

Hochpolymere Elektrolyte, wie Polygalakturonsäure, Polymanuronsäure und Polymetaphosphorsäure, werden, im Gegensatz zu ihren niedermolekularen Bruchstücken, vom Anionenaustauscher Amberlite IR—4B nicht, bzw. nur geringfügig adsorbiert. Durch Perkolation kann eine Trennung der niedermolekularen von den hochmolekularen Ionen erzielt werden.

Die Adsorption von Clupein an Kationenaustauschern ist um so grösser, je grösser deren Quellungsgrad ist. Arginin wird dagegen bereits vom stark vernetzten Austauscher leicht adsorbiert.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

273. Über Bromfluoranthene.

2. Mitteilung¹⁾.

Synthese von 4,11-Dibrom-fluoranthen

von Th. Holbro und E. Tagmann.

(20. X. 50.)

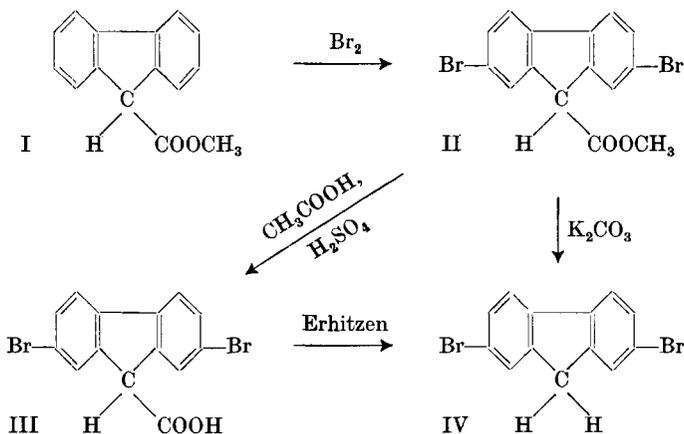
In einer ersten Mitteilung¹⁾ über Brom-fluoranthene wurde die Ansicht vertreten und begründet, dass dem bei 205° schmelzenden, durch Bromierung von Fluoranthen entstehenden Dibrom-fluoranthen sehr wahrscheinlich die Konstitution des 4,11-Dibrom-fluoranthens zugeschrieben werden müsse. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen, indem es uns gelungen ist, durch Synthese des 4,11-Dibrom-fluoranthens dessen Identität mit dem durch Substitution von Fluoranthen erhältlichen Dibromderivat nachzuweisen.

Im folgenden sei auf diese Synthese, die auf der Angliederung eines 6-Ringes an das 2,7-Dibrom-fluoren beruht, näher eingegangen. Da das 2,7-Dibrom-fluoren in 9-Stellung zwei bewegliche Wasserstoffatome besitzt, ist diese Verbindung zum Aufbau nur eines Ringes wenig geeignet²⁾. Ein vorteilhaftes Ausgangsmaterial mit nur einem reaktiven Wasserstoffatom in 9-Stellung, das durch einen zum Ringschluss befähigten Substituenten ersetzt werden kann, haben wir hingegen im 2,7-Dibromfluoren-9-carbonsäure-methylester gefunden.

¹⁾ 1. Mitteilung siehe R. Tobler, Th. Holbro, P. Sutter & W. Kern, *Helv.* **24**, 100 E (1941).

²⁾ Vgl. dazu z. B. K. Hoffmann & E. Tagmann, *Helv.* **32**, 1470 (1949); H. A. Bruson, *Am. Soc.* **64**, 2457 (1942); A.P. 2,280,058; A. Campbell & S. H. Tucker, *Soc.* **1949**, 2623. N. Campbell & A. E. S. Fairfull, *Soc.* **1949**, 1239.

