

## Versuchsdauer 6 Stunden.

	A.	B.
Angewendet:	Hg 2.003 g	
	Disulfid 2.182 »	Mercaptid 4.184 g
	4.185 g	
Erlalten:	Hg 1.86 g	Hg 1.84 g
	Disulfid 2.03 »	Disulfid 2.03 »
	Mercaptid 0.29 »	Mercaptid 0.29 »
	4.18 g	4 16 g

## Zersetzung bei Destillation unter verminderter Druck.

5.25 g Thiophenolquecksilber wurden in einem Anschütz-Kolben destilliert; am Ende der »Wurst« war ein Ppropfen Glaswolle eingesetzt, um ein Entweichen von Disulfid zu verhindern. Es wurde im Metallbad erhitzt. Druck 11 mm.

Als das Bad 211° heiß war, begann die Destillation von Phenyldisulfid; auch Quecksilber destillierte reichlich. Als das Thermometer im Bad 240° zeigte, war die Destillation beendet. Der Rückstand war blankes Quecksilber; das Destillat bestand aus Phenyldisulfid und Quecksilber. Daneben war aber Thiophenolquecksilber in den Kolbenhals und in die Wurst sublimiert und so der Zersetzung entgangen. Die Aufarbeitung nach der gewohnten Methode ergab: 2.35 g Quecksilber; 2.55 g Disulfid und 0.3 g sublimiertes Mercaptid.

---

**180. Hermann Leuchs und Ludwig Lock: Über Ringbildung bei Spiranen. (Über Spirane, VII.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 12. August 1915.)

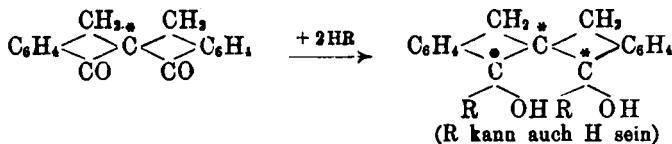
Die besondere Asymmetrie, die durch ein Spiran-Kohlenstoffatom bewirkt werden kann, ist schon in einigen Fällen<sup>1)</sup> dadurch nachgewiesen worden, daß in das Molekül noch asymmetrische Atome eingeführt wurden. Die Zahl der stereoisomeren Formen erhöht sich dann in bestimmter Weise, wenn ein derartiger Einfluß besteht.

Dieses Verfahren wollten wir auch auf das molekülasymmetrische Bis-hydrindon- $\beta,\beta$ -spiran anwenden, das in den Carbonylgruppen zwei geeignete Angriffspunkte enthält.

---

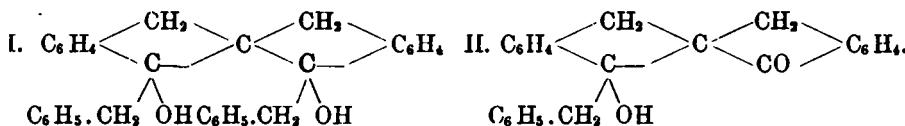
<sup>1)</sup> H. Leuchs und E. Gieseler, B. 45, 2114 [1912]; H. Leuchs und H. Lemcke, B. 47, 2575 [1914].

Durch die Anlagerung von Wasserstoff oder die Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen oder -arylen sollte es in folgender Weise:

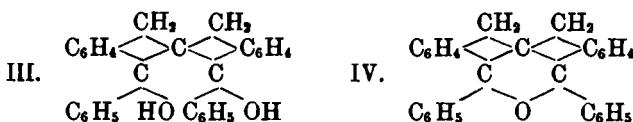


Verbindungen geben, die nach den früheren Darlegungen in drei Stereoisomeren auftreten könnten.

Die Umsetzung des Spirans mit Halogenmagnesiumkörpern ließ sich glatt ausführen. Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Benzylmagnesiumchlorid entstand in guter Ausbeute ein ditertiärer Alkohol, der der Formel I entsprach. Er erwies sich bei näherer Untersuchung als ganz einheitlich, und auch aus den Mutterlaugen konnte kein weiteres Isomeres herausgearbeitet werden. Zwar wurden darin noch zwei Stoffe, ein höher und ein niedriger schmelzender gefunden. Aber der erste war das Reaktionsprodukt von gleichen Molekülen Spiran und Benzylmagnesiumchlorid, das  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -benzylhydrinden-hydrindon- $\beta$ , $\beta$ -spiran (Formel II); der zweite ein einfaches Anhydrid des Bis- $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -oxy-hydrinden- $\beta$ , $\beta$ -spirans. Auf seine Formel kommen wir später zu sprechen.

