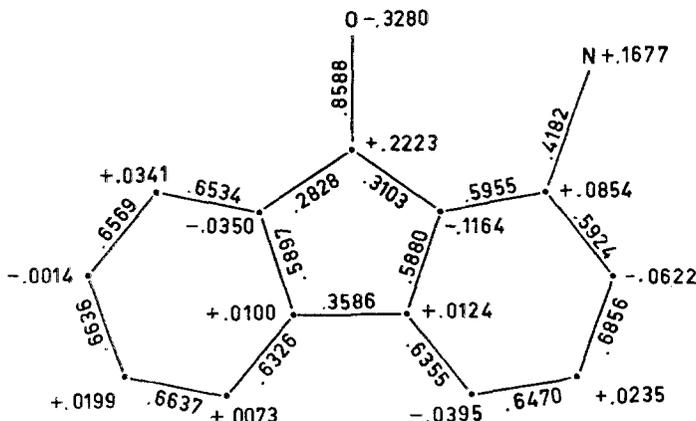
Mit den nachstehenden Parametern³ ergeben sich die angegebenen Nettoladungen und Bindungsordnungen.

Coulombintegrale

Heteroatom	Funktionelle Gruppe	Coulombintegral
$\text{--}\bar{\text{N}}\langle$	Amino-N	$\alpha + 1,00 \beta$
$\text{=}\bar{\text{O}}$	Carbonyl-O	$\alpha + 1,20 \beta$

Resonanzintegrale

Bindung	Resonanzintegral
$\rangle\text{C--}\bar{\text{N}}\langle$	$0,9 \beta$
$\rangle\text{C=}\bar{\text{O}}$	$2,0 \beta$

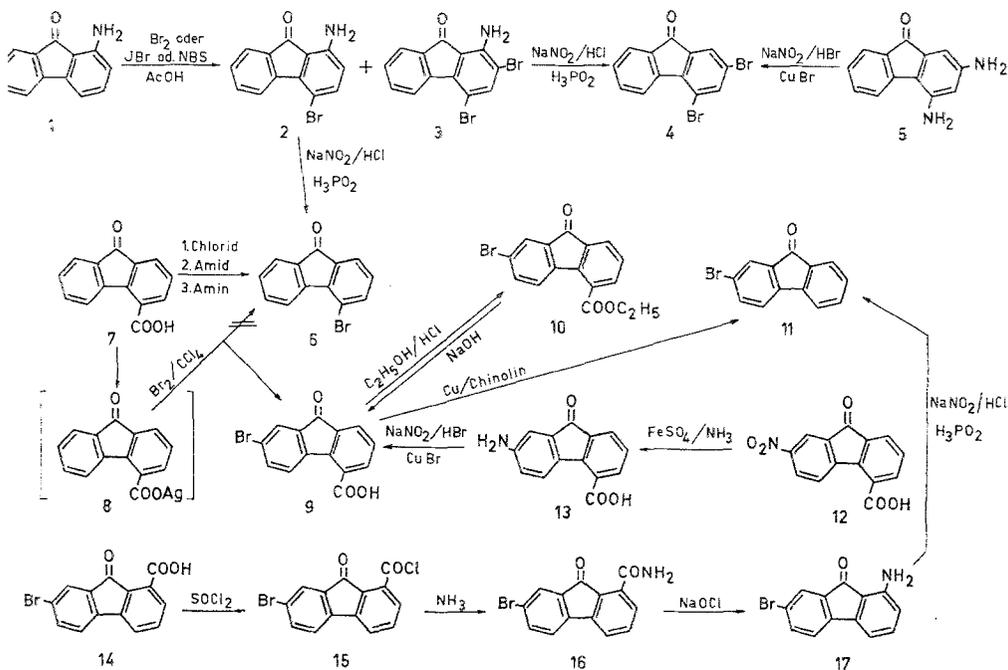


Das Moleküldiagramm zeigt, daß die Elektronendichte in den Positionen 2 und 4 am höchsten ist.

Praktisch wurde die Bromierung unter Verwendung von elementarem Brom, Jodbromid oder N-Bromsuccinimid (NBS), alle in Eisessig als Lösungsmittel, unter mäßiger Kühlung oder bei Raumtemperatur, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in allen Fällen ähnlich. Bei der Umsetzung von

³ B. Pullman und A. Pullman, Results of Quantum Mechanical Calculation of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, p. VI, Paris 1960.