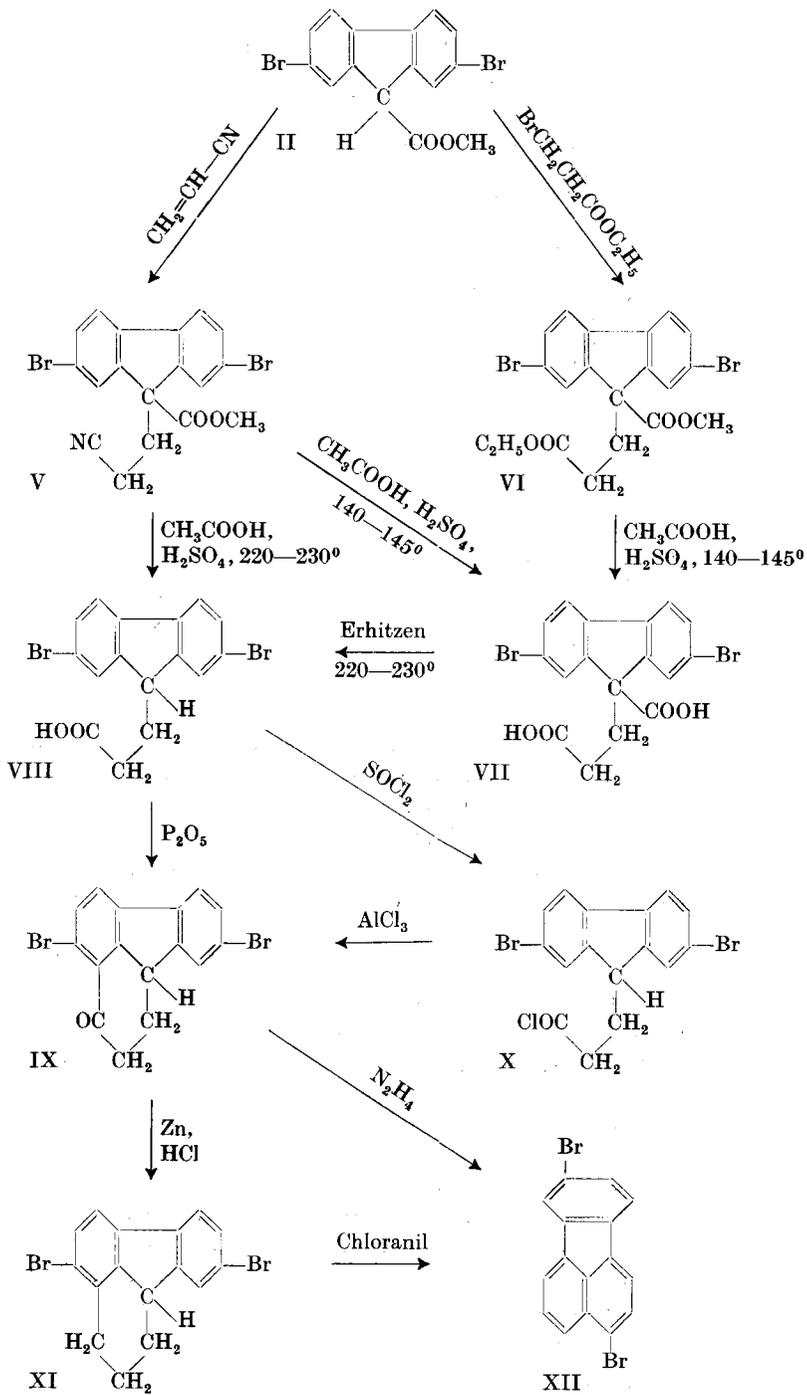
Dieses Ausgangsmaterial lässt sich durch Bromieren von Fluoren-9-carbonsäure-methylester (I) leicht herstellen. Die 2,7-Stellung der beiden Bromatome wurde durch saure Verseifung des Esters II zur 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure (III) und anschließende Decarboxylierung zum 2,7-Dibromfluoren (IV) bewiesen. Wird die Verseifung in alkalischem Medium durchgeführt, so erhält man das 2,7-Dibrom-fluoren in einer Reaktionsstufe.



Die Kondensation von 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester (II) mit Acrylsäurenitril zum β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxyfluoren-9)-propionsäure-nitril (V) erfolgt praktisch quantitativ. Die Verseifung bei 140—145° führt zur entsprechenden Dicarbonsäure VII, die durch Erhitzen zur β -(2,7-Dibrom-fluoren-9)-propionsäure (VIII) decarboxyliert wird. Zu derselben Verbindung gelangt man auch in einer Stufe, wenn die Verseifung des Methylesters V bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.

