

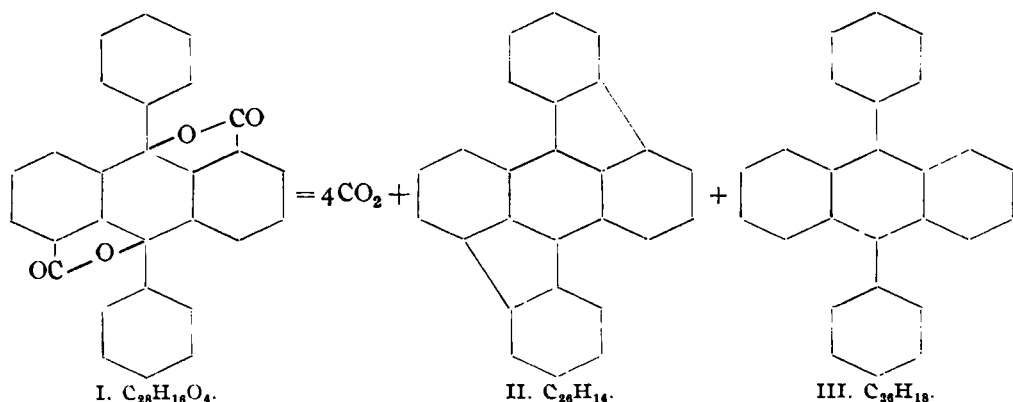
### 183. Roland Scholl und H. Kurt Meyer: Zur Konstitution des Rubicens.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. April 1932.)

Das von Fittig entdeckte, bei der Kalk-Destillation von Diphensäure neben Fluorenon beobachtete Rubicen ist von R. Pummerer<sup>1)</sup> in reinem Zustande dargestellt und als Kondensationsprodukt des Di-biphenylen-äthers der Zusammensetzung  $C_{28}H_{24}$  angesprochen worden, eine Auffassung, die durch die von Dziewonsky und Suszko<sup>2)</sup> aufgefundene pyrogene Umwandlung von Fluoren in Rubicen gestützt zu werden schien. Schlenk und Karplus<sup>3)</sup> haben diese Auffassung durch eine andere ersetzt. Sie erhielten durch Erhitzen von Benzophenon mit Calciumhydrid 9,10-Diphenyl-anthracen (III), von Phenyl-biphenylyl-ke-ton mit Calciumhydrid 9,10-Di-biphenylyl-anthracen und auf demselben Wege aus Fluorenon Rubicen. Auf Grund dieser vollkommen gleichartig verlaufenden Synthesen entspricht das Rubicen mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit der von Schlenk und Karplus aufgestellten Formel (II) eines fluoren-artig kondensierten *meso*-Diphenyl-anthracens.

Wir haben diese Formel, ausgehend von einem Derivate des *meso*-Diphenyl-anthracens, endgültig beweisen können. Erhitzt man nämlich das kürzlich beschriebene 9,10-Diphenyl-9,10-dioxy-dihydro-anthracen-1,5-dicarbon-säure-dilacton<sup>4)</sup> (I) mit Zinkstaub im  $CO_2$ -Strom, dann entsteht unter Abspaltung von  $CO_2$  und Verschiebung von Wasserstoff ein Sublimatgemisch von Rubicen und *meso*-Diphenyl-anthracen:  $2 C_{28}H_{16}O_4 = 4 CO_2 + C_{26}H_{14} + C_{26}H_{18}$ , entsprechend der Formulierung:



Diese Synthese aus einem *meso*-Diphenyl-anthracen-Derivat behebt jeden Zweifel an der von Schlenk und Karplus aufgestellten Formel des Rubicens.

#### Zinkstaub-Destillation des Dilactons (I).

Beim Erhitzen einer innig zerriebenen Mischung von 5 g Dilacton mit 50 g Zinkstaub im  $CO_2$ -Strom auf  $500^\circ$  entstanden 2.2 g orangerotes Sublimat,

<sup>1)</sup> B 45, 294 [1912], 58, 1806 [1925].

<sup>2)</sup> B. 58, 2544 [1925].

<sup>3)</sup> B. 61, 1675 [1928].

