

nur sehr dünne Schicht anwendete und seine Beobachtungen zwischen gekreuzten Nikols ohne Gipsplättchen durchführte.

Der kristallisierte Stickstoff läßt sich mit dem dimorphen weißen Phosphor nicht vergleichen; seine anisotrope Struktur paßt aber zu den vielseitigen chemischen Äußerungen des Stickstoffs besser, als die bisher geltende reguläre Krystallgestalt.

#### Beobachtungen am kristallisierten Argon.

In Übereinstimmung mit den Angaben Wahls und mit den Röntgen-Analysen von F. Simon und Clara von Simson<sup>14)</sup>, sowie von De Smedt und Keesom<sup>15)</sup> ist das Argon nach unseren Versuchen bis  $-253^{\circ}$  regulär. Die Art des Krystallisierens von Argon ist sehr verschieden von der des Stickstoffs. Das Argon erstarrt zu einer einheitlichen, optisch isotropen Masse, die sich bei stärkerer Abkühlung im ganzen zusammenzieht und oft plötzlich von den Glaswänden der Beobachtungskammer abspringt, ohne doppelbrechend zu werden.

Beim langsamen Anwärmen beginnt das kristallisierte Argon stark zu sublimieren. Die über der Krystallmasse sichtbare Glaswand bedeckt sich mit kleinen isotropen Kryställchen, auch wohl mit Nadelchen, die senkrecht zueinander zusammengewachsen sind. Dann schmilzt das kristallisierte Argon.

#### Ergebnis:

Der kristallisierte Stickstoff ist nicht regulär und optisch isotrop, sondern doppelbrechend und optisch anisotrop von seinem Erstarrungspunkte bei  $-210^{\circ}$  bis  $-253^{\circ}$ , dem Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs bei gewöhnlichem Druck.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden im Naturkundig Laboratorium der Rijks-Universität zu Leiden ausgeführt. Dem dortigen Assistenten, Hrn. Dr. V. Esbach, sowie Hrn. cand. H. Vorländer aus Dresden sprechen wir für ihre Hilfe und Mitarbeit unseren allerbesten Dank aus.

### 330. A. Wanscheidt: Über gefärbte sekundäre Haloid-fluorene und die Synthese der $\alpha$ -Naphtho-Derivate des Bifluorenyls.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Medizin. Hochschule zu Leningrad.]

(Eingegangen am 7. Juni 1926.)

Während Di-biphenylen-äthan oder Bifluorenyl (I) schon längst bekannt und nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist<sup>1)</sup>, waren seine Naphtho-Derivate, abgesehen vom Di-*i*-naphthofluorenyl<sup>2)</sup>, bis vor kurzem unbekannt; denn erst im vorigen Jahr berichtete Magidson<sup>3)</sup> über Di-bi- $\alpha$ -naphthyl-äthan, welches er aus Di- $\alpha$ -naphthofluorenylbromid, sowie aus dessen magnesium-organischer Verbindung erhielt. Ich muß jedoch darauf hinweisen, daß letzterer Kohlenwasserstoff, sowie andere Naphtho-Derivate des Bifluorenyls, unter anderem auch die Mesohaloid-

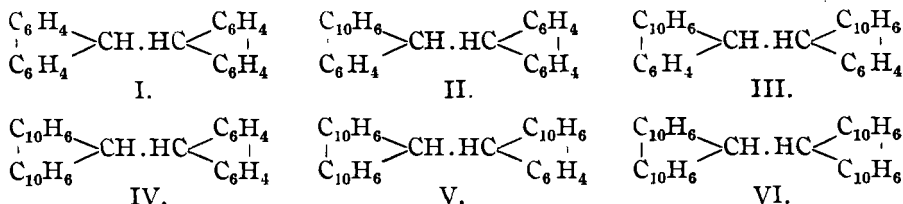
<sup>14)</sup> Ztschr. f. Physik **25**, 160 [1924]. <sup>15)</sup> a. a. O.

<sup>1)</sup> de la Harpe und van Dorp, B. **8**, 238 [1875]; Graebe, A. **290**, 238 und **291**, 1 [1896]; Staudinger, B. **39**, 3060 [1906].