1 mit äquimolaren Mengen Bromierungsmittel erhält man 1-Amino-4-bromfluoren-9-on (2) als Hauptprodukt neben 1-Amino-2,4-dibromfluoren-9-on (3). Der Anteil des letzteren nimmt bei steigender Menge des Bromierungsmittels bis auf über 90% d. Th., bei Anwendung von 2,1 Äquivalenten Brom in Eisessig, zu. Ein Tribromprodukt wurde unter den angewandten Bedingungen nicht isoliert.

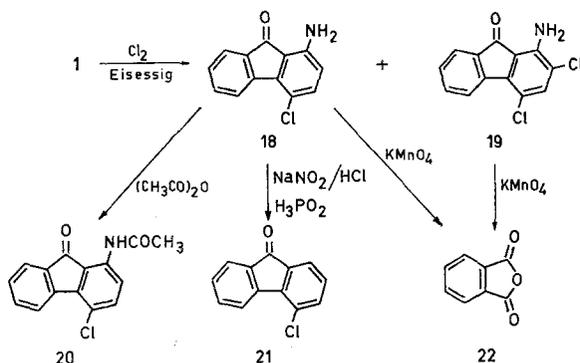


In einer Arbeit von *Pan* und *Fletcher*⁴ wird auf die Bromierung von 1 in Eisessig kurz hingewiesen und es wird berichtet, daß ein Mono- und ein Disubstitutionsprodukt erhalten wurde. Das Monosubstitutionsprodukt hat den gleichen Schmelzpunkt wie unsere Verbindung 2, wird jedoch von *Pan* und *Fletcher* ohne jeden Strukturbeweis als 1-Amino-2-bromfluoren-9-on bezeichnet. Bezüglich des Disubstitutionsproduktes stimmen die Angaben von *Pan* und *Fletcher* mit den Daten unserer Verbindung 3 überein.

Da alle Bromierungsmittel praktisch zum selben Ergebnis führten, wurde die Chlorierung nur mehr mit elementarem Chlor, und zwar bei einem geringen Überschuß in Eisessig unter schwacher Kühlung, vorgenommen. Die Produkte waren 1-Amino-4-chlorfluoren-9-on (18) neben etwas 1-Amino-2,4-dichlorfluoren-9-on (19).

⁴ *Hsi-Lung Pan* und *T. Lloyd Fletcher*, *J. Med. Chem.* 7, 31—38 (1964).

Nach Abschluß der experimentellen Arbeiten wurde uns ein niederländisches Patent⁵ bekannt, in dem die in unserer Arbeit mit **18** bezeichnete Verbindung beschrieben ist. In diesem Patent wird die Chlorierung von **1** in Chloroform/Pyridin durchgeführt, als Reaktionsprodukte werden **18** und 1-Amino-2-chlorfluoren-9-on, jedoch kein Dichlorprodukt, erhalten.



Zum Strukturbeweis von **2** wurde diese Verbindung zunächst zum literaturbekannten 4-Bromfluoren-9-on (**6**) desaminiert. Mit authentischem **6**, hergestellt über die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen Fluorenoncarbonsäure-(4) (**7**)⁶, deren Chlorid⁷ und Amid⁸ sowie 4-Aminofluoren-9-on⁹, ergab das aus **2** erhaltene **6** einen depressionslosen Mischschmelzpunkt und ein identisches IR-Spektrum. Dasselbe Verhalten würde auch das 1-Amino-5-bromfluoren-9-on zeigen, doch kann man auf Grund der berechneten Elektronendichten diese Struktur ausschließen. Außerdem ergeben sowohl **18** als auch **19** bei der scharfen Oxydation mit alkalischem Permanganat Phthalsäureanhydrid, womit gezeigt ist, daß die Mono- und Disubstitution nur an dem, die Aminogruppe tragenden Ring erfolgen. Damit ist die 4-Stellung des Broms bewiesen.

Der Strukturbeweis von **3** erfolgte über das 2,4-Dibromfluoren-9-on (**4**). Letzteres wurde einerseits durch Desaminierung von **3**, andererseits durch Diazotierung und *Sandmeyer*-Reaktion beider Aminogruppen des literaturbekannten 2,4-Diaminofluoren-9-ons (**5**)¹⁰ erhalten. Die beiden Produkte

⁵ Niederl. P. 6 508 663 der Fa. Christiaens S. A.; Chem. Abstr. **64**, 15 904 e (1966).