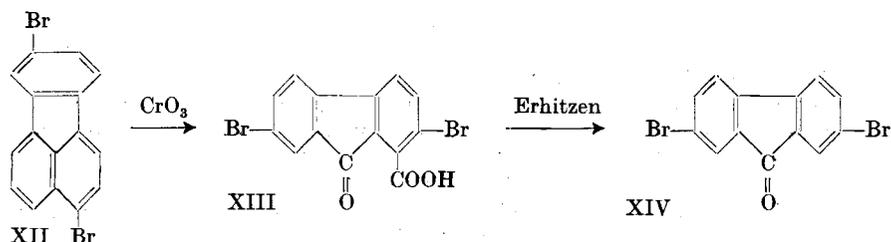
Überdies ist es möglich, die β -(2,7-Dibrom-9-carboxyfluoren-9)-propionsäure (VII) analog der Fluoranthensynthese von *A. v. Braun & E. Anton*¹⁾ durch Kondensation von 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester (II) mit β -Brom-propionsäure-äthylester und anschließender Verseifung des entstandenen Dicarbonsäureesters VI herzustellen. Der Ringschluss zum 4,11-Dibrom-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen (IX) kann — allerdings mit schlechter Ausbeute — direkt aus der Monocarbonsäure VIII mittelst Phosphorpenoxyd erzwungen werden. Mit guter Ausbeute gelingt der Ringschluss aber dann, wenn unter Verwendung von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol als Kondensationsmittel der Umweg über das Säurechlorid X gewählt wird. Durch Reduktion der Ketogruppe nach *Clemmensen* gelangt man zum 4,11-Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen (XI), das sich

¹⁾ B. 62, 145 (1929).



auf Grund des Mischschmelzpunktes mit dem durch Bromieren von 5,6,7,8-Tetrahydro-fluoranthen erhältlichen Dibromderivat als identisch erwies und das — wie bereits in der ersten Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde — mittels Chloranil zum 4,11-Dibrom-fluoranthen (XII) dehydriert werden kann. Dieses Endprodukt unserer Synthese erhielten wir auch direkt — allerdings in schlechter Ausbeute — aus dem cyclischen Keton IX beim Versuch, die Ketogruppe mit Hydrazinhydrat in Diäthylenglykol nach *Wolff-Kishner* zu reduzieren. Das so synthetisierte 4,11-Dibrom-fluoranthen erwies sich auf Grund des Mischschmelzpunktes mit dem durch Bromieren von Fluoranthen erhältlichen Dibrom-fluoranthen als identisch.

Die Aufklärung der Dibromierung des Fluoranthens durch Synthese haben wir ergänzt, indem wir 4,11-Dibrom-fluoranthen über die 2,7-Dibromfluoren-1-carbonsäure (XIII) zum 2,7-Dibrom-fluoren-9 (XIV) gemäss nachfolgendem Reaktionsschema abgebaut haben:



Dieser Abbau wurde, wie wir nach Abschluss unserer Versuche einer vorläufigen Mitteilung von *N. Campbell, W. W. Easton & J. Raymond*²⁾ entnehmen konnten, kürzlich veröffentlicht. Da die erwähnte Mitteilung nicht auf experimentelle Einzelheiten eingeht, geben wir die Ergebnisse unserer Abbauprobe im experimentellen Teil wieder.

Experimenteller Teil³⁾ 4).

(Unter Mitarbeit von *M. Jost*.)

2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester (II). Zu 322 g Fluoren-9-carbonsäure-methylester (I) gelöst in 1000 cm³ trockenem Chloroform, werden bei 0–5° unter Rühren in einer Zeitspanne von 6 Stunden 161 cm³ Brom zutropfen gelassen, worauf das Reaktionsgemisch während weiteren 18 Stunden bei der gleichen Temperatur weitergerührt wird. Nach Entfernen der äusseren Kühlung wird langsam zum Sieden erhitzt (intensive Bromwasserstoffentwicklung) und während 1/2 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten kühlt man auf 0–5°, saugt die ausgeschiedene Kristallmasse ab, wäscht 3 mal mit eiskaltem Chloroform, dann mit Methanol nach und trocknet das Produkt im Wasserstrahlvakuum bei 60–70°. Man erhält so 431 g (78% d. Th.)

