

## XI. Über Brom-fluoranthene

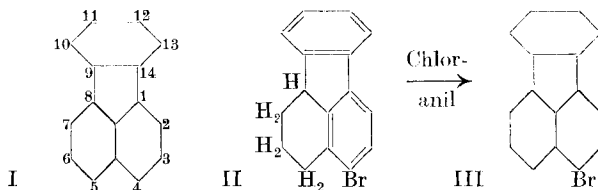
von R. Tobler, Th. Holbro, P. Sutter und W. Kern.

(14. X. 41.)

In den letzten Jahren haben die mehrkernigen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, wie z. B. das Phenanthren, Fluoren, Pyren, Chrysen, Fluoranthren, Perylen, Triphenylen, Coronen usw. eine weitgehende Bearbeitung gefunden; insbesondere erweckten diese Kohlenwasserstoffe auch als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Farbstoffen Interesse<sup>1)</sup>.

Aus den Arbeiten, die wir in diesem Rahmen durchgeführt haben, sind im folgenden einige Untersuchungen über das Fluoranthren I wiedergegeben und zwar im besonderen über dessen Bromderivate, die die am leichtesten zugänglichen Halogen-fluoranthene darstellen.

Die Monobromierung des Fluoranthrens ist durch die systematischen Arbeiten von *J. v. Braun* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> weitgehend geklärt worden. Durch Bromieren von Fluoranthren in Schwefelkohlenstoff entsteht ein Isomerengemisch, das hauptsächlich aus 4-Brom-fluoranthren und in untergeordnetem Masse aus 11-Brom-fluoranthren besteht. Die Trennung dieses Gemisches ist umständlich und die Ausbeute an 4-Brom-fluoranthren schlecht (etwa 15 %). In der Dehydrierung des leicht zugänglichen 4-Brom-5,6,7,8-tetrahydrofluoranthrens II<sup>3)</sup> mit Chloranil in Xylol haben wir eine einfache Darstellungsmethode für das 4-Brom-fluoranthren III gefunden:



Das am leichtesten zugängliche Halogenderivat des Fluoranthrens ist das bei 205° schmelzende Dibrom-fluoranthren, das *R. Fittig* und *F. Gebhard*<sup>4)</sup> durch Bromieren von Fluoranthren in Schwefelkohlenstoff erhielten. Durch Bromieren in Nitrobenzol unter geeigneten Bedingungen konnten wir die Ausbeute von 33 % auf über 50 % erhöhen.

<sup>1)</sup> *I.G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 555182, 578413, 606672, 650058, 656554; F.P. 824940; *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, F.P. 776145, 816853, 838599, 839137, 843140, 851018, 851019; *General Aniline & Film Corporation*, New York, A.P. 2222482; *Felice Bensa*, D.R.P. 505522.

<sup>3)</sup> A. 496, 192 (1932).

<sup>4)</sup> A. 193, 146 (1878).

Über die Stellung beider Bromatome im Dibrom-fluoranthren kann noch nichts mit Sicherheit ausgesagt werden. Wir vermuten jedoch, dass von den 25 theoretisch möglichen Isomeren das 4,11-Isomere am ehesten dem bei 205° schmelzenden Dibrom-fluoranthren entspricht.

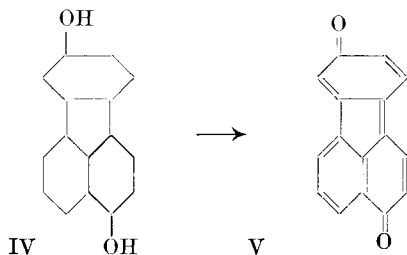
Folgende Gründe führen uns zu dieser Annahme:

1. Ein Bromatom befindet sich sicher in der 4-Stellung, da bei der Monobromierung die Substitution in der 4-Stellung weit überwiegt.

2. Durch Bromieren von 5,6,7,8-Tetrahydro-fluoranthren in Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir ein bei 166° schmelzendes Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthren, dessen beide Bromatome infolge ihrer Unbeweglichkeit aromatisch gebunden sein müssen. Da wir weiter daraus durch Dehydrieren mittelst Chloranil in Xylol das bei 205° schmelzende Dibrom-fluoranthren erhielten, ist erwiesen, dass das zweite Bromatom sich nicht in 5-, 6- oder 7-Stellung befinden kann.