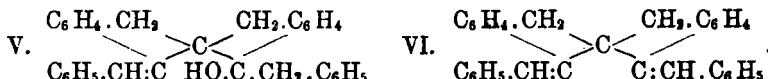


Die Umsetzung des Spiran mit Phenylmagnesiumbromid lieferte ebenfalls in reichlicher Menge nur eine Form des ditertiären Alkohols, des Bis- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -oxy-hydrinden- $\beta$ , $\beta$ -spirans (Formel III). Außerdem wurde wenig eines einfachen Anhydrids davon isoliert. Da ihm auch die einfache Molekulargröße zukommt, muß seine Konstitution die der Formel IV sein.



Die nahe Beziehung zum ditertiären Alkohol geht daraus hervor, daß dieser bei der Behandlung mit Acetylchlorid glatt in das Anhydrid umgewandelt wurde, während ihn Essigsäureanhydrid unverändert ließ und auch, was bei tertiären Alkoholen nicht auffällt, nicht acetylierte.

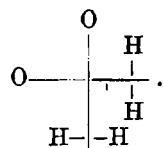
Das Anhydrid des Bis- $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -oxy-hydrinden-spirans gleicht dem der phenylierten Verbindung durchaus und kann ebenso dargestellt werden. Deshalb nehmen wir auch für dieses eine Brücke von Sauerstoff an und verwerfen eine Formel (V), die Wasserabspaltung nach dem Benzyl hin voraussetzt. Gegen diese spricht auch die Tatsache, daß bei einer solchen Möglichkeit eine doppelte Wasserabgabe erfolgen sollte wie in Formel VI.



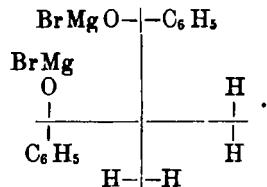
Wir bezeichnen die Anhydride als Bis- $\alpha$ -phenyl- und - $\alpha$ -benzyl-hydrinden- $\beta,\beta$ -spiran- $\alpha,\alpha'$ -oxyd.

Daß bei der Synthese der ditertiären Alkohole in beiden Fällen nur eine Form entsteht, ist bemerkenswert. Es zeigt sich darin ein starker Einfluß der räumlichen Verhältnisse. Wenn man sich überlegt, welches der drei Stereoisomeren bei der Bildung bevorzugt sein wird, so sind folgende Punkte zu beachten.

Die beiden Ringebeinen der Spirans stehen auf einander senkrecht und begrenzen verlängert gedacht vier Räume. Dies geht aus folgender Projektion hervor, worin der Schnittpunkt das Spiran-Atom bedeute und nur die Substituenten der Fünfringe eingezeichnet sind:



Man sieht, daß die eintretenden Phenyl-(Benzyl)-Reste am meisten Platz finden werden, wenn sie sich in die diagonalen Räume begeben. Die Reste  $\text{BrMgO}^-$  und weiter  $\text{HO}^-$  müssen sich dann in demselben Raum und, wie das Modell zeigt, in großer Nähe befinden:



Die leichte Anhydridbildung spricht dafür, daß dies wirklich so ist. Bei den andern Isomeren würde sie nur unter solcher Verzerrung vor sich gehen können, daß sie kaum eintreten dürfte<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>) Es berührt dies eine Frage, die vor mehreren Jahren von Z. Skraup und P. Jacobson erörtert wurde, B. 35, 3981, 3984 [1902].

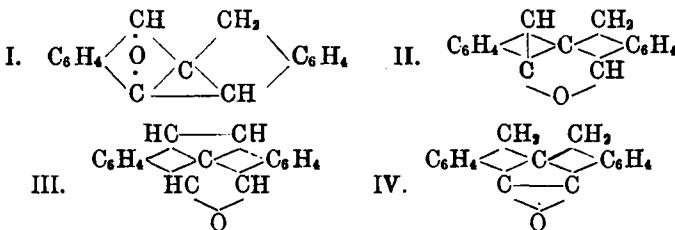
Als Einwand besteht allerdings, daß es sich wenigstens für das eine Hydroxyl um einen Austausch am asymmetrischen Atom handelt.