¹⁾ Helv. **24**, 105 E (1941).

²⁾ Chem. Abstr. **44**, 7292 (1950); Nature **165**, 76 (1950).

³⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

⁴⁾ Die Analysenpräparate wurden, wenn nichts anderes bemerkt, im Hochvakuum während 6 Stunden bei 70° über Phosphorperoxyd getrocknet.

des 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylesters, der, aus einem Gemisch von Chloroform-Methanol umkristallisiert, bei 184—186° schmilzt.

$C_{15}H_{10}O_2Br_2$	Ber. C 47,15	H 2,64	Br 41,83%
	Gef. „ 47,49	„ 2,84	„ 41,78%

2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure¹⁾ (III). 20,0 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester werden in 100 cm³ Eisessig und 33 cm³ 20-proz. Schwefelsäure suspendiert und durch 5stündiges Erhitzen im Bombenrohr unter Stickstoff auf 140—145° verseift. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, der Rückstand mit verdünntem Eisessig und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält so 14,9 g (77% d. Th.) 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure, die bei 245—251° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{14}H_8O_2Br_2$	Ber. C 45,69	H 2,19	Br 43,43%
	Gef. „ 45,94	„ 2,37	„ 43,40%

2,7-Dibrom-fluoren (IV). Zu 0,9 g Pottasche, gelöst in 20 cm³ Wasser und 50 cm³ Methanol, werden 4,0 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester zugefügt und während 14 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 1000 cm³ Wasser aufgenommen, während einer Stunde verrührt, abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal aus einem Gemisch von Chloroform-Methanol umkristallisiert. Das so erhaltene 2,7-Dibrom-fluoren schmilzt bei 158—161° und gibt mit einem durch Bromieren von Fluoren hergestellten Präparat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

2,0 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure (III) werden mit 20 cm³ frisch destilliertem Benzylbenzoat in Stickstoffatmosphäre während 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Schon vor Erreichung des Siedepunktes tritt deutliche Gasentwicklung auf. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst, mit Tierkohle filtriert, das Filtrat mit Methanol versetzt und über Nacht stehengelassen, wobei 2,7-Dibrom-fluoren vom Smp. 158—161° in reiner Form auskristallisiert.

β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxy-fluoren-9)-propionsäure-nitril (V). Zu 127 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester, gelöst in 2500 cm³ eines Gemisches von Dioxan und tert.-Butanol (1:1), werden 8 cm³ einer 50-proz. tert.-butanolischen Lösung von „Triton B“ (Trimethyl-benzyl-ammonium-hydroxyd) zugefügt und bei 55° Innentemperatur langsam 29 cm³ Acrylnitril zutropfen gelassen. Dann wird während weiteren 10 Stunden bei der gleichen Temperatur weitergerührt, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure neutralisiert, von Spuren harziger Anteile abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Drucke abgedampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in 3500 cm³ 95-proz. siedendem Alkohol gelöst, hierauf wird filtriert, über Nacht stehengelassen, das auskristallisierte β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxy-fluoren-9)-propionsäure-nitril abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 125,1 g (86,5% d. Th.) Nitril vom Smp. 170—172°. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge lassen sich weitere 9,7 g reine Substanz gewinnen (totale Ausbeute = 93% d. Th.).

$C_{18}H_{13}O_2NBr_2$	Ber. C 49,68	H 3,01	Br 36,73%
	Gef. „ 49,61	„ 2,95	„ 36,54%

β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxy-fluoren-9)-propionsäure-äthylester (VI). Unter Stickstoffatmosphäre werden 9,55 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester, gelöst in 50 cm³ absolutem Toluol, unter Rühren bei 95—100° mit 1,1 g pulverisiertem Natriumamid in kleinen Portionen versetzt. Nachdem während weiteren

¹⁾ Diese Säure wurde bereits von *R. Stollé & L. Ester*, J. pr. Ch. **132**, 12 (1932), aus 2,7-Dibrom-fluoren mittels Äthylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in 10-proz. Ausbeute hergestellt.