3. Von den noch verbleibenden 6 Möglichkeiten stehen die 11- und die 12-Stellung im Vordergrund, da diese, wie *v. Braun* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> erwiesen haben, neben der 4-Stellung am leichtesten substituiert werden. Dabei geben wir der 11-Stellung aus folgendem Grunde den Vorzug:

Durch Sulfonieren von Fluoranthren erhält man eine Fluoranthren-disulfosäure und aus dieser durch Alkalischnmelze ein Dioxyfluoranthren IV<sup>2)</sup>). Dieses Dioxy-fluoranthren ist sehr oxydabel und zwar zu einem typisch chinhydronartigen, grünen Körper. Eine chinoide Struktur V ist jedoch nur durch die 4,11-Stellung, nicht aber mit der 4,12-Stellung erklärbar.



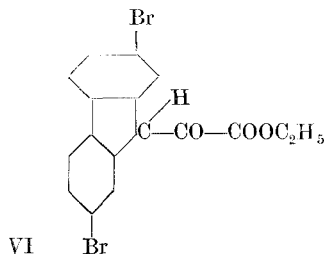
Da bei mehrkernigen aromatischen, mit dem Fluoranthren vergleichbaren Kohlenwasserstoffen die Disubstitution, falls sie in verschiedenen Kernen erfolgt, von der Art der Substituenten unabhängig ist<sup>3)</sup>, kann auch beim Fluoranthren angenommen werden, dass die Dibromierung in den gleichen Stellen erfolgt, wie die Disulfonierung.

<sup>1)</sup> loc. cit.

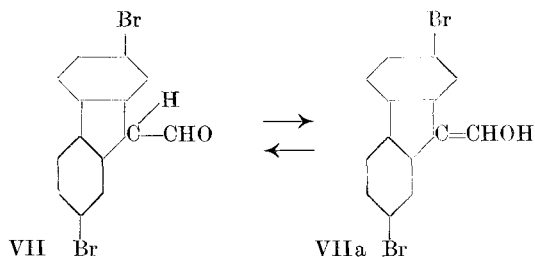
<sup>2)</sup> *I.G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 575953.

<sup>3)</sup> z. B. beim Pyren; s. *H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, A. 531, 31 (1937).*

Der Beweis dieser Hypothese durch Synthese des 4,11-Dibrom-fluoranthens, ausgehend von 2,7-Dibrom-fluoren analog der Synthese von Fluoranthen durch *J. v. Braun* und *E. Anton*<sup>1)</sup>, gelang uns bisher nicht. Im experimentellen Teil haben wir in diesem Zusammenhang die Darstellung zweier interessanter Verbindungen angefügt, die wir im Verlauf unserer synthetischen Versuche herstellten, nämlich den 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalester VI,



und den 2,7-Dibrom-fluoren-9-aldehyd VII resp. seine tautomere Form, das 2,7-Dibrom-9-oxymethylen-fluoren VIIa.



Das Natrium- und das Kaliumsalz des 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalesters erhält man durch Kondensation von 2,7-Dibrom-fluoren mit Oxalsäure-äthylester in Xylol in Gegenwart von Natrium- resp. Kaliumäthylat. Beides sind gelbe, im Gegensatz zu den entsprechenden bromfreien Verbindungen<sup>2)</sup> luftbeständige, krystalline Pulver. Ihre wässerigen Lösungen scheiden langsam — in der Hitze rasch — 2,7-Dibrom-fluoren ab. Durch Ansäuern erhält man den freien 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalester, der aus Alkohol in gelben, bei 181° schmelzenden Nadelchen krystallisiert.