<sup>2)</sup> Thiele und Wanscheidt, A. **376**, 277 [1910]. <sup>3)</sup> B. **58**, 433 [1925].

$\alpha$ -naphthofluorene, bereits im Jahre 1915 von mir dargestellt und in einem Referat meines Vortrags vor der Russischen Chemischen Gesellschaft beschrieben worden sind<sup>4)</sup>. Da aber in dieser kurzen Notiz nur die Bildungsweisen der genannten Körper und deren Schmelzpunkte erwähnt wurden, wobei erstere zum Teil ganz neue synthetische Wege darstellten, so möchte ich die Ergebnisse meiner Versuche im Folgenden etwas eingehender besprechen.

Es ist leicht ersichtlich, daß sich vom Bifluorenyl eine große Anzahl von Naphtho-Derivaten ableiten läßt, da in den Naphtho-fluorenen die Naphtho-Gruppe auf drei verschiedene Weisen, und zwar in  $\alpha,\beta$ -,  $\beta,\beta$ - und  $\beta,\alpha$ -Stellung mit dem Methan-C-Atom und dem aromatischen Ringe verbunden sein kann. Begnügt man sich jedoch mit einer bestimmten Orientierung des Naphthalin-Kernes, z. B. mit dem Fall, in welchem die Naphthalin-Ringe mit der zentralen  $>CH\cdot HC<$ -Gruppe nur in  $\alpha$ -Stellung verbunden sind, so lassen sich vom Bifluorenyl nur fünf Naphtho-Derivate, und zwar die Kohlenwasserstoffe mit den Konstitutionsformeln II, III, IV, V und VI, ableiten.



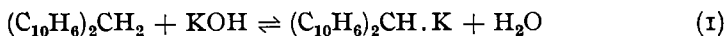
Es erschien selbstverständlich, daß die symmetrisch gebauten Kohlenwasserstoffe III und VI analog dem Bifluorenyl (I) aus den Mesohaloidfluorenen durch Halogen-Abspaltung entstehen müßten — was sich experimentell auch leicht bestätigen ließ. Zur Synthese der unsymmetrischen Kohlenwasserstoffe II, IV und V aber war ein besonderes Verfahren auszuarbeiten, denn die Einwirkung der Metalle auf Gemische zweier Haloidfluorene  $R\cdot X$  und  $R'\cdot X$  mußte ein Gemisch dreier Kohlenwasserstoffe  $R\cdot R$ ,  $R'\cdot R$  und  $R'\cdot R'$  liefern. Dieses besondere Verfahren ließ sich nun im Zusammenhange mit einer Untersuchung über die Eigenschaften des Di- $\alpha$ -naphthofluorens auf folgendem Wege auffinden.

Wie ich schon vor längerer Zeit beobachtet hatte<sup>5)</sup>, geht, wenn man zu einer siedenden Suspension des Di- $\alpha$ -naphthofluorens in Aceton methylalkoholisches Kali hinzufügt, der Kohlenwasserstoff mit intensiver Gelbfärbung in Lösung, wobei die Flüssigkeit Luft-Sauerstoff begierig absorbiert und nach kurzer Zeit reines Di- $\alpha$ -naphthofluorenon abscheidet<sup>6)</sup>. Da nun beim Verdünnen der gelben Lösung mit Wasser unter Luft-Abschluß der ursprüngliche Kohlenwasserstoff sich bildete, so konnte man vermuten, daß in dieser Lösung folgendes Gleichgewicht zwischen Di- $\alpha$ -naphthofluoren und Alkali:

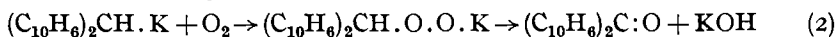
<sup>4)</sup> *H.* 47, 758 [1915].

<sup>5)</sup> *Ber. d. II. Mendelejeffschen Kongresses*, Heft 8, S. 72 [1911].

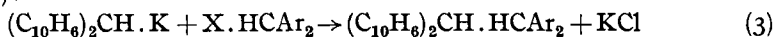
<sup>6)</sup> Das Keton wird dabei mit so guter Ausbeute und so rein (Schmp. 270°) erhalten, daß man diese Bildungsweise mit Vorteil als Darstellungsmethode verwerten kann; denn bekanntlich läßt sich Di- $\alpha$ -naphthofluoren bei der Oxydation mit Chromsäure nur in ein viel niedriger, nämlich bei 255°, schmelzendes Produkt überführen (vergl. Schmidlin und Huber, *B.* 43, 2824 [1910]).