2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde, kühlt man auf 60° ab und fügt 5,0 g β -Brom-propionsäure-äthylester, gelöst in 15 cm³ Toluol, tropfenweise zu. Zum Schluss hält man unter Rühren während 3 Stunden bei 60–65° und weitere 3 Stunden bei 95–100°. Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit Wasser und erhält nach der üblichen Aufarbeitungsmethode und Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol 6,7 g des Esters vom Smp. 106–108°.

$C_{20}H_{18}O_4Br_2$	Ber. C 49,82	H 3,76	Br 33,15%
	Gef. ,, 50,00	„ 4,02	„ 33,34%

β -(2, 7-Dibrom-9-carboxy-fluoren-9)-propionsäure (VII). 4,53 g β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxy-fluoren-9)-propionsäure-nitril werden durch 10stündiges Erhitzen im Bombenrohr mit 50 cm³ Eisessig und 17 cm³ 20-proz. Schwefelsäure auf 140–145° verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 3,3 g Dicarbonsäure, die, aus Eisessig-Wasser umkristallisiert, bei 234–238° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{17}H_{12}O_4Br_2$	Ber. C 46,39	H 2,75	Br 36,32%
	Gef. ,, 46,50	„ 2,67	„ 36,01%

0,200 g Substanz verbrauchten 9,1 cm³ 0,1-n. NaOH (Theorie: 9,1 cm³).

Zu der identischen Dicarbonsäure gelangt man durch 5stündiges Erhitzen von 2,0 g β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxy-fluoren-9)-propionsäure-äthylester mit 30 cm³ Eisessig und 10 cm³ 20-proz. Schwefelsäure im Rohr auf 140–145°.

β -(2, 7-Dibrom-fluoren-9)-propionsäure (VIII)¹⁾. 17,4 g β -(2,7-Dibrom-9-carbomethoxy-fluoren-9)-propionsäure-nitril werden mit 80 cm³ Eisessig und 40 cm³ 20-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr unter Stickstoffatmosphäre während 5 Stunden auf 220–230° erhitzt. Man erhält nach Umkristallisieren aus Eisessig-Wasser in 92-proz. Ausbeute die β -(2,7-Dibrom-fluoren-9)-propionsäure vom Smp. 190–193°.

$C_{16}H_{12}O_2Br_2$	Ber. C 48,51	H 3,05	Br 40,35%
	Gef. ,, 48,67	„ 2,97	„ 40,32%

Zu derselben Carbonsäure gelangt man durch Decarboxylierung von β -(2,7-Dibrom-9-carboxy-fluoren-9)-propionsäure wie folgt: 0,8 g Dicarbonsäure werden unter Stickstoff mit 8 cm³ Eisessig und 4 cm³ Wasser während 2 Stunden im Bombenrohr auf 220–230° erhitzt. Man erhält so 0,67 g Monocarbonsäure vom Smp. 185–188°, die durch Umkristallisieren aus Eisessig-Wasser weiter gereinigt werden können.

4, 11-Dibrom-5-keto-5, 6, 7, 8-tetrahydro-fluoranthen (IX). 30,0 g β -(2,7-Dibrom-fluoren-9)-propionsäure werden in üblicher Weise mittels Thionylchlorid in Chloroform als Lösungsmittel in das Säurechlorid übergeführt.

Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum isolierte Säurechlorid wird in 120 cm³ trockenem, frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und unter Rühren während der Dauer von ½ Stunde zu einer eiskalten Lösung von 20,2 g Aluminiumchlorid in 150 cm³ trockenem Nitrobenzol zutropfen gelassen. Nachdem während weiteren 15 Stunden bei 0–5° nachgerührt wurde, lässt man das Reaktionsgemisch während 3 Tagen bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf trägt man es in mit Salzsäure versetztes Eiswasser ein, entfernt das Nitrobenzol mittels Wasserdampf und arbeitet in üblicher Weise auf. Man erhält nach Umkristallisieren aus Eisessig 15,7 g (55% d. Th.) 4,11-Dibrom-5-keto-5, 6, 7, 8-tetrahydro-fluoranthen, das bei 252–254° schmilzt.