Wir glauben aber trotzdem, daß die Alkohole die angenommene Konfiguration besitzen, worin die Anordnung an den zwei asymmetrischen Atomen die gleiche, also bei der Racemform *d-d* und *l-l* ist. Man kann sie von dem zweiten Stereoisomeren mit derselben Anordnung auf Grund der Nachbarschaft der typischen Hydroxylgruppen als *syn-d, d-l, l*-Form unterscheiden, während jene als *diag-d, d-l, l*-Form zu benennen ist. Die dritte, die *d, l-l, d*-Form kann man als *vic*-Verbindung bezeichnen, was allerdings überflüssig ist, da sie ohnedies eindeutig bestimmt ist.

Was die Stellung der eingetretenen Phenylreste angeht, so kann man annehmen, daß ihre Ringebenen auf denen des Spirans, woran sie haften, senkrecht stehen. Es ist wahrscheinlich, daß sie sich zugleich zu den anderen Spiran-Ringebeinen parallel anordnen, weil sie so am besten Platz finden.

Die Reduktion des Bis-hydridonspirans bot große Schwierigkeiten, da es durch Alkalien sehr leicht aufgespalten wird. Wir haben deshalb nach vergeblichen Versuchen mit Natriumamalgam und Essigsäure, Zinkstaub und Eisessig usw. das Verfahren von Er. Clemmensen<sup>1)</sup>, die Behandlung mit Zinkamalgam und Salzsäure, angewendet.

Dieses lieferte verschiedene Produkte. Das eine krystallisierte in einer Menge bis zu 25 % ohne weiteres aus. Es hatte die Zusammensetzung  $C_{17}H_{12}O$  und das einfache Molekulargewicht; es kommen dafür verschiedene Formeln in Betracht:



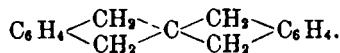
Von diesen ziehen wir IV vor, weil dort die Veränderungen ausschließlich und in gleicher Weise an den Carbonylgruppen eingetreten sind und in ihr auch der Trimethylenoxydring enthalten ist, der sich nach den Beobachtungen bei den diteriären Alkoholen so leicht bildet. Der Körper kann als  $\alpha, \alpha'$ -Dehydro-bis-hydriden- $\beta, \beta$ -

<sup>1)</sup> B. 48, 1887 [1913].

spiran- $\alpha, \alpha'$ -oxyd bezeichnet werden, und seine Bildung würde ähnlich der des Pinakons verlaufen.

Zwei weitere Stoffe wurden nach der Fraktionierung im Vakuum in fester Form isoliert.

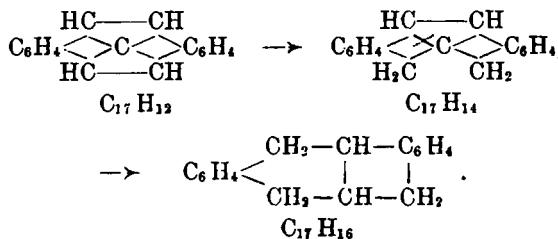
Der niedriger siedende wurde in einer Menge von 33 % als bei 63° schmelzende Tafeln erhalten. Er hatte nach der Analyse die Formel C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> des Bis-hydrinden- $\beta, \beta$ -spirans,



Wir halten sie für zutreffend, wenn auch eine kleine Unsicherheit dadurch veranlaßt wird, daß ein isomerer Kohlenwasserstoff bei der Reduktion des Bis-hydrinden-spirans mit Jodwasserstoff entsteht.

Der höher siedende Körper war gleichfalls ein Kohlenwasserstoff (C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>), der identisch war mit einem bei Verwendung von Jodwasserstoff erhaltenen.

