

hältnisse beim Kollagen liegen; auch hier kann die reine Substanz nur aus ganz wenigen Homologen der Aminosäure-Reihe gebildet sein¹⁴⁾.

M, oben als „Molekulargewicht“ bezeichnet, bedeutet die zur kleinsten, chemisch konstitutionell selbständigen Einheit zusammengefaßte Atomgruppe, die dem ein- oder mehrfachen Wert der Bruttoformel, wie sie durch die Analyse gewonnen wird, entspricht. Wie bei der Röntgen-Analyse der Cellulose, des Chitins, des Kautschuks hat sich der Wert von M bei den beiden untersuchten Skleroproteinen als klein erwiesen.

Die Teilchengröße der kolloiden Lösungen und die Dimensionen der Einzelkrystalle im festen oder Gel-Zustand der genannten Stoffe entsprechen ganzzahligen Vielfachen von M. Diese Einheiten sind es, auf die man bisher allgemein die Bezeichnung „Molekül“ bei den hochmolekularen Stoffen anwendet¹⁵⁾.

408. Richard Kuhn und Albert Wassermann: »Fluorenon-Hydrat«.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 19. August 1925.)

Beim Kochen von α -9-Acetoxy-fluoren mit konz. Salzsäure erhielten J. Schmidt und R. Mezger¹⁾ eine Verbindung vom Schmp. 94⁰, die sie als Hydrat des Fluorenon's, als 9.9'-Dioxy-fluoren, ansprechen. Diese Angabe ist sehr sonderbar, da der intermediär zu erwartende *ms.*-Fluorenenalkohol (9-Fluorenol) durch die konz. Salzsäure oxydiert werden müßte. Auffallend ist ferner, daß von der genannten Verbindung kein Acetyl- und Benzoylderivat und kein Methyläther erhalten werden konnte.

Bei genauer Wiederholung des Versuchs von Schmidt und Mezger erhielten wir in der angegebenen Ausbeute lange, schneeweiß glänzende, schmale Prismen vom Schmp. 91.5⁰, die in den Löslichkeits-Eigenschaften, der Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure und der Flüchtigkeit mit Wasserdampf dem Dioxy-fluoren gleichen. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Bariumcarbonat wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkohol. Lösung entstand Fluoren (Schmp. und Misch-Schmp. 114⁰). Den Beweis für das Vorliegen von Fluorenon-Hydrat erblickten Schmidt und

¹⁴⁾ Es erscheint bemerkenswert, daß dieses zunächst auf rein geometrischem Wege — aus der Größe der Elementarzelle — gefolgerte Ergebnis mit völlig verschiedenen, nämlich mit chemischen wie mit biologischen Beobachtungen parallel geht. Einmal zeigt sich, daß durch Herauslösen der Verunreinigungen mittels Verdauung schärfere Interferenzen entstehen (Sehne); zweitens liefern die entwicklungsgeschichtlich tiefer stehenden Gebilde Objekte mit schärferen Interferenzen: sie sind also auch chemisch weniger differenziert, weniger stark verunreinigt.

¹⁵⁾ Aus strukturchemischen Gründen kann dies für das Kolloidteilchen nur dann als berechtigt angesehen werden, wenn in ihm auch die regelmäßige Anordnung, der durch M gekennzeichneten Bausteine aneinander ebenso, wie sie im Krystall vorhanden ist, erhalten bleibt, nicht wenn es amorph ist.

Über den Sinn des Molekularbegriffs, besonders bei hochmolekularen Stoffen wie Kollagen, siehe Koll.-Ztschr. 37, 23 [1925].

¹⁾ B. 39, 3895, und zwar S. 3900 [1906].

Mezger in dem Umstand, daß beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid Fluorenon entsteht. Diese Angabe ist unzutreffend. Man erhält zwar unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein Rohprodukt, das in Farbe und annähernd auch im Schmelzpunkt dem Fluorenon gleicht. Wir konnten jedoch daraus nur unverändertes Ausgangsmaterial isolieren. Ein mit dem angeblichen Fluorenon-Hydrat in allen Eigenschaften übereinstimmendes Produkt entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von Fluorenalkohol mit starker Salzsäure. Die Analyse ergibt, daß 9-Chlor-fluoren vorliegt²⁾. Das Fluorenon-Hydrat ist aus der Literatur zu streichen und damit auch die Erörterungen über Konstitution und Farbe, die daran geknüpft wurden.

Beschreibung der Versuche.

Das α -9-Acetoxy-fluoren³⁾ läßt sich bequemer und in weit besserer Ausbeute als aus Diphenylglykolsäure⁴⁾ folgendermaßen gewinnen:

10 g *ms.*-Fluorenalkohol (9-Oxy-fluoren) werden unter gelindem Erwärmen in 25 ccm Pyridin gelöst und nach Zusatz von 25 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Man gießt in Wasser und krystallisiert das bald erstarrende Rohprodukt aus 90-proz. Alkohol oder aus verd. Essigsäure um. Schmp. 69,5° (unkorr.).

Zum Vergleich wurde das α -9-Acetoxy-fluoren auch aus Diphenylglykolsäure und Essigsäure-anhydrid bereitet. Vorteilhafter als die Zersetzung des überschüssigen Essigsäure-anhydrids durch Kochen mit Alkohol ist es, das Reaktionsgemisch mit viel Wasser über Nacht stehenzulassen und den dabei ausfallenden Acetylkörper in der angegebenen Weise umzu-krystallisieren.

8,915 mg Subst.: 26,23 mg CO₂, 4,47 mg H₂O. — 0,4481 g Subst. verbr. 10,35 ccm 0,2-n. NaOH nach K. Freudenberg⁵⁾. — 0,6548 g in 14,35 g Benzol: $\Delta = 1,076^\circ$.
Ber. C 80,32, H 5,40, Acetyl 19,21, M.-G. 224.
Gef. „ 80,27, „ 5,60, „ 19,89, „ 213.

Aus 30 g Fluorenalkohol dargestelltes 9-Acetoxy-fluoren wird mit 400 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. am Rückflußkühler unter Einleiten von Kohlsäure gekocht und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Das getrocknete Rohprodukt wiegt 32 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 18 g reines 9-Chlor-fluoren vom Schmp. 91,5° (unkorr.).

21,735 mg Subst.: 61,900 mg CO₂, 9,325 mg H₂O. — 0,1966, 0,2582 g Subst.: 0,1406, 0,1840 g AgCl. — 1,096 g Subst. in 17,61 g Benzol: $\Delta = 1,555^\circ$.
Ber. C 77,80, H 4,52, Cl 17,68, M.-G. 200,5. Gef. C 77,69, H 4,78, Cl 17,69, 17,62, M.-G. 198,7.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen läßt sich Fluorenalkohol, der bei der Verseifung offenbar primär gebildet wird, isolieren (Schmp. und Misch-Schmp. 153°).

²⁾ Die Bildung von 9-Chlor-fluoren aus Fluorenalkohol und Salzsäure hat schon A. Kliegl, B. 43, 2488, und zwar S. 2492 [1910], beschrieben. Mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure liefert der Fluorenalkohol unter denselben Bedingungen 9-Brom-fluoren (Schmp. 100,5°, aus Alkohol).

³⁾ Ph. Barbier, A. ch. [5] 7, 479, und zwar S. 506ff. [1876].

⁴⁾ J. Schmidt und R. Mezger, a. a. O.

⁵⁾ A. 433, 230 [1923].