⁶ C. Graebe und Ch. Aubin, Ann. Chem. **247**, 275 (1888).

⁷ C. Graebe und Ch. Aubin, Ann. Chem. **247**, 279 (1888).

⁸ C. Graebe und P. Schestakow, Ann. Chem. **284**, 311 (1895).

⁹ Kazuo Suzuki, Shoji Kajigaeshi und Shoiti Kato, J. Soc. org. synth. Chem. Japan **16**, 304 (1958); Chem. Zbl. **130**, 7453 (1959).

¹⁰ T. Lloyd Fletcher, W. H. Wetzel, M. J. Namkung und Hsi-Lung Pan, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1092 (1959).

ergaben einen depressionslosen Mischschmelzpunkt und identische IR-Spektren.

Beim Versuch, **6** durch Silbersalzabbau nach *Hunsdiecker* direkt aus **7** zu erhalten, trat Kernbromierung zu 7-Bromfluorenol-carbonsäure-(4) (**9**) ein. Die Charakterisierung von **9** erfolgte durch den Äthylester (**10**). Dieser ergab ein mit authentischem **10**, gewonnen aus der literaturbekannten 7-Nitrofluorenol-carbonsäure-(4) (**12**)¹¹ über die Zwischenstufen **13** und **9**, identisches IR-Spektrum. Decarboxylierung von **9** lieferte 2-Bromfluorenol-9-on (**11**), das mit einem, aus der literaturbekannten 7-Bromfluorenol-carbonsäure-(1) (**14**)¹² über **15**, **16** und **17** erhaltenen Präparat einen depressionslosen Mischschmelzpunkt und ein identisches IR-Spektrum gab.

Die Desaminierung von **18** lieferte 4-Chlorfluorenol-9-on (**21**) vom Schmelzpunkt 150,5 bis 151,5° (die Literatur¹³ gibt für diese Verbindung 147—148° an; 2-Chlorfluorenol schmilzt laut Literatur¹⁴ von 125—126°). Die Struktur von **19** kann nach dem für **3** gezeigten und nach den Ergebnissen der KMnO₄-Oxydation als erwiesen angesehen werden.

Experimenteller Teil

1-Amino-4-bromfluorenol-9-on (2) und 1-Amino-2,4-dibromfluorenol-9-on (3)

a) Aus 1 mit Brom in Eisessig:

Zu einer Lösung von 1,95 g **1** in 120 ml Eisessig wurde bei 5—10° innerhalb 30 Min. eine Lösung von 1,6 g Brom in 30 ml Eisessig zugetropft und anschließend 1,5 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in eine etwa 10proz. Natriumacetatlösung, Absaugen und Trocknen resultierten 2,52 g Bromierungsprodukt, das durch Säulenchromatographie an 320 g Aluminiumoxid mit Benzol als Elutionsmittel in 0,81 g **3** und 1,65 g **2** getrennt wurde.

2 ergab aus Aceton orangefarbene Plättchen, Schmp. 178—179°.

C₁₃H₈BrNO. Ber. C 56,96, H 2,94, Br 29,15.
Gef. C 56,95, H 3,04, Br 29,24.

3 ergab aus DMSO/Aceton gelbe Plättchen, Schmp. 210—211°.

C₁₃H₇Br₂NO. Ber. C 44,23, H 2,00, Br 45,27.
Gef. C 44,22, H 1,83, Br 45,10.

b) Aus 1 mit JBr in Eisessig:

Zu 2,54 g Jod in 30 ml Eisessig wurden 1,6 g Brom zugegeben und solange gelinde erwärmt bis das Jod vollständig gelöst war. Diese Reagenslösung

¹¹ F. J. Moore und E. H. Huntress, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1330 (1927).

¹² N. Campbell, W. W. Easton, J. L. Rayment und J. F. K. Wilshire, J. Chem. Soc. **1950**, 2784.

¹³ E. Campaigne und W. B. Reid jr., J. Org. Chem. **12**, 807 (1947).

