

15 g von B II wurden in 75 ccm Wasser gelöst und 25 ccm abdestilliert. Kräftige Jodoform-Reaktion. Das Destillat hatte das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.99657$ und enthielt folglich 8.67 g Alkohol pro Liter; in 25 ccm Destillat war die Alkohol-Menge 0.2208 g oder 1.48% des Inulins.

Die bei der Destillation zurückgebliebene Lösung wurde ausgefroren, das Inulin mit Wasser gewaschen und 3 Stdn. im Vakuum bei 100° getrocknet.

Molekulargewichts-Bestimmung: 0.4306 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0115^{\circ}$, Molgew. = 3550; 0.4704 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.013^{\circ}$. Molgew. = 3440.

4 g von dem Ausgangspräparat (B I) mit dem Molekulargewicht 2780 wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Hälfte des Wassers abdestilliert. Das Destillat hatte das spezif. Gew. $d_4^{20} = 0.99816$ und enthielt dementsprechend 0.37 g/l Alkohol. Hieraus berechnet sich ein Alkohol-Gehalt des Inulin-Präparates B I von 0.23%. Um den Alkohol auch qualitativ nachzuweisen, wurde das Destillat noch einmal destilliert. In den zuerst überdestillierten 5 ccm erzeugte der Zusatz von Kalilauge und Jod einen deutlichen Geruch nach Jodoform. Auch diesmal wurde das Inulin aus der zurückgebliebenen Lösung durch Ausfrieren isoliert, mit Wasser gewaschen und 3 Stdn. im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.4109 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.011^{\circ}$. Molgew. = 3540.

Institut für organ. Chemie, Norges Tekniske Höiskole, Trondhjem, Norwegen.

203. A. Wanscheidt und B. Moldavski: Über die Einwirkung von Zinnchlorür auf aromatische Carbinole.

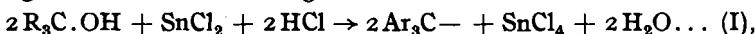
[Aus d. Organ. Laborat. d. Medizin. Instituts in Leningrad.]
(Eingegangen am 23. April 1930.)

Obgleich sich viele organische Verbindungen mittels Zinnchlorürs reduzieren lassen, finden wir über die Einwirkung dieses Chlorürs auf Carbinole fast gar keine Angaben, was sich offenbar dadurch erklärt, daß sich die meisten Carbinole gegen Zinnchlorür indifferent verhalten. Zieht man jedoch in Betracht, daß es Carbinole gibt, die sich sehr leicht reduzieren lassen, z. B. die Triaryl-carbinole¹⁾, und daß anderseits Vanadiumchlorür viele aromatische Carbinole unter Radikal-Bildung leicht reduziert²⁾, so lag es nahe zu vermuten, daß diese Eigenschaft, wenn auch in verminderter Maße, dem Zinnchlorür ebenfalls zukommen würde. Deswegen prüften wir das Verhalten mehrerer aromatischer Carbinole gegen dieses Reduktionsmittel, und zwar in essigsaurer Lösung und in Gegenwart von Salzsäure. Dabei fanden wir nun, daß, obgleich Benzhydrol mit Zinnchlorür in Eisessig sogar beim Sieden nicht reagiert, eine analoge Behandlung von Xanthhydrol, Triphenyl-carbinol, 9-Phenyl-fluorenol, 9-p-Anisyl-fluorenol und 9- α -Naphthyl-fluorenol nach kurzem Erwärmen reduzierend

¹⁾ Herzog u. Wengraf, Monatsh. Chem. **22**, 612 [1912]; Tschitschibabin, B. **44**, 441 [1911]; Acree, B. **37**, 616 [1904]; Kaufmann, B. **45**, 766 [1912] usw.

