

**301. Robert E. Schmidt,
Berthold Stein und Curt Bamberger: Zur Frage der Isomerie
bei dem 9-Phenyl-9-benzyl-fluoren.**

(Eingegangen am 3. Juni 1929.)

In diesen Berichten¹⁾ bringen W. Schlenk und Ernst Bergmann einen neuen Isomerie-Fall bei einem Fluoren-9-Derivat. Danach haben die genannten Forscher ein Isomeres des von Gomberg und Cone²⁾ beschriebenen 9-Phenyl-9-benzyl-fluorens (Schmp. 136° und nicht, wie die Verfasser angeben, 139°) aufgefunden. Das neue Isomere, das nach den Angaben der Verfasser bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf 9-Phenyl-fluoren-natrium in ätherischer Lösung erhalten werden kann, soll nach der Krystallisation aus Propylalkohol den Schmp. 125—126° zeigen. In geringen Mengen soll bei dieser Umsetzung auch das höher schmelzende, bereits bekannte Isomere entstehen. Ferner soll die niedriger schmelzende Verbindung in Eisessig-Lösung auf Zusatz von Chromsäure in das höher schmelzende Isomere quantitativ übergehen.

Diese Methode der Umlagerung durch die Anwendung von Chromsäure erschien uns nicht eindeutig. Es konnte die Möglichkeit bestehen, daß die Chromsäure auf irgendeine von den Verfassern nicht erkannte Beimengung oxydierend wirkte, und daß nur dadurch der Schmelzpunkt auf 139° (?) anstieg. Denn die von den Verfassern benutzte Menge Chromsäure-anhydrid entspricht knapp 2 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff. Um restlose Klarheit über einen etwaigen Verbrauch von Chromsäure zu schaffen, erschien es unbedingt erforderlich, die „Umlagerung“ mit einer titrierten Chromsäure-Lösung vorzunehmen.

Zunächst wurde daher auf 9-Phenyl-fluoren-natrium Benzylchlorid in ätherischer Lösung einwirken gelassen. Die Einwirkung vollzog sich nach den Angaben von Schlenk und Bergmann. Beim Abdampfen des Äthers fiel es uns bereits auf, daß kein Öl zurückblieb. Vielmehr schied sich das Reaktionsprodukt in der Wärme schon grob krystallisiert, fast farblos ab. Diese Krystalle hatten nach dem Auswaschen mit Methylalkohol bereits einen Schmelzpunkt von 133—134°. Durch Umkrystallisieren aus Propylalkohol stieg der Schmelzpunkt an auf 135.5—136° (unkorr.). Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, der noch besser geeignet ist, erhält man schöne, farblose Würfel, die bei 136—136.5° (unkorr.) schmelzen. Dasselbe Ergebnis wurde bei wiederholtem Versuch erzielt.

Es ist also nicht gelungen, das niedriger schmelzende Isomere des 9-Phenyl-9-benzyl-fluorens (Schmp. 125—126°) bei unseren Arbeits-Bedingungen zu erhalten, und deshalb entfiel die Möglichkeit, die Umlagerung mit Chromsäure in Eisessig genauer zu verfolgen.

Damit wäre, sofern die Verfasser nicht genauere Versuchs-Bedingungen zu einer wirklichen Reproduzierbarkeit ihrer Ergebnisse mitteilen, auch dieser Fall einer Isomerie bei Fluoren-9-Derivaten hinfällig.

Beschreibung der Versuche.

9-Phenyl-9-benzyl-fluoren nach W. Schlenk
und E. Bergmann (l. c.).

5 g Natrium-Pulver, entsprechend dem Doppelten der berechneten Menge, wurden mit 150 ccm wasser-freiem Äther übergossen, dann 10 g

¹⁾ B. 62, 745 [1929].

²⁾ B. 39, 2968 [1906], ebenso Kliegl, B. 38, 293 [1905].

9-Phenyl-fluorenol-methyläther³⁾) zugefügt und in festverschlossener Flasche geschüttelt. Nach etwa 6 Stdn. setzte die Reaktion ein, erkenntlich an dem Auftreten einer orangen Färbung und der Abscheidung schöner, orange gefärbter Krystallchen. Das Schütteln wurde noch etwa 36 Stdn. fortgesetzt, dann rasch die Krystallchen mit weiteren 150 ccm wasser-freiem Äther fast völlig von dem unveränderten Natritimpulver abdekantiert und zu der ätherischen Suspension der Natriumverbindung 5 g frisch im Vakuum destilliertes Benzylchlorid (berechnete Menge + 10% Überschuß) zugefügt. Fast momentan trat unter Abscheidung von Kochsalz Entfärbung ein. Aus der filtrierten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert. Dabei schied sich bereits in der Wärme das Reaktionsprodukt in derben weißen Krystallen ab. Nach dem völligen Verjagen des Äthers wurde der Rückstand mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 8 g. Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes 133—134°. Durch Umlustrallisieren aus *n*-Propylalkohol erhält man weiße Blättchen, die bei 135.5—136° (unkorr.) schmelzen. Aus 3 Tln. Eisessig krystallisiert die Verbindung in derben, spröden, farblosen Prismen vom Schmp. 136—136.5° (unkorr.).

Die beim Verreiben mit Methylalkohol erhaltene Mutterlauge schied auch bei längerem Stehen nichts ab.

Elberfeld, Wissenschaftl. Alizarin-Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie
Akt.-Ges.

**302. Ernst Waldschmidt-Leitz und
Gustav v. Schuckmann: Zur Struktur tierischer Skelettsubstanzen (Fünfte Mitteilung über enzymatische Proteolyse).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akadem. d. Wissenschaften in München u. d. Institut für Biochemie d. Deutsch. Techn. Hochschule in Prag.]
(Eingegangen am 10. Juni 1929.)

In den Untersuchungen über die Struktur tierischer Gerüstsubstanzen, insbesondere des Seiden-Fibroins, welche zur Klasse der Eiweißkörper gehören, sind in den letzten Jahren die röntgenographischen Methoden besonders hervorgetreten. Die Vorstellung, welche aus den Ergebnissen der Röntgen-Analyse abgeleitet war, es sei die Seidenfaser aus kleinen Elementarbausteinen aufgebaut, etwa von dioxo-piperazin-artiger Struktur¹⁾, schien in dieser Form auch für die besondere physiologische Resistenz dieser Körperklasse, ihre enzymatische Unangreifbarkeit, eine anschauliche Erklärung zu bieten²⁾. Zwar hat man diese Anschauungen unter dem Eindruck der vor allem durch die Untersuchungen von K. H. Meyer und H. Mark³⁾ geförderten Erkenntnis, daß die Röntgen-Analyse nur über die Symmetrie, nicht über die molekulare Struktur von Stoffen Aussagen erlaube, mehr und

³⁾ Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 203 [1928].

¹⁾ R. O. Herzog und W. Jancke, B. **53**, 2162 [1920]; R. O. Herzog, Naturwiss. **11**, 172 [1923]; R. Brill, A. **434**, 204 [1923].

²⁾ E. Waldschmidt-Leitz und A. Schäffner, B. **58**, 1356 [1925].

³⁾ B. **61**, 593, 1932, 1936, 1939 [1928].