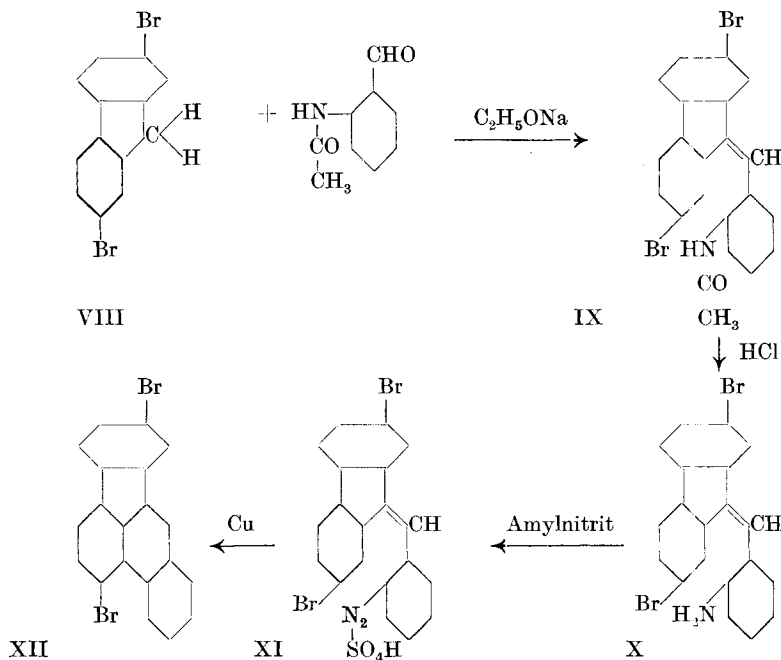
Der 2,7-Dibrom-fluoren-9-aldehyd resp. das 2,7-Dibrom-9-oxymethylen-fluoren bildet sich bei der Kondensation von 2,7-Dibrom-fluoren mit Ameisensäure-äthylester in Xylol in Gegenwart von Kaliumäthylat. Durch Ausschütteln mit Wasser erhält man eine klare, wässrige Lösung des Kaliumsalzes der Oxymethylenverbindung, aus der durch Ansäuern die freie Verbindung ausfällt. Aus Chlorbenzol krystallisiert diese in hellgelben Nadelbüscheln, die bei

<sup>1)</sup> B. **62**, 145 (1929).

<sup>2)</sup> W. Wislicenus, B. **33**, 771 (1900).

182° schmelzen. Wir vermuten, dass in Analogie zur bromfreien Verbindung<sup>1)</sup> die Aldehydform vorliegt. Auch die Tatsache, dass die Verbindung beinahe farblos ist, deutet eher auf die Aldehyd- als auf die Oxymethylenform hin. Im Gegensatz zur bromfreien Verbindung<sup>1)</sup> ist der 2,7-Dibrom-fluoren-9-aldehyd sehr beständig und zeigt keine Neigung zur Polymerisation. Sein Anil, dargestellt durch Kondensation mit Anilin in Alkohol, krystallisiert in goldgelben, bei 215° unter Dunkelfärbung schmelzenden Nadelchen. Das entsprechend gewonnene Phenylhydrazon ist unbeständig. Es färbt sich an der Luft rot und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Im Gegensatz zu der bisher ohne Erfolg versuchten Synthese des 4,11-Dibrom-fluoranthens gelang uns jedoch der Aufbau eines Benzhomologen, nämlich des 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthens, das das erste disubstituierte Fluoranthenderivat darstellt, in dem die Stellung der beiden Substituenten feststeht. Dieses 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthen wurde gemäss dem folgenden Reaktionsschema erhalten:



2,7-Dibrom-fluoren (VIII) wird mittelst Natriumäthylat mit 2-Acetamino-benzaldehyd in Alkohol zu 2,7-Dibrom-9-(2-acetaminobenzal)-fluoren (IX) kondensiert. Hierauf wird die Acetaminogruppe durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure verseift (X), die ent-

<sup>1)</sup> W. Wislicenus und M. Waldmüller, B. 42, 785 (1909), sowie W. Wislicenus und K. Russ, B. 43, 2719 (1910).

standene, freie Aminogruppe mit Amylnitrit in schwefelsaurer, benzolischer Lösung diazotiert (XI) und schliesslich durch Erwärmen mit oder ohne Kupferpulver der Ringschluss herbeigeführt (XII).

Die Versuche, das 2,7-Dibrom-9-(2-aminobenzal)-fluoren direkt durch Kondensation von 2,7-Dibromfluoren mit 2-Aminobenzaldehyd oder durch Kondensation von 2,7-Dibromfluoren mit 2-Nitrobenzaldehyd und anschliessender Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe darzustellen, ergaben nicht den gewünschten Erfolg.