²⁾ Conant, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2466 [1923], **47**, 1959 [1925].

wirkt, wobei die Reduktion nach zwei Richtungen verläuft. Die Hauptrichtung besteht in der Bildung freier Radikale:



die sich aus der Lösung meistenteils in Form von Dimeren abscheiden. So erhält man nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen aus Xanthydrol mit guter Ausbeute Dixanthyl und aus Phenyl- bzw. *p*-Anisyl-fluorenol mit ebenso guter Ausbeute Diphenyl- bzw. Di-*p*-anisyl-di-biphenylen-äthan. Läßt man jedoch Zinnchlorür auf eine siedende Lösung von Triphenyl-carbinol in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so wird nicht Hexaphenyl-äthan, sondern *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan mit einer Ausbeute von etwa 60% gebildet.

Dies wird dadurch erklärlich, daß nach Versuchen von Gomberg³⁾ Hexaphenyl-äthan in Gegenwart von Salzsäure sehr leicht in einen isomeren Kohlenwasserstoff übergeht, den Ullmann und Borsum⁴⁾ bei der Einwirkung von Zink auf eine essigsaurer Lösung von Triphenyl-chlor-methan in Gegenwart von Zinnchlorür und Salzsäure erhielten, und der nach Versuchen von Tschitschibabin⁵⁾ ein *p*-Benzhydryl-Derivat des Tetraphenyl-methans darstellt. Es muß jedoch bemerkt werden, daß bei der Interpretation der Reaktion von Ullmann und Borsum die genannten Autoren keine Erklärung bezüglich der Rolle des Zinnchlorürs geben bzw. ihm nur einen katalytischen Einfluß bei der Isomerisation zuschrieben, und daß Acree⁶⁾ nur die Vermutung aussprach, ohne sie experimentell zu bestätigen, daß wahrscheinlich Zinnchlorür aus Triphenyl-chlor-methan Chlor unter Bildung von Triphenylmethyl abspaltet.

Unser Versuch zeigte nun, daß bei der Darstellung des Benzhydryl-tetraphenyl-methans aus Triphenyl-chlor-methan nach Ullmann und Borsum die Chlor-Abspaltung hauptsächlich durch Zinnchlorür bewirkt wird, denn ohne $SnCl_2$ sind die Ausbeuten an dem Kohlenwasserstoff, wie schon Ullmann und Borsum betonen, schlecht, und anderseits ergibt die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Triphenyl-carbinol bei Abwesenheit von Zink nach unseren Versuchen fast dieselben Ausbeuten an dem in Rede stehenden Kohlenwasserstoff, wie sie bei Gegenwart von Zinn erzielt werden. In bezug auf das 9- α -Naphthyl-fluorenol ist zu bemerken, daß das dem Carbinol entsprechende Radikal α -Naphthyl-fluorenyl bzw. dessen Dimeres bis jetzt noch nicht beschrieben worden sind, so daß man dessen Eigenschaften nicht kennt. Berücksichtigen wir aber, daß der Austausch von 2 Phenylgruppen im Hexaphenyl-äthan durch 2 α -Naphthyle die Dissoziations-Tendenz des Kohlenwasserstoffs sehr stark erhöht⁷⁾, so war zu vermuten, daß auch das Di- α -naphthyl-di-biphenylen-äthan sich leichter in 2 Mol. des Radikals spalten würde, als das Diphenyl-di-biphenylen-äthan, das bekanntlich nur in hochsiedenden Lösungsmitteln dissoziiert. Es war deshalb nicht ausgeschlossen, daß sich bei der Einwirkung von $SnCl_2$ auf α -Naphthyl-fluorenol ein im freien Zustande existenzfähiges Radikal bilden würde.

Wir beobachteten dann auch tatsächlich, daß beim Hinzufügen einer salzauren Lösung von $SnCl_2$ zu einer warmen essigsaurer Lösung von α -Naphthyl-fluorenol nicht eine intensiv grüne, für die Carboniumsalze

³⁾ B. 86, 3916 [1903], 87, 383 [1904].

⁴⁾ B. 35, 2877 [1902].

⁵⁾ B. 37, 4708 [1904], 41, 2421 [1908].

⁶⁾ B. 37, 616 [1904].

⁷⁾ Gomberg u. Schoepfle, Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1669 [1919].

des Carbinols charakteristische, sondern eine braunrote Färbung auftritt, die beim Hinzufügen von Benzol in die Benzol-Schicht übergeht und luft-empfindlich ist. Anderseits fiel beim längeren Stehen der Lösung aus derselben ein hellgelber Körper aus, dessen braunrote Benzol-Lösungen sich an der Luft entfärbten und einen weißen Körper abschieden.