<sup>4)</sup> A. 494, 201 [1932].

das bei 1-maligem Umkrystallisieren aus 230 ccm Eisessig große, orangegelbe neben kleinen, roten Nadeln ergab, die durch Schlämmen leicht getrennt werden konnten. Die großen, orangegelben Nadeln (0.6 g) ergaben nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus je 100 Tln. Eisessig reines, gelbes 9.10-Diphenyl-anthracen ( $C_{26}H_{18}$ . Ber. C 94.51, H 5.50. Gef. C 94.30, H 5.48). Schmelzpunkt und Verhalten gegen konz. Schwefelsäure stimmten mit den Angaben in der Literatur überein. Die kleinen, roten Nadeln wurden zur völligen Entfernung des leichter löslichen *meso*-Diphenyl-anthracens mit 100 ccm Eisessig ausgekocht. Das Ungelöste gab nun, aus Eisessig umkrystallisiert, reines Rubicen mit allen von Pummerer angegebenen Eigenschaften. Die Mischprobe mit einem von Hrn. Pummerer freundlichst zur Verfügung gestellten Präparate zeigte keine Schmelzpunkts-Depression. Die von Pummerer angenommene Zusammensetzung  $C_{26}H_{14}$  wurde durch die von Hrn. Boetius ausgeführte Mikro-Elementaranalyse bestätigt.

4.628 mg Sbst.: 16.168 mg  $CO_2$ , 1.855 mg  $H_2O$ .

$C_{26}H_{14}$ . Ber. C 95.68, H 4.33. Gef. C 95.28, H 4.49.

#### 184. Wolfgang Leithe: Die Konfiguration des optisch aktiven Coniins und $\alpha$ -Pipicolins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. April 1932.)

Von den im Schierling (*Conium maculatum*) enthaltenen Alkaloiden kommt dem (+)-Coniin vor allem historisches Interesse zu. Nachdem diese Verbindung von A. W. Hofmann als  $\alpha$ -Propyl-piperidin erkannt worden war, ist Ladenburg im Jahre 1886 die Synthese und damit der erste künstliche Aufbau eines Pflanzen-Alkaloids gelungen. Die Konfiguration dieser Base ist bisher, soweit bekannt, nicht untersucht worden. Um sie zu ermitteln, muß die Base in sterische Beziehung zu einer in ihrer Konfiguration bekannten Verbindung gebracht werden. Als Bezugssubstanz ist die optisch aktive Pipicolinsäure (Piperidin- $\alpha$ -carbonsäure) geeignet, da sie die Valenzen am *asym.* C-Atom des Coniins noch völlig intakt enthält. Es lag nun die Aufgabe vor, die sterische Beziehung dieser Säure zum (+)-Coniin festzustellen und ferner eine Einordnung in die *d*- oder *l*-Reihe der in ihrer Konfiguration sichergestellten Amino-säuren vorzunehmen.

Die Pipicolinsäure ist aus Coniin durch oxydativen Abbau nicht erhalten worden. Dagegen hat Willstätter<sup>1)</sup> durch Oxydation des (+)-Conhydriins ( $\alpha$ -Pipicolyl-propan-1-ol), einer Begleitbase des Coniins, eine linksdrehende Amino-säure isoliert, die in ihren Eigenschaften mit einer von Mende<sup>2)</sup> synthetisch dargestellten (–)-Pipicolinsäure im wesentlichen übereinstimmt; der geringere Drehwert der Säure Willstätters kann zwanglos durch partielle Racemisierung erklärt werden. Die sterischen Beziehungen zwischen (+)-Conhydrin und (+)-Coniin gehen aus einer Untersuchung von Löffler und Friedrich<sup>3)</sup> klar hervor, welche das (+)-Conhydrin über das  $\beta$ -Conicein in (–)-Coniin umgewandelt haben. Damit ist sichergestellt, daß dem (+)-Coniin die (+)-Pipicolinsäure entspricht.

<sup>1)</sup> B. 34, 3166 [1901].

<sup>2)</sup> B. 29, 2887 [1896].

<sup>3)</sup> B. 42, 107 [1908].