¹⁴ P. Chanussot, Bull. soc. chim. France [4] **41**, 1627 (1927).

wurde mit 1,95 g **1**, wie unter a) beschrieben, zur Umsetzung gebracht. Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in 250 ml 3proz. NaHSO₃-Lösung und anschließender Neutralisation mit einer NaHCO₃-Aufschlammung wurde der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 2,48 g dottergelbe Substanz, Schmp. 145—163°. Reinigung und Ausb. wie unter a).

c) Aus **1** mit NBS in Eisessig:

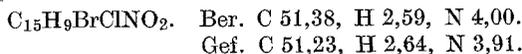
Zu einer Lösung von 1,95 g **1** in 25 ml Eisessig wurden bei 40° 1,95 g NBS, gelöst in 35 ml Eisessig, zugegeben und das Gemisch 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen, wobei sich gelbe Plättchen ausschieden: 1,2 g, Schmp. 158—184°. Die Mutterlauge wurde auf ein Viertel eingengt, mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Eindampfen der getrockneten Ätherlösung gab 1,44 g dottergelbe Substanz, Schmp. 130—168°. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt und wie unter a) beschrieben, gereinigt. Die Ausbeuten sind wie oben.

1-Amino-2,4-dibromfluoren-9-on (**3**)

Zu einer Lösung von 1,95 g **1** in 70 ml Eisessig wurden innerhalb 1 Stde. 3,75 g Brom, gelöst in 5 ml Eisessig, bei Raumtemp. zugetropft. Es wurde eine weitere Stde. gerührt, dann in 0,5 l einer etwa 10proz. Natriumacetatlösung gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 3,30 g **3**, Schmp. 204—208°.

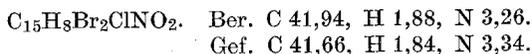
1-Chloracetylamino-4-bromfluoren-9-on (**2'**)

2 wurde mit einem geringen Überschuß an Chloracetylchlorid in siedendem Benzol in Gegenwart von K₂CO₃ umgesetzt. Aus Dioxan/Äthanol blaßgelbe Nadeln, Schmp. 190—192°.



1-Chloracetylamino-2,4-dibromfluoren-9-on (**3'**)

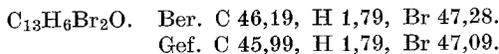
Zur Herstellung wurde wie bei **2'** verfahren. Aus Dioxan hellgelbe Nadeln, Schmp. 290—292°.



2,4-Dibromfluoren-9-on (**4**)

a) Aus **3**:

3 wurde in der üblichen Weise mit NaNO₂/HCl diazotiert. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat mit 60proz. H₃PO₂ im Überschuß versetzt. Nach 2,5stdg. Stehen im Eisschrank und 12stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, getrocknet und zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 161,5—163°.



b) Aus **5**:

5 wurde unter Kühlung in 25proz. HBr diazotiert (schon während der Zugabe der NaNO₂-Lösung entwickelt sich viel Gas; die Reaktionslösung ist

violettrot gefärbt). Nach Eingießen in eine Lösung einer doppelt molaren Menge CuBr in 48proz. HBr wurde, nach Abklingen der ersten, heftigen Gasentwicklung, 1 Stde. bei Raumtemp. und eine weitere Stde. bei 75° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Rückstand bei 80° getrocknet. Chromatographie an 100 g Aluminiumoxid mit Benzol ergab rohes **4**. Aus Eisessig unter Tierkohlezusatz gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 160,5—163,5°.

Die nach a) und b) erhaltenen Produkte ergaben einen depressionslosen Mischschmp. und identische IR-Spektren.

4-Bromfluoren-9-on (**6**)

2 wurde in der üblichen Weise in 6*n*-HCl diazotiert und die Diazoniumsalzlösung mit überschüss. 60proz. H₃PO₂ versetzt. Dieses Gemisch wurde 45 Min. in der Kältemischung und 2 Stdn. im Eisschrank stengelassen. Der Niederschlag wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit 2*n*-NaOH, 2*n*-HCl und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abgedampft. Aus Eisessig/Wasser gelbe Nadeln, Schmp. 126—128°. Dieses Produkt gab mit authent. **6** einen depressionslosen Mischschmp. und ein identisches IR-Spektrum.