Dieses Mittel lieferte als Hauptprodukt neben schwankenden Mengen von  $\beta$ -(Benzyl- $\alpha$ -carbonsäure)-hydrinden den erwähnten isomeren bei 67° schmelzenden Körper C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>, der nach unserer Ansicht durch eine Umlagerung, wie sie bei Verwendung von Jodwasserstoff öfters beobachtet wird, entstanden ist. Die zwei anderen Nebenprodukte C<sub>17</sub>H<sub>12</sub> und C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>, deren geringe Menge allerdings ihre Untersuchung erschwerte, scheinen uns den Weg zu weisen, auf dem eine solche erfolgt sein könnte:



Der Körper C<sub>17</sub>H<sub>16</sub> würde also ein aus Tetrahydronaphthalin und Hydrinden in  $\beta, \beta$ - und  $\alpha, \beta$ -Stellung kondensiertes neues Ring-System darstellen.

Falls auch die Formel der Zwischenprodukte zutrifft, würde daraus hervorgehen, daß bei diesen Spiranen auch die Anfügung des Dreiringes ebenso wie die des Vierringes leicht erfolgt. Die am Modell zu erkennende räumliche Nähe der C-Atome, die sich an der Ringschließung beteiligen, dürfte davon eine wesentliche Ursache sein.

Umsetzung des Bis-hydridon-spirans mit Benzyl-magnesiumchlorid:

*syn*-Bis- $\alpha$ -benzyl- $\alpha$ -oxy-hydriden- $\beta, \beta$ -spiran.

0.49 g Magnesiumpulver ( $2/100$  At.) wurden in einem gut getrockneten Rundkolben mit 2.53 g ( $2/100$  Mol.) Benzylchlorid in 200 ccm trocknem Äther zusammengebracht. Zum Einleiten der Reaktion fügte man eine Spur Bromäthyl zu. Nach zweistündigem Kochen am Rückflußkübler unter Durchleiten von scharf getrocknetem Wasserstoff batte sich das Magnesium gelöst. Man ließ darauf eine Lösung von 2.48 g Spiran ( $1/100$  Mol.) in 20 ccm heißem Benzol zuließen und setzte das Kochen fort.

Nach einer Stunde wurde die Lösung auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein fester Niederschlag abschied. Man nahm ihn in Chloroform auf, nach dessen Verdampfen er in fester Form zurückblieb. Er wurde von Harz befreit, indem man ihn in warmem Benzol löste und mit Petroläther fällte. Es wurden zwei Fraktionen von 2.1 und 0.9 g erhalten.

Die 2.1 g gaben aus heißem Alkohol umkristallisiert glänzende prismatische Nadeln, die für die Analyse noch einmal aus Benzol umgelöst wurden. Lufttrocken verloren sie im Vakuum über Schwefelsäure Wasser.



Bei  $132^\circ$  trat offenbar unter Zersetzung ein weiterer Gewichtsverlust ein.



Gef.  $\gg 85.99$ ,  $\gg 6.32$ .

Der Stoff sintert von  $159^\circ$  an und schmilzt bei  $167-169^\circ$ .

Er ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Essigester, Chloroform, heißem Eisessig, ziemlich leicht in Äther, in heißem Alkohol 1:20.

Mit Schwefelsäure gibt er eine zuerst gelbe, schließlich rote Flüssigkeit.

Im Gegensatz dazu zeigte das Rohprodukt eine smaragdgrüne Farbreaktion, deren Ursache ein zweiter Stoff ist. Seine Isolierung gelang aus der Fraktion II von 0.9 g.

Diese wurde zunächst mit 10 ccm Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Den Niederschlag löste man zweimal aus je 50 Raumteilen heißem Alkohol um. Man erhielt 0.4 g glänzende, farblose, sechseckige Blättchen, die nach dem Sintern von  $174^\circ$  an bei  $180-182^\circ$  ohne Gasentwicklung schmolzen. Lufttrocken enthielten sie kein Wasser.

0.0942 g Sbst.: 0.2983 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (340). Ber. C 84.71, H 5.88.  
 Gef. » 84.92, » 5.97.

Der Stoff ist in Chloroform und Aceton leicht löslich, in Benzol, Äther, Eisessig ziemlich leicht.

Die grüne Färbung mit Schwefelsäure geht bald in eine rote über.

