

Darstellung und UV-Spektren einiger Fluorenondervivate

Von Doz. Dr. E. LIPPERT und H. WALTER

Institut für physikalische Chemie der T. H. Stuttgart

2-Methylfluoren¹) (I) lässt sich mit SeO_2 quantitativ zu 2-Methylfluoren (II) oxydieren. Eine gesättigte Lösung von I in Xylol wird mit feinpulverisiertem, auf Glaswolle verteilt SeO₂ im molaren Verhältnis 1:2,5 etwa 100 h gekocht. Aus der filtrierten, braunroten Lösung wird das Xylol abdestilliert, der dunkelbraune Rückstand im Hochvakuum gleichfalls über eine kurze Kolonne destilliert ($K_{p,00}$ 175 °C) und das zu einer gelben, kristallinen Masse erstarrte Destillat aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält in Übereinstimmung mit Ritchie²) und Kruber³), die II auf anderen Wegen darstellten, lange, gelbe Nadeln, F_p 92 °C. Das UV-Absorptionspektrum von II stimmt mit dem von Bergmann⁴) angegebenen überein.

Das bisher noch nicht beschriebene 2-Methyl-7-nitrofluoren (III) wurde analog durch Oxydation von 2-Methyl-7-nitrofluoren (IV) erhalten, das seinerseits durch Nitrierung von I gewonnen wurde (Sawicky⁵)). III kristallisiert beim Erkalten der auf das halbe Volumen eingeengten Lösung in goldgelben Flittern aus. Es wurde aus Xylol unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert und die so erhaltene reine Substanz zur Entfernung restlichen Xylols auf dem Filter mit Äther gewaschen. III ist im Gegensatz zu IV praktisch unlöslich in Äther. Ausbeute 75%, F_p 214 bis 215 °C. III gibt ein orangefarbenes 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Zers. 310 °C.

Bei der Photochlorierung von III durch acht-stündige Bestrahlung einer konz. Lösung in CCl_4 mit UV-Licht (HQA 500) im Glaskolben entstand im wesentlichen 2-Trichlormethyl-7-chlorfluoren (V), eine zitronengelbe, intensiv harzartig riechende Substanz. V ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wurde bei tiefer Temperatur aus Heptan unter Zugabe von Aktivkohle auskristallisiert, F_p 78 °C.

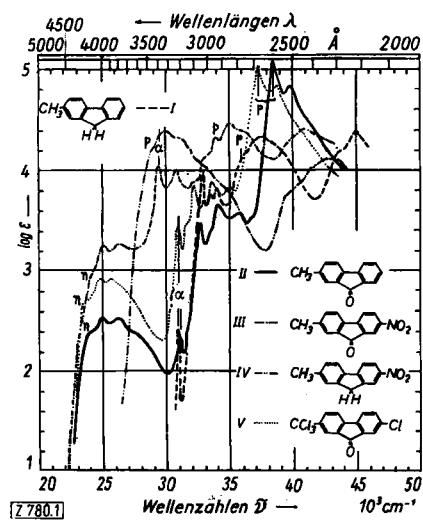


Abb. 1. UV-Spektren

Die UV-Spektren der Verbindungen I bis V sind stark strukturiert, was die in Abb. 1 angegebene Zuordnung der O-O-Übergänge wesentlich erleichtert. ν_{CO} -Absorption im KBr-Preßling: 1716 cm^{-1} (III) und 1711 cm^{-1} (V). Fluoren⁶): 1720 cm^{-1} .

Prof. Dr. Th. Förster, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir herzlich für finanzielle und apparative Unterstützung.

Eingegangen am 19. Juni 1959 [Z 780]

¹) Erhältlich von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich. — ²) E. Ritchie, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 80, 33 [1946]; 41, 3094 [1947]. — ³) K. Kruber, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1382 [1932]. — ⁴) E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Löwenthal, B. Pullman u. A. Pullman, Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel, 5. Serie 18, 668 [1951]. — ⁵) E. Sawicky, J. Amer. chem. Soc. 76, 2269 [1954]. — ⁶) M.-L. Josien u. N. Fuson, Bull. Soc. chim. France 19, 389 [1952].

Einbau definierter Verzweigungen in Polysaccharide

Von Prof. Dr. ELFRIEDE HUSEMANN

und Dipl.-Chem. MARIANNE REINHARDT

Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg/Brsg.