Das so erhaltene 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthen krystallisiert aus Benzol in blassgelben Nadeln, die bei  $216^{\circ}$  schmelzen.

Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol führt unter Elimination der beiden Bromatome zu einem Oktohydro-benzofluoranthen, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert und bei  $139\text{--}140^{\circ}$  schmilzt.

Durch Dehydrierung dieser Verbindung mit Chloranil in Xylol wird das 5,6-Benzofluoranthen erhalten. Dieses krystallisiert aus Benzol in farblosen, filzigen Nadeln und schmilzt bei  $167^{\circ}$ . Es ist identisch mit dem schon bekannten Benzofluoranthen<sup>1)</sup>, das aus 9-(2-Chlorbenzal)-fluoren durch Ringschluss mittels Alkalien gewonnen wurde.

Über höher bromierte Fluoranthene existiert lediglich eine ältere Angabe von *G. Goldschmiedt*<sup>2)</sup>, wonach durch Bromieren in Eisessig ein „Tribromidryl“ entstehen soll, das unterhalb  $345^{\circ}$  nicht schmilzt. Diese Angabe, die übrigens auf der falschen Fluoranthenformel  $C_{15}H_{10}$  fusst, konnten wir nicht bestätigen.

Im Verlauf unserer Arbeiten haben wir ein Tri- und ein Tetrabrom-fluoranthen dargestellt.

Ein Tribrom-fluoranthen entsteht durch Bromieren des bei  $205^{\circ}$  schmelzenden 4,11(?) -Dibrom-fluoranthens in Nitrobenzol bei 90 bis  $95^{\circ}$ . Aus Nitrobenzol krystallisiert es in grünlich gelben, feinen, verfilzten Nadelchen, die bei  $204\text{--}205^{\circ}$  schmelzen.

Ein Tetrabrom-fluoranthen wird durch Bromieren von Fluoranthen in Nitrobenzol bei  $125\text{--}130^{\circ}$  gewonnen. Es krystallisiert aus Xylol in feinen, grünlich gelben Nadelchen und schmilzt bei  $312^{\circ}$ .

### Experimenteller Teil.

1. Darstellung von 4-Brom-fluoranthen durch Dehydrierung von 4-Brom-5, 6, 7, 8-tetrahydro-fluoranthen:

142,5 g 4-Brom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthen, dargestellt nach *J. v. Braun* und *G. Manz*<sup>3)</sup>, werden mit 270,5 g Chloranil (110% der berechneten Menge) und 2,5 Liter m-Xylol 24 Stunden unter

<sup>1)</sup> *I.G. Farbenindustrie A.G.*, Schw.P. 193612.

<sup>2)</sup> M. 1, 223 (1880).      <sup>3)</sup> loc. cit.

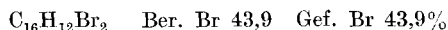
Rühren rückfliessend gekocht. Nach dem Erkalten wird das auskristallisierte Tetrachlor-hydrochinon abgesaugt, abgepresst und mit etwas Xylol ausgewaschen. Hierauf destilliert man das m-Xylol nach Zusatz von 1 Liter 5-proz. Natronlauge mit Wasserdampf ab, bringt durch Zugabe von 10 g Dithionit unverändertes Chloranil in Lösung, filtriert ab, wäscht gründlich mit Wasser aus und trocknet. Man erhält so in einer Ausbeute von 77 % 109 g praktisch reines, beinahe farbloses 4-Brom-fluoranthren vom Smp. 103—106°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 4 Liter Alkohol verbleiben 91 g, entsprechend einer Ausbeute von 65 %, reinstes 4-Brom-fluoranthren. Dieses kristallisiert in feinen, hellgelben Nadelchen und schmilzt bei 110°.

## 2. Verbesserte Darstellung von 4,11(?) -Dibrom-fluoranthren.

Zu einer Lösung von 40,4 g Fluoranthren in 360 g Nitrobenzol lässt man unter Rühren 67 g Brom in 60 g Nitrobenzol innert 2 Stunden bei Zimmertemperatur zutropfen. Nach 48-stündigem Rühren wird zur Entfernung des Bromwasserstoffs Luft durchgeblasen und das ausgefallene, rohe Dibrom-fluoranthren durch Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ungefähr 120° gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert praktisch reines Dibrom-fluoranthren aus. Es wird abgesaugt und abgepresst. Das anhaftende Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand getrocknet. Das so in einer Ausbeute von 60—62 % erhaltene Dibrom-fluoranthren schmilzt bei 199—202°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Chlorbenzol erhält man das reine Produkt vom Smp. 205°.