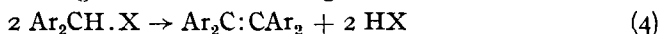
sich einstellt, und daß die gelbe Farbe der Lösung mit der Bildung von Di- $\alpha$ -naphthofluoren-kalium zusammenhängt. Unter dieser Voraussetzung konnte man die Kohlenwasserstoff-Rückbildung durch Hydrolyse und die merkwürdige, glatte Keton-Bildung durch Autoxydation der Kalium-Verbindung, z. B. nach dem Schema:



zwanglos erklären. Waren nun in der Lösung gleichzeitig Halogenide, z. B. die der sekundären Fluorenole, anwesend, so konnte man eine Kondensation der letzteren mit Di- $\alpha$ -naphthofluoren-kalium im Sinne der Gleichung<sup>7)</sup>:



d. h. die Bildung der Naphtho-Derivate des Bifluorenyls, erwarten. Dabei mußte man aber auch in Betracht ziehen, daß, wie bereits von Thiele und mir<sup>8)</sup> aufgefunden worden ist, die sekundären Mesohaloid-fluorene selbst in Aceton-Lösung mit methylalkoholischem Kali unter Halogenwasserstoff-Abspaltung nach der Gleichung:



reagieren, so daß bei der Einwirkung von Kali auf ein Gemisch der Halogenide mit Di- $\alpha$ -naphthofluoren auch gefärbte Kohlenwasserstoffe, als Nebenprodukte der Reaktion 3, auftreten konnten. Die Erfahrung lehrte jedoch, daß dabei nicht die gefärbten Kohlenwasserstoffe vom Di-biphenylen-äthen-Typus, sondern, manchmal fast ausschließlich, die farblosen  $\alpha$ -Naphtho-Derivate des Bifluorenyls außerordentlich rasch, nämlich in wenigen Sekunden, sich bilden. So erhält man in Gegenwart von Di- $\alpha$ -naphthofluoren und Kaliummethylat aus Fluorenylchlorid das unsymmetrisch gebaute Fluorenyl-di- $\alpha$ -naphthofluoren (IV), aus Chryso- oder Mono- $\alpha$ -naphthofluorenylchlorid das unsymmetrische Chrysofluorenyl-di- $\alpha$ -naphthofluoren (V) und endlich aus Di- $\alpha$ -naphthofluorenylbromid das Bis-di- $\alpha$ -naphthofluorenyl oder Di-bi- $\alpha$ -naphthylen-äthan (VI). Läßt man dagegen methylalkoholisches Kali auf die Halogenide der Fluorenole in Gegenwart von Fluoren oder Chrysofluoren einwirken, so wird keine Spur von Kondensations-Produkten der letzteren Körper mit den Halogeniden gebildet, was offenbar dadurch sich erklärt, daß die Methylene-Wasserstoffatome der beiden genannten Kohlenwasserstoffe weniger beweglich<sup>9)</sup> als im Di- $\alpha$ -naphthofluoren sind. Da nun dieselben Kohlenwasserstoffe in Aceton-Lösung in Gegenwart von Kaliummethylat weder Färbung, noch Autoxydation der Lösung hervorrufen, so liegt es nahe anzunehmen, daß die Kondensation der Fluoren-Kohlenwasserstoffe mit den sekundären Haloid-fluorenen nur dann stattfindet, wenn die ersteren in Gegenwart von methylalkoholischem Kali zur Bildung gefärbter intermediärer Kalium-Verbindungen befähigt sind.

Was die Synthese der Mesohaloid-fluorene anbetrifft, so wurde gefunden, daß, während die Chloride bzw. Bromide durch Einwirkung von Halogen-

<sup>7)</sup>  $\text{Ar}_2$  bedeutet  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ ;  $\cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6$  oder  $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2$ .

<sup>8)</sup> l. c., S. 271 und 277.