Da nun die Vermutung nahelag, daß der braunrote Körper das freie Radikal $9\text{-}\alpha\text{-Naphthyl-fluorenol}$ und der weiße das Peroxyd dieses Radikals darstellte, so versuchten wir, diese Körper auf einem anderen Wege zu isolieren. Zu diesem Zwecke wandelten wir $\alpha\text{-Naphthyl-fluorenol}$ in das Chlorid bzw. Bromid um und ließen auf die letzteren Metalle einwirken. Dabei beobachteten wir, daß beim Kochen einer Benzol-Lösung des Chlorids mit Kupferbronze tatsächlich eine braunrote Lösung entsteht, die durch Luft entfärbt wird. Andrerseits erhielten wir durch Kochen einer Aceton-Lösung des Bromids mit molekularem Silber eine ebenso gefärbte Lösung, die beim Versetzen mit Wasser einen hellgelben Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wies nun dieselben Eigenschaften auf, wie der oben erwähnte gelbe Körper aus dem Carbinol und SnCl_2 , und stellte vermutlich das Di- α -naphthyl-di-biphenylen-äthan dar. Die Autoxydation des gelben Körpers in Brom-benzol-Lösung ergab jedoch nur 40% der theoretischen Sauerstoff-Absorption. Als wir aber eine kalte Lösung des α -Naphthyl-chlor-fluorens in Brom-benzol mit Quecksilber in Gegenwart von Luft schüttelten, fanden wir, daß auf 2 Mol. des Chlorids genau 1 Mol. O_2 absorbiert wurde, wobei sich aus der Lösung ein Peroxyd isolieren ließ, das wir mit dem oben erwähnten weißen Körper identifizieren konnten. Folglich kann man mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß bei der Einwirkung von SnCl_2 auf α -Naphthyl-fluorenol ein Radikal gebildet wird, und daß diesem Radikal, das nur in Lösungen existiert, eine braunrote Farbe zukommt. In festem Zustande ist es jedoch hellgelb gefärbt, verhältnismäßig luft-beständig und vermutlich dimer. Di- α -naphthyl-di-biphenylen-äthan ist also ein Analogon des Hexaphenyl-äthans.

Die zweite Richtung der Reduktion besteht in der Umwandlung der Triaryl-carbinole in Triaryl-methane:



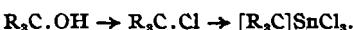
Sie wird nicht beobachtet, wenn das dimere Radikal schwer dissoziiert. Triphenyl-carbinol und besonders $9\text{-}\alpha\text{-Naphthyl-fluorenol}$ werden dagegen teilweise auch nach diesem zweiten Schema reduziert, was darauf hinweist, daß sich die Reaktion II wahrscheinlich aus der Reaktion I und einer sekundären Reduktion der gebildeten Radikale zusammensetzt.

Endlich machten wir noch die überraschende Beobachtung, daß die Einwirkung des Zinnchlorürs auf manche leicht reduzierbaren Carbinole manchmal gar keine Reduktion hervorruft. Versetzt man z. B. eine $1/2$ Stde. gekochte Lösung von Phenyl-xanthenol⁸⁾ und SnCl_2 in Eisessig mit Wasser, so erhält man das Carbinol in reinem Zustande zurück. Läßt man sie aber ruhig erkalten, so scheiden sich orangerote Krystalle ab, welche die Zusammensetzung $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C.C}_6\text{H}_5]\text{SnCl}_3$ aufweisen und somit ein Komplex-salz aus SnCl_2 und 1 Mol. des Carbinolchlorids darstellen. Da nun auch

⁸⁾ Nach Fosse, Compt. rend. Acad. Sciences 188, 100, 881 [1901], werden die Xanthenole schon durch Alkohol bei Gegenwart von HCl reduziert.