Ein dritter Körper befand sich in der Benzol-Petroläther-Lösung, deren Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen wurde. Es schied sich daraus zuerst ein Öl ab, das später krystallisierte. Menge 1.1 g.

Für die Analyse wurde der Stoff aus Alkohol oder Ligroin umgelöst. Bei 78° und 12 mm blieb sein Gewicht unverändert.

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 89.84, H 6.28, Mol.-Gew. 414.  
 Gef. » 89.45, » 6.25, » 404\*).  
 \*) In 5-prozentiger Benzollösung.

Der Stoff, das *syn*-Bis- $\alpha$ -benzylhydrinden- $\beta$ , $\beta$ -spiran- $\alpha$ , $\alpha'$ -oxyd, schmilzt bei 87–88°.

Er löst sich meist leicht, schwer nur in heißem Alkohol und Petroläther wie in kaltem Eisessig, leicht in heißem Ligroin. Er krystallisiert aus diesen Mitteln in domatischen farblosen Prismen. Mit Vitriolöl entsteht eine rotgelbe Lösung.

Das gleiche Anhydrid wurde auch aus dem ditertiären Alkohol in guter Ausbeute erhalten, als dieses mit 20 Tln. Acetylchlorid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Man verdampfte auf dem Wasserbad und krystallisierte den Rückstand unter Zufügung von Tiere Kohle aus heißem Alkohol um. Aus der Gleichheit der Eigenschaften und aus der Mischprobe ging die Identität mit dem bei 88° schmelzenden Anhydrid C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O hervor.

Verhalten des Spiran gegen Phenylmagnesiumbromid:

*syn*-Bis- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -oxy-hydrinden- $\beta$ , $\beta$ -spiran.

0.49 g Magnesiumspäne ( $\frac{2}{100}$  At.) wurden in einem gut getrockneten Rundkolben mit 3.14 g Brombenzol ( $\frac{2}{100}$  Mol.) in 20 ccm Äther, dem eine Spur Jod zugefügt war, übergossen. Der Kolben wurde unter Durchleiten von trocknem Wasserstoff am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich das Metall gelöst hatte. Dies war nach 2 Stunden der Fall, worauf man eine Lösung von 2.48 g Spiran ( $\frac{1}{100}$  Mol.) in 20 ccm heißem Benzol zugesetzt und das Kochen noch eine Stunde fortsetzte. Die schließlich teilweise erstarrte Lösung zerstörte man durch Zugabe von Eisstücken und verdünnter Schwefelsäure. Es schied sich ein emulgiertes Niederschlag ab, den man mit dem Benzol in Chloroform aufnahm. Verdampft hinterließ es einen bald festwerdenden gelblichen Rückstand, den man in 20 ccm

warmem Benzol löste. Durch Abkühlen erhielt man eine Krystallisation von 25–2.8 g farblosen Nadeln, durch Fällen mit Petroläther eine zweite von 0.4–0.6 g. Die Ausbeute betrug also bis zu 75 %, der zu 4.04 g berechneten.

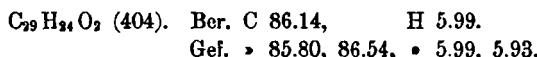
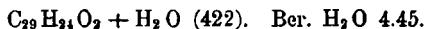
Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in 20 ccm Alkohol mit Tierkohle behandelt. Bei 0° schieden sich daraus auf Reiben langsam 0.3 g Krystalle ab, die aus heißem Alkohol als dominatische Prismen vom Schmp. 95° herauskamen. Sie waren identisch mit dem unten beschriebenen Anhydrid  $C_{29}H_{22}O$ .

Die noch schwach gefärbten Nadeln II (0.4–0.6 g) wurden aus wenig Benzol umgelöst. Dabei fiel mehr als die Hälfte einheitlich aus. Im eingeengten Filtrat fanden sich daneben einige massive Krystalle, die isoliert sich als unverändertes Bishydrindonpiran erwiesen.

Zur weitern Prüfung auf Einheitlichkeit wurden Proben der beiden Fraktionen der Nadeln (I und IIa) aus Weingeist umkristallisiert. Es wurden nur massive, rechtwinklige Prismen beobachtet, die bei  $125-130^{\circ}$  schmolzen, dann erstarrten und sich bei  $162-164^{\circ}$  wieder verflüssigten. Sie enthielten Wasser.