<sup>9)</sup> Fluoren reagiert bekanntlich mit Benzylchlorid und Kali oder mit Kali allein erst bei etwa 270—280° (vergl. Weißgerber, B. 34, 1659 [1901], sowie Thiele und Henle, A. 347, 290 [1906]).

wasserstoff auf die in heißem Eisessig gelösten Fluorenone leicht erhältlich sind, die Jodide bei gleicher Behandlung sehr glatt zu Kohlenwasserstoffen der Fluoren-Reihe reduziert werden<sup>10a)</sup>. Dagegen lassen sich letztere ziemlich leicht durch Umsetzung der Mesobrom-fluorene mit Natriumjodid in Aceton-Lösung darstellen. Da aber diese Umsetzung in kochendem Aceton von einer Dissoziation der Jodide in Jod und Radikal, also von einer Bildung der symmetrischen Kohlenwasserstoffe der Bifluorenyl-Reihe<sup>10b)</sup>, begleitet ist, so muß die Darstellung der Jodide in der Kälte und unter Vermeidung eines NaJ-Überschusses vorgenommen werden.

Die Jodide der sekundären Fluorenone erwiesen sich als leicht zersetzliche Körper, die sich von den Chloriden bzw. Bromiden dadurch unterscheiden, daß sie beim Erhitzen (ohne Lösungsmittel oder in kochendem Brom-benzol) nicht Halogenwasserstoff, sondern Halogen abspalten. Während andererseits sich die Chloride bzw. Bromide der untersuchten Fluorenone in warmer konz. Schwefelsäure mit grüner bzw. blauer Farbe lösen, weisen die Lösungen der Jodide in Schwefelsäure — vermutlich infolge von Jod-Ausscheidung — etwas modifizierte Halochromie-Farben auf. Besonders bemerkenswert ist aber die eigene gelbe Farbe der festen Mesohaloid-fluorene; denn es sind, wie aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich, nicht nur die Halogenide des Di- $\alpha$ -naphthofluorenyls gefärbt — was nicht auffallend wäre, da auch die Halogenide des  $\alpha$ -Naphthyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenyls gelb sind<sup>11)</sup> —, sondern auch die Halogenide des Chrysofluorenyls und sogar des Fluorenyls, wobei den Dinaphtho-Derivaten eine tiefere gelbe Farbe als den Mono- $\alpha$ -naphtho-Derivaten und den letzteren wiederum eine tiefere Farbe als den einfachen  $\alpha$ -Haloid-fluorenen zukommt.

	Chlorid	Bromid	Jodid
Fluorenyl-	farblos	gelblich	schwach gelb
Mono- $\alpha$ -naphtho-	grünlichgelb	schwach gelb	gelb
Di- $\alpha$ -naphtho-	citronengelb	leuchtend gelb	orange gelb

Andererseits sind die Jodide stets tiefer als die Bromide und letztere wiederum tiefer als die Chloride gefärbt. Es ergibt sich also, daß nicht nur die tertiären, sondern auch die sekundären Mesohalogenide der Fluoren-Reihe eine ausgesprochen gelbe Farbe aufweisen, wobei letztere ihrerseits von der Zusammensetzung des Radikals, sowie von der Natur des Halogens abhängig ist. Was nun die Frage nach dem Ursprung dieser Farbe und dem Zusammenhang derselben mit Halochromie anbetrifft, so kann sie nur nach einer eingehenderen optischen Studie der beiden Erscheinungen<sup>12)</sup> beantwortet werden. Aber man kann schon jetzt mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, daß die Farbe der Mesohaloid-fluorene nicht auf Halochromie beruht, denn in diesem Falle müßten die Halogenide blau bzw. grün gefärbt sein.

<sup>10a)</sup> vergl. Tschitschibabin, B. 44, 441 [1911].

<sup>10b)</sup> vergl. Thiele und Wanscheidt, l. c., S. 277.

<sup>11)</sup> Schmidlin und Massini, B. 42, 2396 [1909]; Tschitschibabin, H. 43, 1022 [1911].

<sup>12)</sup> Ich beabsichtige, darüber später im Zusammenhange mit einer Untersuchung über die Halochromie der Triaryl-carbinole zu berichten.