die ziemlich stark basischen Carbinole α -Naphthyl-xanthenol und *p*-Anisyl-diphenyl-carbinol von SnCl_2 nicht reduziert werden, so kann man die Nicht-Reduzierbarkeit der drei Carbinole darauf zurückführen, daß die Stabilität der aus ihnen gebildeten Komplexsalze infolge der stärkeren Basizität der Carbinole erhöht ist. Jedoch läßt sich daraus nicht folgern, daß die Reduktion nur dann eintritt, wenn die Carbinolchloride keine Komplexsalze bilden, da bekanntlich auch Triphenyl-chlor-methan und dessen Analoge sich mit vielen Metalchloriden zu Doppelsalzen vereinigen; wenn wir nun auch solche Salze mit SnCl_2 bis jetzt nicht kannten, so beweist das oben angeführte Beispiel doch, daß sie existieren können. Davon, daß auch im Falle der leicht durch SnCl_2 reduzierbaren Carbinole zunächst Komplexsalz-Bildung eintritt, kann man sich auf folgendem Wege überzeugen: Die in Eisessig durch konz. Salzsäure hervorgerufene Halochromie der Carbinole ist (mit Ausnahme der Aryl-xanthenole) entweder schwach (Triaryl-carbinole) oder läßt sich gar nicht beobachten (Aryl-fluorenole). Gibt man jedoch zu diesen Lösungen SnCl_2 oder SnCl_4 hinzu, so wird die Halochromie entweder verstärkt oder hervorgerufen. Zinnchlorür verhält sich also dem Zinnchlorid analog, obgleich es etwas schwächere Färbungen als letzteres gibt.

Zusammenfassend läßt sich über die Reaktion der Carbinole mit SnCl_2 in essigsaurer Lösung folgendes sagen: Beim Hinzufügen einer Lösung von SnCl_2 in konz. Salzsäure werden die Carbinole in die entsprechenden Chloride und dann in die zugehörigen Komplexsalze übergeführt:



Letztere sind manchmal, und zwar anscheinend bei den stark basischen Carbinolen, stabil. In anderen Fällen zerfallen sie jedoch unter Bildung von SnCl_4 und Radikalen, welche sich entweder zu stabilen Substanzen dimerisieren oder weiter zu Triaryl-methanen reduziert werden.

Beschreibung der Versuche.

p-Benzhydryl-tetraphenyl-methan aus Triphenyl-carbinol.

Eine Lösung von 2.6 g Triphenyl-carbinol in 25 ccm Eisessig wurde mit der Lösung von 2 g SnCl_2 in 5 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) vermischt und unter CO_2 am Rückflußkühler 15 Min. gekocht, wobei die anfangs intensiv orange gefärbte Lösung sich aufhellte und weiße Krystalle abschied. Letztere wurden dann abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Sie gaben mit H_2SO_4 keine Halochromie, schmolzen bei 228° (korrig.) und stellten fast vollständig reines *p*-Benzhydryl-tetraphenyl-methan dar. Ausbeute 1.4 g oder 58% der theoretischen.

Andrerseits ließ sich aus der filtrierten hellgelben Lösung, durch Hinzufügen von Wasser, ein Körper vom Schmp. 80° isolieren, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91° schmolz und mit Triphenyl-methan identifiziert wurde (Mischprobe).

Die Reduktion findet auch, allerdings viel langsamer, in der Kälte statt. Läßt man nämlich die oben erwähnte Mischung unter CO_2 in einer zugeschmolzenen Röhre einige Tage stehen, so wandeln sich die anfangs ausgeschiedenen Krystalle des Triphenyl-chlor-methans allmählich in den Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum um.

Diphenyl-di-biphenylen-äthan aus 9-Phenyl-fluorenol.

0.2 g Phenyl-fluorenol, 0.2 g SnCl_2 und 1 ccm konz. Salzsäure wurden in 14 ccm Eisessig gelöst und 15 Min. gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle

wurden mit Essigsäure gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 0.15 g oder 80% d. Th. Sie schmolzen unter CO_2 bei 256° und gaben mit konz. H_2SO_4 keine Färbung. Dagegen färbten sich die Lösungen der Substanz in Anisol und Benzoesäure-äthylester beim Erwärmen intensiv braun und wurden beim Abkühlen heller. Beim langsamen Verdampfen der Benzol-Lösungen der Substanz bei Luft-Zutritt schieden sich farblose Krystalle ab, die mit konz. H_2SO_4 eine braungelbe Halochromie gaben und nach dem Umlösen bei $194-195^\circ$ schmolzen.