Wir haben Mono-, Di- und Oligosaccharide (= R) als Verzweigungen in das Amylose-Molekül eingebaut, indem wir 6-Trityl-2,3-dicarbanilyl-amylose mit α -Acetobrom-zuckern und AgClO_4 in einem Dioxan-Nitromethan-Gemisch umsetzten¹). Der Verzweigungsgrad (z) wurde nach drei Methoden ermittelt: 1. Stickstoff-Bestimmung, 2. Acetyl-Bestimmung, 3. Bestimmung der Ameisensäure bei Perjodat-Oxydation nach Verseifen der Acetyl- und Carbanilyl-Gruppen.

R	1/z*) bestimmt nach		
	1.	2.	3.
Glucose	a)	1,8	1,8
	b)	2,9	3,1
Maltose	a)	2,9	2,9
	b)	5,2	5,8
Cellulose	a)	3,4	3,2
	b)	4,4	4,2

*) 1/z bedeutet, daß im Mittel jedes (1/z)-te Grundmolekül am C-Atom 6 verzweigt ist.

Die so erhaltenen Polysaccharide sind wasserlöslich und ergeben für $(1/z) < 5$ mit Jod keine, bei schwächerer Verzweigung eine gelb- bis rotbraune Färbung.

Durch acetobromolytischen Abbau von Amylose-triacetat haben wir Gemische von Acetobrom-oligosacchariden hergestellt, mit denen es möglich ist, Seitenketten mit 3 und mehr Anhydroglucosen in Amylose einzuführen. Durch Kombination der oben genannten drei Methoden läßt sich dann sowohl der Verzweigungsgrad als auch die mittlere Länge der Seitenketten berechnen. Da sich Oligosaccharide mit α -glucosidischer Bindung als Starter für enzymatische Amylose-Synthesen mit Kartoffel-Phosphorylase eignen, können so auch Polyglucane mit langen Seitenketten dargestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 8. Juni 1959 [Z 788]

¹) Vgl. Disaccharid-Synthese von H. Bredereck u. Mitarb., diese Ztschr. 69, 438 [1957]; Chem. Ber. 92, 1135 [1959].

Monofunktionelle Adamantan-Derivate

Prof. Dr. H. STETTER, Dr. M. SCHWARZ
und Dipl.-Chem. A. HIRSCHHORN

Institut für Organische Chemie der Universität München

Für das durch direkte Bromierung von Adamantan leicht zugängliche Monobrom-adamantan^{1,2}) kommt die Struktur eines 1- oder 2-Brom-adamantans in Frage.

Unsere Untersuchungen sprechen für die 1-Stellung des Halogens: 1. Das Protonenresonanzspektrum ist nur mit der 1-Stellung des Halogens vereinbar. Für 1-Brom-adamantan sind drei sich evtl. teilweise überlagernde Linien mit den Flächenverhältnissen 6:3:6 und für 2-Brom-adamantan fünf sich evtl. überlagernde Linien mit den Flächenverhältnissen 1:2:8:2:2 zu fordern. Es wurden drei Linien mit den Flächenverhältnissen 6,0:3,3:6,0 gefunden. — 2. Versuche, durch Dehydrierung von Hydroxy-adamantan zu erhalten, ließen entweder die Verbindung unangegriffen oder führten unter energischen Bedingungen zum oxydativen Abbau. — 3. Ein durch weitere Bromierung von Adamantan erhaltenes Dibrom-adamantan zeigte gleichen F_p und gleiche Eigenschaften, wie das aus Adamantandicarbonsäure-(1,3) durch Silbersalzabbau erhaltene 1,3-Dibrom-adamantan³).

Mit Hilfe der Kochschen Carbonsäure-Synthese⁴) konnte sowohl 1-Brom-adamantan (I) als auch 1-Hydroxy-adamantan (II) in 96-proz. Ausbeute in Adamantan-carbonsäure-(1) (III) überführt werden. Aus dem über IV hergestellten Äthylester V wurde mit Lithiumalanat 1-Methyl-adamantan (VI) erhalten. Die Überführung von VI in das extrem leicht flüchtige 1-Methyl-adamantan (VII) gelang durch Lithiumalanat-Reduktion des p-Toluolsulfonsäureesters (VIII). 1-Hydroxy-adamantan ist auch der Ritter-Reaktion zugänglich. Unter Verwendung von Acetonitril konnte glatt 1-Acetamino-adamantan (IX) erhalten werden. Bei dessen Verseifung mit Salzsäure ergab sich statt 1-Amino-adaman-