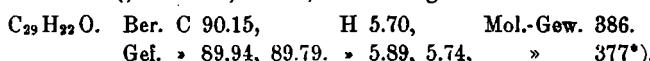
Für die Analyse wurde die Substanz ein zweites Mal aus heißem Benzol umgelöst. Die lufttrockne Probe verlor im Vakuum über Schwefelsäure etwa 9% an Gewicht.



Der aus Benzol umkrystallisierte Körper beginnt von  $130^{\circ}$  an zu sintern und schmilzt gegen  $149^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Er ist in Aceton, Chloroform, Essigester, Äther wie in warmem Eisessig und Benzol leicht löslich, sehr schwer in warmem Petroläther. Er kry-stallisiert aus diesen Mitteln in einheitlichen Nadeln. Mit Vitriolöl entsteht eine rotgelbe Lösung.

## Anhydrid von $C_{29}H_{24}O_2$ : *syn*-Bis- $\alpha$ -phenylhydrinden- $\beta$ , $\beta$ -spiran- $\alpha$ , $\alpha'$ -oxyd.

1 g des diteriären Alkohols wurde mit 20 ccm Acetylchlorid zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man verdampfte schließlich bei 100° und krystallisierte den Rückstand aus heißem Alkohol um. Man erhielt 0.8 g farblose, derbe, sechseitige Tafeln vom Schmp. 95°.



\*) In 5,5%-prozentiger Benzollösung.

Das Anhydrid ist in organischen Mitteln leicht löslich; schwer nur in Alkohol, Eisessig, sehr schwer in Petroläther; leicht in heißem Ligroin. Mit Schwefelsäure gibt es eine rotgelbe Lösung.

Es entstand auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des tertären Alkohols, bildete sich aber nicht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diesen.

Bei zweistündiger Behandlung des Alkohols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 100° wurde er weder verestert noch anhydriert. Denn es wurden aus Äthylalkohol die gleichen rechtwinkligen Prismen erhalten, deren Verhalten beim Erhitzen mit dem von  $C_{19}H_{24}O$ , übereinstimmte und deren Analyse die Formel bestätigte.

Reduktion des Bis-hydridon-spirans mit Zinkamalgam und Salzsäure<sup>1)</sup>.

30 g des nach der Vorschrift von Er. Clemmensen<sup>1)</sup> bereiteten Amalgams brachte man in einem Kolben mit 6 g Spiran, 60 ccm Toluol und 90 ccm Salzsäure zusammen, die man aus einem Teil Wasser und zwei Teilen konzentrierter Säure hergestellt hatte. Man kochte unter Zufließenlassen kleiner Mengen unverdünnter Säure vier Stunden am Rückflußkübler, wobei sich lebhaft Wasserstoff entwickelte und die Toluolschicht gelb wurde.

Dann goß man vom Metall ab und trennte noch in der Wärme die Toluolschicht ab, die man einmal mit warmem Wasser auswusch. Die wäßrige Lauge zog man mit Chloroform aus, das man nach dem Klären verdampfte.

Die Toluollösung ließ beim Abkühlen auf —5° neben Eis farblose feine Nadeln auskristallisieren, die man absaugte, zur Sicherheit noch mit Wasser deckte und trocknete. Ihre Menge war 1 g.

Das Toluolfiltrat wurde mit dem Chloroformrückstand vereinigt und verdampft. Das Bleibende ließ beim Aufnehmen in 30 ccm Äther bei manchen Versuchen unverändertes Spiran (bis 2.4 g) auskristallisieren, bei andern jedoch gar nichts davon.

Der in Äther lösliche Anteil wurde mit wenig Chloroform übergossen, woraus sich noch 0.5 g der erwähnten Nadeln, allerdings etwas bräunlich gefärbt, ausschieden.

Für die Analyse krystallisierte man die Nadeln aus warmem Chloroform um. Bei 78° und 12 mm änderten sie ihr Gewicht nicht.

$C_{17}H_{12}O$ . Ber. C 87.93, H 5.17.  
Gef. > 88.14, 87.94, 88.30, 88.05, > 5.30, 5.49, 5.25, 5.25.