Das Produkt der Einwirkung von SnCl_2 auf Phenyl-fluorenol ist also identisch mit dem Diphenyl-di-biphenylen-äthan, das Schlenk, Herzenstein und Weickel⁹⁾ auf komplizierterem Wege aus Phenyl-chlor-fluoren mit einer Ausbeute von etwa 30% erhielten, das bei 254° schmolz und sich in ein Peroxyd vom Schmp. 193° überführen ließ.

Di-p-anisyl-di-biphenylen-äthan aus 9-p-Anisyl-9-chlor-fluoren.

Bei diesem Versuch wurde statt des Carbinols dessen Chlorid der Reduktion unterworfen, da es sich leichter in reinem Zustande isolieren lässt. Eine Lösung von 0.45 g desselben in 5 ccm Eisessig wurde mit einer Lösung von 0.45 g SnCl_2 und 1 ccm konz. Salzsäure in 4 ccm Eisessig vermischt, wobei infolge Carboniumsalz-Bildung eine intensiv violett-rote Lösung entstand. Beim Kochen aber verschwand die Färbung schon nach 5 Min. vollständig, wobei sich ein farbloser Niederschlag aus der Lösung abschied. Nach dem Waschen mittels Äthers und dem Trocknen wog er 0.3 g; er schmolz unter CO_2 bei 229° (korr.) und löste sich in siedendem Anisol mit brauner Färbung. Seine kalte Benzol-Lösung lieferte beim Verdampfen ein farbloses Peroxyd vom Schmp. 192° , das mit konz. H_2SO_4 eine intensiv violett-rote Halochromie gab. Der erstgenannte Körper ist also mit dem von Schlenk und Mair⁹⁾ beschriebenen Di-p-anisyl-di-biphenylen-äthan (Schmp. $227-230^\circ$) und der zweite mit dem Peroxyd des 9-p-Anisyl-fluorenyls (Schmp. 192°) identisch.

9- α -Naphthyl-Derivate.

Das 9- α -Naphthyl-fluorenol wurde nach Ullmann und Wursterberger¹¹⁾ aus Fluorenol, α -Brom-naphthalin und Magnesium synthetisiert. Da jedoch dessen Derivate (mit Ausnahme des α -Naphthyl-fluorens) noch nicht bekannt sind, so stellten wir einige derselben dar.

9- α -Naphthyl-fluorenylchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, erhält man beim Durchleiten von trocknem HCl durch eine ätherische Lösung des Carbinols. Farblose Krystalle, die bei $149-150^\circ$ (korr.) schmelzen, sich in Benzol leicht lösen und aus Ligroin umkristallisiert werden können. Konz. H_2SO_4 löst sie beim Erwärmen mit intensiv grüner Farbe.

0.2017 g Sbst.: 0.0862 g AgCl. — $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ber. Cl 10.87. Gef. Cl 10.57.

9- α -Naphthyl-fluorenylbromid, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{Br}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, scheidet sich aus einer heißen Lösung des Carbinols in Eisessig bei Zugabe von Bromwasserstoff-Eisessig in Gestalt von langen, gelblichen Nadeln ab. Die gelbe Farbe wird beim Reinigen der Substanz durch Umkristallisieren aus Ligroin

⁹⁾ B. 48, 1754 [1910].

¹⁰⁾ A. 394, 196 [1912].

¹¹⁾ B. 38, 4105 [1905].

nicht entfernt und ist wahrscheinlich dem Bromid eigen¹²⁾. Der Körper schmilzt bei 194—195° (korrig.) und löst sich in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe.

0.2014 g Sbst.: 0.1015 g AgBr. — C₂₈H₁₆Br. Ber. Br 21.55. Gef. Br 21.45.

9- α -Naphthyl-fluorenyl-peroxyd, [(C₆H₄)₂C.C₁₀H₇]₂O₂ und Di- α -naphthyl-di-biphenylen-äthan.