7-Bromfluoren-4-carbonsäure (**9**)

a) Aus **8**:

Zu einer Aufschlämmung von 4,16 g fein gepulv. **8** in 100 ml absol. CCl₄ wurde innerhalb 30 Min. eine Lösung von 2,24 g Brom in 25 ml absol. CCl₄ zugetropft. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde noch 3 Stdn. rückflußgekocht und dann abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Äthanol ausgekocht und die Lösung zur Trockene gedampft: 3,1 g rohes **9**. Zweimalige Kristallisation aus Eisessig und anschließend aus Toluol/Eisessig lieferte derbe, gelbe Nadeln, Schmp. 246—253°.

b) Aus **13**: durch Sandmeyer-Reaktion:

0,9 g **13** und 0,24 g NaNO₂ wurden zusammen in 6 ml 2*n*-NaOH und 20 ml Wasser gelöst. Dann wurde zwischen 0 und 5° 8 ml 48proz. HBr zugetropft. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde in eine Lösung von 1,45 g CuBr in 10 ml 48proz. HBr eingegossen und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach kurzem Erwärmen auf 60° wurde abgesaugt und der Rückstand wie üblich auf Säure aufgearbeitet. Zweimalige Kristallisation aus Äthanol ergab 0,38 g gelbe Nadeln, Schmp. 248—259°.

Die Fluoren-4-carbonsäure (**9**) läßt sich nur schwer reinigen; sie wurde daher als Äthylester gereinigt und charakterisiert und durch Verseifung des Esters **10** rein erhalten.

c) Aus **10**:

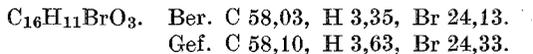
0,20 g **10** wurden in einem Gemisch von 2 ml 2*n*-NaOH und 5 ml Äthanol gelöst und 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die übliche Aufarbeitung ergab **9**; aus Äthanol/Dioxan gelbe Nadeln, Schmp. 262,5 bis 264°.



7-Bromfluoren-4-carbonsäureäthylester (**10**)

a) 0,25 g **9** (Rohprodukt, erhalten aus **8**) wurden in 50 ml absol. Äthanol unter Einleiten von HCl-Gas 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen in Wasser wurde mit NaHCO₃ neutralisiert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde je 1mal mit 10proz. CaCl₂-Lösung und 0,1*n*-NaOH und mehrmals

mit Wasser geschüttelt, getrocknet und eingedampft: 0,24 g. Durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G, Benzol/Cyclohexan) und Umkristallisation aus Essigester wurde **10** in gelben Nadeln vom Schmp. 151 bis 152,5° erhalten.

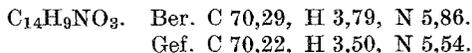


b) 0,45 g **9** (erhalten aus **13** durch *Sandmeyer*-Reaktion) wurden wie unter a) beschrieben verestert: 0,40 g. Durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Benzol) und Umkristallisation aus Essigester gelbe Nadeln, Schmp. 152,5 bis 153,5°.

Die nach a) und b) erhaltenen Produkte ergaben identische IR-Spektren.

7-Aminofluoren-4-carbonsäure (**13**)

3,04 g **12** wurden mit 22,3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in ammoniakal. Lösung in der Hitze reduziert; dann wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Wasser digeriert und abgesaugt. Nach Lösen in möglichst wenig 2*n*-NaOH wurde mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und **13** durch Ansäuern mit verd. Essigsäure ausgefällt: 2,20 g. Aus Äthanol/Dioxan braunviolette Nadeln, Schmp. 271—273° (im zugeschmolzenen Röhrchen bei raschem Anheizen).



2-Bromfluoren-9-on (**11**)

a) Aus **9**

0,3 g **9** und 0,12 g Naturkupfer C wurden in 30 ml frisch destill. Chinolin unter Durchleiten eines lebhaften N_2 -Stromes 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Benzol wurde mehrmals mit 6*n*-HCl und mit 2*n*-NaOH ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Eindampfen der getrockneten Benzollösung gab ein dunkles, rotbraunes Öl, aus dem durch zweimaliges Destillieren (10^{-3} Torr, 120—140° Luftbadtemp.) und Kristallisation aus Eisessig 30 mg **11** in Form zitronengelber Nadeln vom Schmp. 142—148° erhalten wurden.

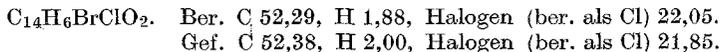
b) Aus **17**

Es wurde verfahren wie bei der Desaminierung von **2**. Aus Eisessig/Wasser lange, gelbe Nadeln, Schmp. 142—148°.

Die nach a) und b) erhaltenen Produkte ergaben einen depressionslosen Mischschmp. und identische IR-Spektren.

7-Bromfluoren-1-carbonsäurechlorid (**15**)

23,0 g **14** wurden in 82 g SOCl_2 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 19,06 g **15**; durch Einengen des Filtrates wurden weitere 3,44 g gewonnen. Aus frisch destill. SOCl_2 gelbe Prismen, Schmp. 166—169°.