## 3. 4,11(?) -Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthren.

In eine Lösung von 102 g Tetrahydro-fluoranthren in 750 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff wird bei 0—5° eine Lösung von 168 g Brom in 300 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Dann lässt man die Temperatur langsam bis 18—22° steigen und rührt 20 Stunden bei dieser Temperatur. Nun saugt man ab, wäscht mit wenig Tetrachlorkohlenstoff nach und trocknet. Man erhält 80 g Rohprodukt, das, aus 300 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol umkristallisiert, 52 g reines 4,11(?) -Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthren in Form von schwachgelben Blättchen vom Smp. 166° liefert.



## 4. Dehydrierung von 4,11(?) -Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthren.

11 g 4,11(?) -Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-fluoranthren und 15 g Chloranil werden in 150 cm<sup>3</sup> m-Xylol gelöst und die Lösung 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Hierauf wird das m-Xylol mit Wasser-

dampf abdestilliert, der pulverige Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Chloranil mit etwas Dithionit und Natronlauge behandelt, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene rohe 4,11(?) -Dibrom-fluoranthren kann zur Reinigung aus Chlorbenzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden. Es bildet schwachgelbe Nadeln vom Smp. 204—205°.

$C_{16}H_8Br_2$  Ber. Br 44,4 Gef. Br 44,3%

Der Mischschmelzpunkt mit dem bekannten, durch Bromierung von Fluoranthren erhältlichen, bei 205° schmelzenden Dibrom-fluoranthren liegt bei 205°.

#### 5. Darstellung von 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthren.

##### a) 2,7-Dibrom-9-(2-acetaminobenzal)-fluoren.

0,8 g metallisches Natrium werden in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren bei 50—60° 1,6 g 2-Acetamino-benzaldehyd<sup>1)</sup> und 3,2 g 2,7-Dibrom-fluoren gegeben. Nach 3-stündigem Rühren bei 50—60° lässt man abkühlen, filtriert den entstandenen, hellgelben Niederschlag unter Absaugen, wäscht mit Alkohol nach und trocknet. Das erhaltene Produkt ist nahezu rein und kann zur vollständigen Reinigung aus m-Xylol umkrystallisiert werden. Das reine 2,7-Dibrom-9-(2-acetaminobenzal)-fluoren bildet filzige, schwach gelbe Nadelchen und schmilzt bei 247°.

$C_{22}H_{15}ONBr_2$  Ber. Br 34,1 Gef. Br 34,8%

##### b) 2,7-Dibrom-9-(2-aminobenzal)-fluoren.

3 g 2,7-Dibrom-9-(2-acetaminobenzal)-fluoren werden zusammen mit 50 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr 8 Stunden lang auf 180—185° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, saugt das in Wasser sehr schwer lösliche Hydrochlorid des 2,7-Dibrom-9-(2-aminobenzal)-fluorens ab, wäscht mit Wasser nach und verreibt den Rückstand mit verdünntem, wässrigem Ammoniak. Das erhaltene 2,7-Dibrom-9-(2-aminobenzal)-fluoren wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet gelbe Nadeln, die bei 136° schmelzen.

$C_{20}H_{13}NBr_2$  Ber. Br 37,4 Gef. Br 37,6%

##### c) 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthren.

1 g 2,7-Dibrom-9-(2-aminobenzal)-fluoren wird in 50 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und die Lösung mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Man kühlt auf 0—5° ab, gibt 1,5 g Isoamylnitrit hinzu, lässt einige Zeit stehen und erwärmt dann die Mischung so lange zum Sieden, bis die anfangs heftige Stickstoffentwicklung beendet ist. Das sich bildende 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthren ist während der

<sup>1)</sup> Dargestellt nach *R. Camps*, Arch. Pharm. **237**, 682 (1899).