Eine Benzol-Lösung von α -Naphthyl-fluorenylbromid färbt sich beim Erhitzen mit Naturkupfer C (Kahlbaum), oder beim Schütteln mit molekularem Silber in der Kälte intensiv braunrot. Diese braunen Lösungen sind luft-empfindlich, werden beim Filtrieren ohne Luft-Abschluß hell rosarot und scheiden beim Verdampfen in der Kälte ein farbloses Peroxyd aus.

Bei der Einwirkung des molekularen Silbers auf Lösungen desselben Bromids in Eisessig oder in Aceton färben sich die Lösungen in der Kälte hellgelb, beim Erhitzen dagegen intensiv braunrot. Setzt man jedoch zu den erhaltenen Lösungen Wasser hinzu, so wird ein citronengelber Körper, vermutlich unreines Di- α -naphthyl-di-biphenylen-äthan, ausgeschieden, welcher sich in trocknem Zustande an der Luft nur langsam verändert. Dagegen absorbieren seine braunroten Lösungen in Benzol sehr begierig Sauerstoff aus der Luft, wobei das oben erwähnte Peroxyd entsteht.

Eine quantitative Bestimmung des absorbierten Sauerstoffs durch das intermediär gebildete Radikal wurde folgendermaßen ausgeführt: 0.326 g α -Naphthyl-fluorenylchlorid wurden in 5 cm Brom-benzol unter Zusatz von 1 ccm Quecksilber-Metall in einem Gefäß gelöst, das mittels eines Gummirohrs mit einem mit Sauerstoff gefüllten Nitrometer verbunden war. Nach Einstellen des Niveaus der Sperrflüssigkeit (Wasser) wurde das Gefäß schwach erwärmt und dann 2 Stdn. geschüttelt, worauf das Niveau sich nicht mehr veränderte. Die Menge des absorbierten Sauerstoffs betrug dabei 11.2 ccm (bei 0° und 760 mm Hg), also genau 1 Mol. auf 2 Mol. des Bromids bzw. des intermediär gebildeten Radikals. Die Reaktionsflüssigkeit stellte eine graue Emulsion dar, die beim Absaugen (Glasfilter) ein klares, rotes Filtrat ergab und auf dem Filter ein graues, mit Hg-Tröpfchen vermischt Pulver hinterließ. Letzteres wurde 5-mal mit kochendem Benzol extrahiert; die aus den vereinigten und in der Kälte eingedampften Filtraten abgeschiedenen weißen Krystalle wogen 0.21 g, schmolzen bei 185—186°, nach dem Umlösen aus Benzol jedoch bei 182—183°, färbten konz. H₂SO₄ intensiv grün und stellten das reine Peroxyd dar.

0.0735 g Sbst.: 0.2414 g CO₂, 0.0324 g H₂O.

C₄₆H₃₀O₂. Ber. C 89.87, H 4.92. Gef. C 89.59, H 4.93.

Einwirkung von SnCl₂ auf 9- α -Naphthyl-fluorenol.

Setzt man unter CO₂ zu einer lauwarmen Lösung von 0.5 g des Carbinols in 15 ccm Eisessig eine Lösung von 0.5 g SnCl₂ in 1 ccm konz. Salzsäure, so wird die Flüssigkeit intensiv braunrot, nach einiger Zeit trüb, und schließlich scheidet sich aus der Lösung ein dunkler Niederschlag ab. Läßt man jedoch die Flüssigkeit etwa 12 Stdn. in der Kälte stehen, so hellt sie sich auf, und der Niederschlag nimmt eine krystallinische Struktur und citronengelbe Farbe an. Nach dem Filtrieren und Trocknen auf einer Tonplatte (unter CO₂) wog er 0.29 g. Der Körper hatte die Eigenschaften des oben erwähnten gelben Produktes aus α -Naphthyl-fluorenylbromid, seine braunrote Benzol-Lösung; absorbierte jedoch nur 40% der berechneten Menge

¹²⁾ Bekanntlich sind die festen Halogenide der Fluorenole meistens gelb gefärbt; vergl. A. Wanscheidt, B. 59, 2095 [1926].