<sup>1)</sup> B. 46, 1887 [1913]; 47, 51, 681 [1914].

Die 0.81-prozentige Lösung in Benzol gab eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von  $0.16^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 232. Gef. 253.

Der Stoff schmilzt bei  $197-201^\circ$ , sinternt aber unter Braunfärbung schon von  $175^\circ$  an. Einen schärferen und höheren Schmp.  $210-211^\circ$  findet man bei der Bestimmung im Vakuum, wo auch eine farblose Schmelze entsteht.

Der Körper ist in Aceton und Äther sehr leicht löslich, leicht in Alkohol und heißem Benzol und Eisessig, mäßig leicht in warmem Chloroform. Petroläther löst nur sehr wenig, mehr heißes Ligroin, das beim Abkühlen ebenso wie Benzol und Eisessig glänzende Nadeln liefert.

Zur Isolierung der weiteren Produkte wurde das Chloroform-Filtrat der 0.5 g Nadeln unter 15 mm Druck destilliert.

Bei einer Badtemperatur von  $220^\circ$  gingen 2.5 g farbloses Öl über, von  $240-260^\circ$  0.5 g, die schon im Ablaufröhr teilweise erstarrten. Im Kolben blieb ein harziger Rücksand.

Das Öl wurde beim Reiben und Abkühlen fast ganz fest. Man krystallisierte den Stoff aus heißem Methylalkohol um, wobei man 2 g glänzende rechtwinklige Prismen oder Tafeln erhielt, die über Schwefelsäure getrocknet wurden.

$C_{17}H_{16}$ . Ber. C 92.73, H 7.27.  
Gef. » 92.63, • 7.34.

Der Kohlenwasserstoff, den wir als Bis-hydrinden- $\beta,\beta$ -spiran<sup>1)</sup> ansehen, ist in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich, nicht ganz so leicht in Petroläther und Eisessig; schwerer in Äthyl- und Methylalkohol; er besitzt Geruch. Er schmilzt bei  $63^\circ$  und gibt mit dem bei  $67^\circ$  schmelzenden Kohlenwasserstoff  $C_{17}H_{16}$ , der bei der Reduktion mit Jodwasserstoff gewonnen wird, eine Depression auf  $35-40^\circ$ .

Die höher siedende Fraktion nahm man in heißem Alkohol auf, woraus sich 0.05 g glänzende Blättchen abschieden, die nach Aussehen und Schmelzpunkt den später beschriebenen Kohlenwasserstoff  $C_{17}H_{12}$  darstellten.

Reduktion des Bis-hydrinden-spirans mit Jodwasserstoff zum  $\beta$ -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrinden und zu den Kohlenwasserstoffen  $C_{17}H_{16}$  und  $C_{17}H_{12}$ .

6 g Spiran, 40 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) und  $1\frac{1}{2}$  g roter Phosphor wurden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Man

<sup>1)</sup> Versuche zu seiner Darstellung: siehe H. Fecht, B. 40, 3886 [1907].

ging im Laufe von 2 Stunden auf 125° und hielt die Temperatur noch 3 Stunden bei etwa 130°.

Dann spülte man die dunkle Lösung und den harzigen Niederschlag mit Wasser heraus und schüttelte mit Chloroform aus. Man trennte dieses ab und entzog ihm die saueren Stoffe durch verdünntes wässriges Alkali. Durch Übersäuern wurden sie daraus als flockiger Niederschlag (0.2—0.8 g) gewonnen, den man nach dem Trocknen aus wenig heißem Benzol umkristallisierte. Man erhielt glänzende, farblose Nadeln, die nach dem Sintern von 155° an unveränderlich bei 158—159° schmolzen.

$C_{17}H_{16}O_2$  (252). Ber. C 80.95, H 6.35.  
Gef. » 81.74, 80.99, » 6.73, 6.02.

Der Körper ist als das  $\beta$ -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrinden anzusehen. Seine glatte Darstellung aus dem entsprechenden Hydrindon-Abkömmling, der Säure  $C_{17}H_{14}O_2$  durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.7) und Phosphor gelang nicht, da unter diesen Bedingungen ebenfalls zunächst das Bishydrindouspiran entsteht.