Reaktion ausgefallen und kann abfiltriert und mit Alkohol gewaschen werden. Zum Umkrystallisieren des Rohproduktes eignet sich Chlorbenzol, aus dem es in Form von schwachgelben Rosetten vom Smp.  $216^{\circ}$  erhalten wird.

$C_{20}H_{10}Br_2$	Ber. C 58,5	H 2,5%
	Gef. „ 58,5	„ 2,6%

#### 6. Oktohydro-5,6-benzofluoranth.

2 g 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranth werden in  $200\text{ cm}^3$  96-proz. Alkohol gelöst und die Lösung nach Zusatz von 200 g Natriumamalgam (5-proz.) 48 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Hierauf giesst man in Wasser, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Man erhält farblose Nadeln des Oktohydro-5,6-benzofluoranthens, die bei  $139\text{--}140^{\circ}$  schmelzen.

$C_{20}H_{20}$	Ber. C 92,3	H 7,7%
	Gef. „ 92,2	„ 7,6%

#### 7. 5,6-Benzofluoranth.

0,9 g Oktohydro-5,6-benzofluoranth und 3,7 g Chloranil werden in  $12\text{ cm}^3$  m-Xylol 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Hierauf destilliert man das m-Xylol mit Wasserdampf ab, behandelt den Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Chloranil mit etwas Dithionit und Natronlauge, filtriert ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Das Rohprodukt wird aus wenig Benzol umkrystallisiert und liefert das reine 5,6-Benzofluoranth in Form von farblosen, filzigen Nadeln vom Smp.  $167^{\circ}$ .

$C_{20}H_{12}$	Ber. C 95,2	H 4,8%
	Gef. „ 95,1	„ 4,8%

#### 8. Tribrom-fluoranth.

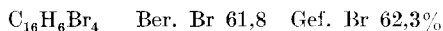
180 g 4,11(?) -Dibrom-fluoranth vom Smp.  $205^{\circ}$  und 0,5 g Jod werden in 1 Liter Nitrobenzol auf  $90\text{--}95^{\circ}$  erhitzt. Nun lässt man bei dieser Temperatur innert 4 Stunden 84 g Brom unter Rühren zutropfen. Nach 20-stündigem Rühren bei  $90\text{--}95^{\circ}$  wird Luft durchgeblasen, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Hierauf lässt man erkalten, saugt das auskrystallisierte Produkt ab, wäscht es mit Nitrobenzol und Alkohol aus und trocknet. Man erhält so in einer Ausbeute von 55 % rohes Tribrom-fluoranth vom Smp. 190 bis  $195^{\circ}$ . Das reine Tribrom-fluoranth erhält man durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Es krystallisiert in grünlichgelben, feinen, verfilzten Nadelchen, die bei  $204\text{--}205^{\circ}$  schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei  $205^{\circ}$  schmelzenden Ausgangsmaterial liegt bei  $170\text{--}180^{\circ}$ .

$C_{16}H_7Br_3$	Ber. Br 54,7	Gef. Br 55,5%
-----------------	--------------	---------------



## 9. Tetrabrom-fluoranthren.

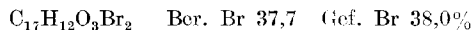
Zu einer Lösung von 101 g Fluoranthren in 1 Liter Nitrobenzol lässt man unter Rühren innert  $\frac{1}{4}$  Stunde 324 g Brom zutropfen. Es entsteht sofort eine dicke, hellgelbe Suspension. Nun erhitzt man innert 2 Stunden auf  $120^{\circ}$  und rührt 3 Stunden bei  $120$ — $125^{\circ}$  weiter. Hierauf lässt man auf  $60^{\circ}$  abkühlen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, abgepresst, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Man erhält so in einer Ausbeute von 50 % rohes Tetrabrom-fluoranthren vom Smp.  $299$ — $304^{\circ}$ . Das reine Tetrabrom-fluoranthren erhält man durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder m-Xylol. Es krystallisiert in feinen, grünlichgelben Nadelchen, die bei  $312^{\circ}$  schmelzen.