Sauerstoff, so daß hier unreines Di- α -naphthyl-di-biphenylen-äthan vorlag. Der Kohlenwasserstoff war fast frei von Halogen (Beilstein-Probe), hinterließ bei der Verbrennung keinen Rückstand und enthielt Krystall-Essigsäure, die sich durch Schmelzen im Vakuum entfernen ließ, wobei jedoch anscheinend gleichzeitig Zersetzung eintrat. Die Anwesenheit des dimeren Radikals in dem gelben Körper ließ sich aber dadurch beweisen, daß beim Verdampfen seiner kalten, braunroten Benzol-Lösung bei Luft-Zutritt ein weißer, krystallinischer Körper vom Schmp. 183–184° entstand, der sich mit dem oben beschriebenen α -Naphthyl-fluoren-yl-peroxyd identisch erwies (Mischprobe). Bei der Einwirkung von SnCl_2 auf 9- α -Naphthyl-fluorenol wird also 9- α -Naphthyl-fluoren-yl gebildet.

Versetzt man nun die von dem gelben Niederschlag abfiltrierte Lösung mit Wasser, so erhält man einen farblosen, krystallinischen Körper, der bei 104–105° schmilzt und keine Färbung mit konz. H_2SO_4 gibt. Er ist mit 9- α -Naphthyl-fluoren identisch, dem Ullmann und Wursterberger den Schmp. 103.5° zuschreiben. Durch Umkristallisieren ließ sich der Schmp. auf 109–110° steigern.

Dixanthyl aus Xanthydrol.

Nach den Angaben von Fosse¹³⁾ wird Xanthydrol durch Säuren leicht in Xanthon und Xanthen disproportioniert. Ungeachtet dessen liefert es in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure und SnCl_2 Dixanthyl mit einer Ausbeute von 80%. Gibt man z. B. zu einer Lösung von 2 g Xanthydrol in 20 ccm Eisessig 2.25 g SnCl_2 in 5 ccm konz. Salzsäure hinzu, so wird ein orangerotes Komplexsalz ausgeschieden. Kocht man nun die Flüssigkeit etwa 5–10 Min., so verschwindet die Farbe vollständig, und der gefärbte Niederschlag wandelt sich in weiße Nadeln um. Nach dem Behandeln mit 15 ccm kochendem Äther und dem Trocknen wog der Körper 1.4 g und schmolz bei 201–202°. Durch Umkristallisieren aus Ligroin stieg sein Schmp. auf 204°, während Fosse¹⁴⁾ für Dixanthyl den Schmp. 204 bis 205° angibt. Die Darstellung des Körpers nach Fosse (Einwirkung von Hydroxylamin auf Xanthydrol und Erhitzen des zuvor isolierten stickstoffhaltigen Körpers) ist komplizierter.

Die Identität des Produktes mit Dixanthyl wurde auch durch seine Umwandlung in das orangefarbene Perbromid des Xanthyldibromids vom Schmp. 151–153° nach Conant und Harvey¹⁵⁾ erwiesen.

Die Einwirkung von SnCl_2 auf 9-Phenyl-xanthenol

ruft, wie erwähnt, keine Reduktion hervor, sondern liefert ein Komplexsalz, das wir folgendermaßen darstellten: 0.27 g Phenyl-xanthenol wurden in 10 ccm heißem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.45 g SnCl_2 und 0.9 ccm konz. Salzsäure in 2 ccm Eisessig vermischt. Dann ließen wir unter CO_2 erkalten, wobei sich aus der Lösung orangefarbene Krystalle abschieden. Sie wurden unter CO_2 getrocknet. Ausbeute 0.39 g. Die trockne Substanz ist ziemlich stabil gegen Luft-Sauerstoff; durch Wasser wird sie dagegen leicht in SnCl_2 und Phenyl-xanthenol zerlegt.

¹³⁾ Ann. Chim. Phys. [9] 6, 56 [1916].

¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 35, 1005 [1906].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2080 [1927].