$C_{16}H_{10}OBr_2$	Ber. C 50,83	H 2,67	Br 42,28%
	Gef. ,, 51,09	„ 2,83	„ 42,11%

¹⁾ A. Sieglitz, B. 53, 1232, 2241 (1920), hat diese Säure, ausgehend von 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalester durch Kondensation mit β -Brom-propionsäure-äthylester und nachfolgender alkalischer Verseifung — allerdings in schlechter Ausbeute — bereits früher hergestellt. Bei dieser Gelegenheit möchten wir bemerken, dass wir bei der Beschreibung des 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalesters in unserer ersten Mitteilung die vorliegende Literaturstelle leider versehentlich nicht zitiert haben.

Zu derselben Verbindung gelangt man — wenn auch mit wesentlich schlechterer Ausbeute — durch Ringschluss mittels Phosphorpentoxyd. 5,0 g β -(2,7-Dibrom-fluoren-9)-propionsäure werden in 75 cm³ siedendem Toluol gelöst und nach der in kleinen Anteilen erfolgenden Zugabe von 30 g Phosphorpentoxyd während 2 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0,06 g des Ketons vom Smp. 252—254°, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem über das Säurechlorid erhaltenen Präparat als identisch erwies.

4, 11-Dibrom-5, 6, 7, 8-tetrahydro-fluoranthen (XI). 3,5 g Zinkwolle werden durch Schütteln mit 0,35 g Quecksilberchlorid, 0,2 cm³ konz. Salzsäure und 5,3 cm³ Wasser amalgamiert. Nach Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit werden 2,7 cm³ Wasser, 6,2 cm³ konz. Salzsäure, 20 cm³ Toluol und 3,0 g fein gepulvertes 4,11-Dibrom-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen zugefügt und das Reaktionsgemisch während 2 Stunden unter Rühren rückfliessend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man durch Glaswolle, wäscht die abgetrennte Toluollösung mit Wasser und engt die Lösung im Vakuum auf ein kleines Volumen (ca. 4 cm³) ein. Das über Nacht auskristallisierte 4,11-Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen (1,4 g) wird abfiltriert und aus Xylol-Alkohol umkristallisiert. Es zeigt einen Smp. von 161—162° und ergibt bei der Mischprobe mit einem durch Bromierung von 5,6,7,8-Tetrahydro-fluoranthen hergestellten Präparat keine Depression.

$C_{16}H_{12}Br_2$	Ber. C 52,78	H 3,32	Br 43,90%
	Gef. ,, 52,83	,, 3,14	,, 43,70%

4, 11-Dibrom-fluoranthen (XII). 0,8 g 4,11-Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen werden mit 1,1 g Chloranil in 11 cm³ Xylol während 20 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Xylols durch Wasserdampfdestillation wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge und Dithionit behandelt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet (0,75 g) und aus Chlorbenzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisiert. Das erhaltene Präparat zeigt einen Smp. von 202—204°. Der Mischschmelzpunkt mit Dibrom-fluoranthen, hergestellt durch Bromierung von Fluoranthen, ergibt keine Depression.

$C_{16}H_8Br_2$	Ber. C 53,37	H 2,24	Br 44,39%
	Gef. ,, 53,34	,, 2,32	,, 44,12%

Versucht man, die Ketogruppe des 4,11-Dibrom-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthens nach *Wolff-Kishner* zu reduzieren, so gelangt man wie folgt direkt zum 4,11-Dibrom-fluoranthen:

1,9 g 4,11-Dibrom-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen werden mit 0,3 g Kaliumhydroxyd, 1 cm³ Hydrazinhydrat und 8 cm³ Diäthylenglykol während 15 Minuten unter Stickstoffatmosphäre bei einer Ölbadtemperatur von 195—200° gehalten. Dann wird allmählich — unter Ergänzung des teilweise verdampfenden Lösungsmittels durch Zugabe von 20 cm³ Diäthylenglykol — zum Sieden erhitzt und schliesslich während 5 Stunden am Rückfluss (Innentemperatur: 247°) gehalten. Nach Sublimation im Hochvakuum und Umkristallisieren aus Chlorbenzol erhält man 4,11-Dibrom-fluoranthen vom Smp. 198—200°, das bei der Mischprobe mit einem durch Bromieren von Fluoranthen hergestellten Präparat keine Depression zeigt.