## 10. 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalester.

Zu einer Lösung von 7,8 g Kalium in  $78 \text{ cm}^3$  absolutem Alkohol werden  $400 \text{ cm}^3$  trockenes Xylol zugegeben und hierauf  $250 \text{ cm}^3$  des Gemisches abdestilliert. Die so erhaltene feine Suspension von Kaliumäthylat in Xylol wird nun mit 29,2 g Oxalester versetzt. Dabei geht alles Kaliumäthylat in Lösung. Hierauf wird eine Lösung von 64,8 g 2,7-Dibrom-fluoren in  $648 \text{ cm}^3$  Xylol zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Der gebildete, gelbe Krystallbrei wird abgesaugt, das Filtergut abgepresst und im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Das so erhaltene Kaliumsalz des 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalesters ist ein gelbes Krystallpulver, das sich bei  $255^{\circ}$  zersetzt.

Analog erhält man unter Verwendung der entsprechenden Menge Natrium das Natriumsalz des 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalesters. Durch Verrühren dieser Salze mit verdünnter Salzsäure erhält man den freien 2,7-Dibrom-fluoren-9-oxalester, der aus Alkohol in gelben bei  $181^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen krystallisiert.



## 11. 2,7-Dibrom-fluoren-9-aldehyd resp. 2,7-Dibrom-9-oxymethylen-fluoren.

Zu einer Lösung von 7,8 g Kalium in  $39 \text{ cm}^3$  absolutem Alkohol werden  $400 \text{ cm}^3$  trockenes m-Xylol zugegeben und hierauf  $250 \text{ cm}^3$  des Gemisches abdestilliert. Die so erhaltene feine Suspension von Kaliumäthylat in Xylol wird nun mit einer Lösung von 64,8 g 2,7-Dibrom-fluoren und 14,8 g Ameisensäure-äthylester in  $648 \text{ cm}^3$  m-Xylol versetzt. Nach 15-stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Schicht abgetrennt. Säuert man die so erhaltene, klare, wässrige Lösung des Kaliumsalzes des 2,7-Dibrom-9-oxymethylen-fluorens mit Salzsäure an, so fällt die freie Verbindung wahrscheinlich in der Aldehydform

als gelblich weisser Niederschlag aus. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen erhält man mit 60 % Ausbeute ein bei 170—175° schmelzendes Rohprodukt. Die reine Verbindung erhält man daraus durch einmaliges Umkrystallisieren aus Chlorbenzol. Sie krystallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 182° schmelzen.

$C_{14}H_9OBr_2$  Ber. Br 45,4 Gef. Br 45,9%

Anil: Eine Lösung von 3,5 g 2,7-Dibrom-fluoren-9-aldehyd in 45 cm<sup>3</sup> Alkohol wird mit 1,8 g Anilin kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisierte Anil filtriert und mit Alkohol gewaschen. Aus Chlorbenzol krystallisiert es in goldgelben Nadeln, die bei 215° unter Dunkelfärbung schmelzen.

$C_{20}H_{12}NBr_2$  Ber. N 3,3 Br 37,5%  
Gef. „ 3,5 „ 37,8%

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. G. Oesterheld ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft  
für Chemische Industrie in Basel,  
Farbstoffabteilung.

## XII. Sur quelques particularités du fonctionnement de l'accumulateur au plomb; surtension et production d'ozone au pôle positif en fin de charge à basse température

par E. Briner et A. Yalda.

(15. X. 41.)

Le fonctionnement de l'accumulateur au plomb a surtout été étudié dans les régimes de charge et de décharge présentant un intérêt pratique. Ces régimes correspondent à un palier allant de 1,9 à 2,1 volts environ sur la courbe des forces électromotrices en fonction de la durée de charge ou de décharge. Mais, en poussant la charge au delà, on observe une brusque montée de la force électromotrice jusqu'au dégagement d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode; à ce moment, dans les conditions ordinaires, la force électromotrice peut s'élever à 2,4—2,5 volts environ.

Cette région supérieure, si elle n'a pas été considérée pratiquement, offre cependant un certain intérêt théorique. En l'explorant, plus spécialement aux basses températures et en utilisant à cet effet, comme électrolyte, de l'acide sulfurique à une concentration voisine de la concentration eutectique (densité 1,29, 490 gr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> au litre) — cela permet d'opérer jusqu'à — 70° sans risquer la congélation — nous avons fait une constatation qui pouvait sans doute être prévue