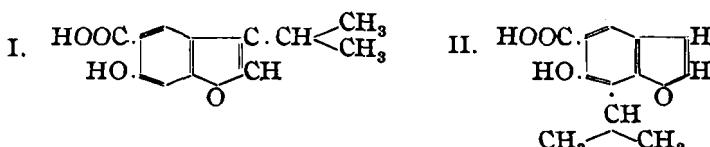
Die Analyse wurde deshalb wie folgt ausgeführt: 0.1441 g Sbst. (unter CO_2 aufbewahrt) wurden mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure unter Luft-Abschluß vermischt und bei Gegenwart von Stärke und etwas Äther¹⁾ mittels einer Jodlösung bis zur nicht mehr verschwindenden Blaufärbung titriert. Dabei wurden 0.07279 g Jod verbraucht, was einer Menge von 0.05437 g SnCl_4 oder 37.73% SnCl_4 in dem roten Körper entspricht. Da nun ein Komplexsalz von der Formel $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{SnCl}_3$ 39.32%, das Salz $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{SnCl}_4$ dagegen nur 24.47% Zinnchlorür enthält, so muß der analysierte Körper aus je 1 Mol. Phenyl-xanthylchlorid und SnCl_2 zusammengesetzt sein.

204. Sankichi Takei, Matao Koide und Sikiro Miyajima: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, V. Mitteil.¹⁾: Über die Konstitution der Rotensäure.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

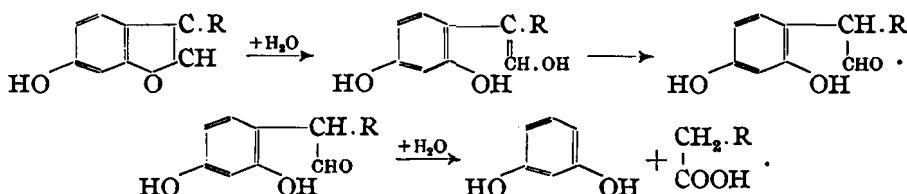
(Eingegangen am 26. April 1930.)

Für die Rotensäure, die das wichtigste Spaltstück des Rotenons ist, haben wir in unserer zweiten²⁾ und dritten Mitteilung³⁾ die Konstitutionsformel I oder II vorgeschlagen. Neuerdings haben sich A. Butenandt und



F. Hildebrandt⁴⁾ für unsere Formel I ausgesprochen; wir können ihre Ausführungen aber noch nicht für einen genügenden Beweis der Richtigkeit dieser Formel halten.

Den Furanring in der Rotensäure aufzupalten und damit die Entscheidung in bezug auf die Konstitution der Säure zu fällen, haben wir uns seit langem, aber bisher immer erfolglos bemüht; erst als wir kürzlich das Rotenol, die decarboxyierte Rotensäure, mit Kaliumhydroxyd bei 270–280° verschmolzen und neben Resorcin noch *iso*-Valeriansäure erhielten, gewannen wir auf Grund dieses merkwürdigen Ergebnisses ein endgültiges Urteil über die Konstitution der Rotensäure, so daß wir jetzt die Formel I bis auf die Stellung der Substituenten im Benzolkern als erwiesen annehmen können. Diese Aufspaltung des Cumaron-Ringes kann man nach Stoermer und Kahlert⁵⁾, und auch nach Hlasiwetz und Weidel⁶⁾, durch das folgende Schema erklären:



¹⁾ Bei Abwesenheit von Äther geht die Hydrolyse sogar beim starken Schütteln und besonders nachdem das Salz zum Teil zersetzt ist, nur sehr langsam vor sich. Die beschleunigende Wirkung des Äthers kann dadurch erklärt werden, daß er die Schicht des wasser-unlöslichen Carbinols von der Oberfläche der Krystalle entfernt.

²⁾ IV. Mitteil.: B. 63, 508 [1920].

³⁾ B. 61, 1003 [1928].

³⁾ B. 62, 3030 [1929].

⁴⁾ A. 477, 255 [1930].

⁵⁾ Hans Meyer, Lehrb. d. organ.-chem. Methodik (4. Aufl.), S. 913.

⁶⁾ A. 174, 86 [1878].