Die bei der Reduktion erhaltenen neutralen Stoffe wurden unter 15 mm Druck destilliert. Bei einer Badtemperatur von 220° gingen 2.8 g Öl über und 0.5 g bei einer Temperatur von 240—260°.

Das Öl I wurde nach wiederholter Destillation in heißem Methylalkohol aufgenommen, woraus sich in der Kälte gegen 2 g farblose Nadeln oder Prismen ausschieden, die für die Analyse noch einmal so umgelöst und an der Luft getrocknet wurden.

$C_{17}H_{16}$ . Ber. C 92.73, H 7.27.  
Gef. » 92.60, » 7.26.

0.2335 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 8.8 g Benzol um 0.605°.  
Mol.-Gew. Ber. 220. Gef. 223.

Der Körper, der isomer mit dem Bis-hydrindenspiran ist, schmilzt bei 66—67°. Er ist in allen organischen Mitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer nur in Eisessig, schwer in Äthyl- und Methylalkohol. Er besitzt einen eigentümlichen Geruch.

Die höher siedende Fraktion gab aus Alkohol umgelöst glänzende Blättchen, die aus wechselnden Mengen zweier Produkte bestanden.

Durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Ligroin gelang es bisweilen, geringe Mengen (0.05—0.1 g) von bei 210° schmelzenden Blättchen zu isolieren. Sie gaben aus Eisessig umgelöst und über Kali getrocknet folgende Zahlen:

$C_{17}H_{12}$ . Ber. C 94.44, H 5.56.  
Gef. » 94.77, » 5.57, 5.80.

0.0394 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 7.04 g Benzol um 0.135°.  
Mol.-Gew. Ber. 216. Gef. 212.

Der Körper ist in Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in Äther, Benzol, warmem Aceton und Ligroin, schwer in heißem Alkohol und Eisessig.

Das Ligroinfiltrat enthielt größere Mengen (0.1—0.2 g) eines anderen Körpers, der durch Umlösen aus warmem Aceton gereinigt wurde. Die so gewonnenen glänzenden Blättchen schmolzen bei 144°.

$C_{17}H_{14}$  (218). Ber. C 93.58, H 6.42.  
Gef. > 92.91, 92.98, > 6.83, 6.89.  
 $C_{16}H_{14}$  (206). Ber. > 93.20, > 6.80.

Der Körper ist in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Petroläther ziemlich leicht, in Essigester ziemlich schwer, in Äther, Alkohol und Eisessig schwer löslich.

---

**181. Helmuth Scheibler: Bemerkung über die Darstellung der  $\beta$ -Sulfid-dibuttersäure.**

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 16. August 1915.)

Eine Mitteilung von J. M. Lovén und Hjalmar Johansson<sup>1)</sup> gibt mir die Veranlassung, auch einiges über die Darstellung der  $\beta$ -Sulfid-dibuttersäure zu erwähnen<sup>2)</sup>. Zunächst gewann ich die  $\beta$ -Chlorbuttersäure durch Sättigen einer ätherischen Lösung von Crotonsäure bei 0° mit Salzsäuregas. Die in einer Druckflasche befindliche Lösung blieb 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde nach vorsichtigem Öffnen der Flasche der Äther verdampft und die  $\beta$ -Chlorbuttersäure unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und die Säure sofort rein. Auf diese Weise lässt sich  $\beta$ -Chlorbuttersäure bequem in größerer Menge darstellen.

20 g  $\beta$ -Chlorbuttersäure (2 Mol.) wurden in der Kälte mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung neutralisiert, hierzu wurde gleichfalls unter Eiskühlung eine konzentrierte wässrige Lösung von 11 g Kaliumsulfid (1.2 Mol.) zugegeben. Die langsam auf Zimmertemperatur gebrachte Flüssigkeit blieb dann 3 Tage bei 37° stehen. Die Chlorabspaltung war alsdann vollendet. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft

<sup>1)</sup> B. 48, 1254 [1915].

<sup>2)</sup> Diese Versuche wurden im Wintersemester 1912/13 ausgeführt und sollten gelegentlich von einem Mitarbeiter vollendet werden. Die Fortführung dieser Versuche wird sich infolge meiner Einberufung zum Heere auch weiterhin verzögern.