7-Bromfluoren-9-on-1-carbonsäureamid (16)

21,0 g **15** wurden fein gepulvert und mit 100 ml konz. NH_3 24 Stdn. geschüttelt. Absaugen, Waschen und Trocknen lieferte 19,56 g **16**. Aus Dioxan goldgelbe Plättchen, Schmp. 297—302°.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{BrNO}_2$. Ber. C 55,65, H 2,67, Br 26,45, N 4,64.
Gef. C 55,37, H 2,53, Br 26,67, N 4,56.

1-Amino-7-bromfluoren-9-on (17)

5,40 g **16** wurden in eine frisch bereitete Lösung von 6 g Chlor in 150 ml 2*n*-NaOH eingetragen und dieses Gemisch 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit 25 ml 50proz. NaOH versetzt und 1,5 Stdn. weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, gut gewaschen und einige Male mit 6*n*-HCl digeriert. Aus den vereinigten HCl-Lösungen wurden durch Alkalischnachen und Ausäthern 1,41 g **17** gewonnen. Aus Methanol gelbe Nadeln, Schmp. 197—198°.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BrNO}$. Ber. C 56,96, H 2,94, Br 29,15, N 5,11.
Gef. C 56,87, H 2,90, Br 29,61, N 5,01.

1-Amino-4-chlorfluoren-9-on (18) und 1-Amino-2,4-dichlorfluoren-9-on (19)

Zu einer Lösung von 5,01 g **1** in 300 ml Eisessig wurden im Verlauf von 3 Stdn. 2,12 g Chlor in 180 ml Eisessig unter Rühren getropft, wobei die Temp. bei 10—16° gehalten wurde. Es wurde bei Raumtemp. 30 Min. weitergerührt und abgesaugt: 2,60 g **18**. Aus Äthanol orangegelbe Nadeln vom Schmp. 186—187°.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ClNO}$. Ber. C 67,99, H 3,51, Cl 15,44.
Gef. C 68,18, H 3,51, Cl 15,36.

Das Filtrat wurde in eine Lösung von 10 g NaHSO_3 und 100 g NaOH in 1 l Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und säulenchromatographiert (Al_2O_3 , Benzol): Nach einer hellgelben Zone folgte eine dunkelgelbe, die 0,65 g **19** lieferte und eine orangerote Zone, in der 0,50 g **18**, Schmp. 181 bis 186° (Äthanol) enthalten war. **19** wurde für die Analyse aus Benzol umkristallisiert: orangegelbe Nadeln, Schmp. 217°.

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$. Ber. C 59,12, H 2,67, Cl 26,85.
Gef. C 59,18, H 2,75, Cl 27,07.

Desaminierung von 18:

0,23 g **18** wurden in 6*n*-HCl diazotiert und das Diazoniumsalz mit überschüss. H_3PO_2 reduziert. Durch Extraktion mit Äther und Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Cyclohexan) wurden 0,15 g 4-Chlorfluoren-9-on erhalten, Schmp. 150,5—151,5°.

Oxydation von 18:

0,18 g **18**, 1,0 g KMnO_4 , 6 ml 0,5*n*-NaOH und 9 ml Wasser wurden 1,5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Reduktion des überschüss. KMnO_4 mit NaHSO_3 wurde filtriert und mit konz. HCl angesäuert. Das durch Extraktion mit Äther gewonnene Produkt (0,12 g) wurde sublimiert und aus absol. Äther umkristallisiert: farblose Nadeln, Schmp. 131,5—132,5°. Der Mischschmp. mit Phthalsäureanhydrid (Schmp. 132—132,5°) zeigte keine Depression.

Oxydation von 19:

Bei der analogen Oxydation von **19** wurden ebenfalls farblose Nadeln vom Schmp. 131,5—132,5° erhalten, deren Mischschmp. mit Phthalsäureanhydrid keine Depression zeigte.

1-Acetylamino-4-chlorfluoren-9-on (20)

20 wurde durch kurzes Erhitzen von **18** in Ac_2O hergestellt. Nach Eindampfen der Lösung wurde aus Äthanol umkristallisiert: gelbe Nadeln, Schmp. 197—198°.

$C_{15}H_{10}ClNO_2$. Ber. C 66,31, H 3,71, Cl 13,09.

Gef. C 66,57, H 3,54, Cl 13,27.

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders angegeben, nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.