$C_{16}H_8Br_2$	Ber. C 53,37	H 2,24%	Gef. C 53,20	H 2,36%
-----------------	--------------	---------	--------------	---------

2, 7-Dibrom-fluoren-1-carbonsäure (XIII). 36 g fein zerriebenes 4,11-Dibrom-fluoranthen werden in 1000 cm³ Eisessig unter Rühren zum Sieden erhitzt und 80 g Chromsäure, gelöst in 100 cm³ Wasser im Verlaufe von $\frac{3}{4}$ Stunden tropfenweise zugefügt. Nun erhitzt man während einer weiteren Stunde rückfliessend zum Sieden, kühlt hierauf ab, giesst in 3 Liter Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser nach und fällt die entstandene Carbonsäure aus Sodalösung um. Man erhält nach Umkristallisieren

aus Eisessig 7,5 g 2,7-Dibrom-fluoren-1-carbonsäure in Form von gelb-orange gefärbten Nadelchen, die bei 257–260° schmelzen.

$C_{14}H_6O_3Br_2$	Ber. C 44,01	H 1,58	Br 41,84%
	Gef. „ 43,89	„ 1,86	„ 42,17%

Äthylester: Der in üblicher Weise über das Säurechlorid hergestellte Äthylester schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 176,5–178°.

$C_{16}H_{10}O_3Br_2$	Ber. C 46,86	H 2,46%	Gef. C 46,66	H 2,77%
-----------------------	--------------	---------	--------------	---------

Oxim des Äthylesters: Aus dem Äthylester lässt sich das Oxim nach üblicher Methode herstellen. Aus Methanol-Wasser umkristallisiert schmilzt es unter Zersetzung bei 222°.

$C_{16}H_{11}O_3NBr_2$	Ber. C 45,20	H 2,61	N 3,30%
	Gef. „ 45,34	„ 2,67	„ 3,43%

2,7-Dibrom-fluoren (XIV). 3,0 g 2,7-Dibrom-fluoren-1-carbonsäure werden in verdünnter Sodalösung gelöst und in der Hitze mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Brei abgenutscht und mit 10-proz. Kochsalzlösung nachgewaschen. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und mit einer Calciumchloridlösung versetzt. Nach kurzem Aufkochen filtriert man den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet.

3,0 g des trockenen Calciumsalzes werden mit 0,5 g Calciumhydroxyd gut verrieben und die Mischung in Reagensglas vorsichtig erhitzt, wobei 2,7-Dibrom-fluoren wegsublmiert. Das Sublimat wird im Hochvakuum bei 190–200° erneut sublmiert und anschliessend aus Eisessig umkristallisiert. Es schmilzt bei 200–201° und ergibt bei der Mischprobe mit einem aus 2,7-Dibromfluoren hergestellten Präparat¹⁾ keine Depression.

$C_{13}H_6OBr_2$	Ber. C 46,19	H 1,79	Br 47,29%
	Gef. „ 46,30	„ 1,65	„ 47,07%

Oxim: Das in üblicher Weise hergestellte Oxim schmilzt, aus Dioxan-Wasser umkristallisiert, bei 243° (unter Zersetzung) und ergibt mit einem authentischen Präparat keine Depression.

$C_{13}H_7ONBr_2$	Ber. N 3,97%	Gef. N 4,13%
-------------------	--------------	--------------

Die Mikroanalysen wurden in unserer analytischen Abteilung von den Herren Dres. W. Büchler und H. Gysel ausgeführt.

Zusammenfassung.

Ausgehend vom 2,7-Dibrom-fluoren-9-carbonsäure-methylester wurde das 4,11-Dibrom-fluoranthen synthetisch aufgebaut. Dieses ist identisch mit dem durch Bromieren von Fluoranthen erhaltenen, bei 205° schmelzenden Dibrom-fluoranthen.

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

¹⁾ Vgl. z. B. J. Schmidt & K. Bauer, B. 38, 3767 (1905).