**Beschreibung der Versuche.**

Darstellung von Di- $\alpha$ -naphthofluorenon durch Autoxydation.

Zu einer kochenden Suspension von 2 g feingepulvertem Di- $\alpha$ -naphthofluoren<sup>13)</sup> in 200 ccm Aceton gibt man 4-fachnormales methylalkoholisches Kali oder besser eine aus 0.8 g Kaliummetall und 5 ccm Methylalkohol dargestellte K-Methylat-Lösung hinzu, wobei eine intensive Gelbfärbung auftritt und der Kohlenwasserstoff in Lösung geht. Gießt man diese Lösung in eine breite Krystallisierschale, so scheiden sich beim Erkalten und daran anschließenden Verdampfen des Acetons auf  $\frac{1}{5}$  seines ursprünglichen Volumens braunrote Schuppen des Ketons ab, die nach dem Kochen mit Alkohol und dem Trocknen auf Ton den Schmp. 270° aufweisen. Umkrystallisieren der Substanz aus Xylol erhöht den Schmelzpunkt nur bis auf 272° (korr.). Ausbeute 85—90% der Theorie<sup>14)</sup>.

0.1838 g Sbst.: 0.6044 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 89.97, H 4.32. Gef. C 89.70, H 4.51.

Reines Di- $\alpha$ -naphthofluorenon ist in niedrig siedenden Lösungsmitteln fast unlöslich. Es löst sich jedoch ziemlich leicht in siedendem Xylol bzw. Nitro-benzol, die es in der Kälte fast quantitativ wieder ausscheiden. Auch von kalter konz. Schwefelsäure wird das Keton aufgenommen, wobei eine dunkel violettrote Lösung entsteht. Das Keton läßt sich, wie schon Tschitschibabin und Magidson<sup>15)</sup> gezeigt haben, durch 3-stdg. Kochen seiner ammoniakalisch-alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in das betreffende Carbinol<sup>16)</sup> überführen. Viel leichter aber erfolgt die

Reduktion des Di- $\alpha$ -naphthofluorenons in essigsaurer Lösung.

Zu diesem Zwecke gibt man zu einer siedenden Suspension von 2 g feingepulvertem Di- $\alpha$ -naphthofluorenon in 250 ccm Eisessig etwa 2 g Zinkstaub in kleinen Portionen bis zum völligen Verschwinden der roten Krystalle hinzu, was nur wenige Minuten erfordert, und gießt die klare, heiße Lösung dann vom Zink ab. Nach Wasser-Zusatz werden aus der erkalteten Lösung etwa 1.9 g fast reines Di- $\alpha$ -naphthofluorenol ausgeschieden, welches aus siedendem Xylol umkrystallisiert werden kann.

0.1634 g Sbst.: 0.5340 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 89.33, H 5.00. Gef. C 89.15, H 5.18.

Das Carbinol stellt weiße Krystalle dar, schmilzt bei Luft-Abschluß je nach der Art des Erhitzens zwischen 260° und 270° unter Gelbfärbung<sup>17)</sup> und weist im übrigen die schon bekannten Eigenschaften auf. Durch Chlorwasserstoff in heißem Eisessig läßt es sich ziemlich leicht in das von Magid-

<sup>13)</sup> Nach der Vorschrift von Schmidlin und Massini, B. **42**, 2377 [1909], dargestellt.

<sup>14)</sup> Auch nach der Vorschrift von Schmidlin und Huber, B. **43**, 2824 [1910], läßt sich ein bei 270° schmelzendes Produkt, allerdings erst nach zahlreichen Krystallisationen des Rohmaterials, isolieren. Die Ausbeute aber ist hierbei sehr gering.

<sup>15)</sup> *H.* **46**, 1395 [1914].

<sup>16)</sup> Die genannten Autoren geben für das Carbinol den Schmp. 246.5° an.

<sup>17)</sup> Da die Fluorenole gewöhnlich höher als die Fluorenone schmelzen, so müßte der wahre Schmelzpunkt höher als bei 270° liegen. Er läßt sich aber nicht bestimmen, da schon bei kurzem Erwärmen auf 260° eine Zersetzung des Carbinols auftritt.

son<sup>18)</sup> beschriebene, citronengelbe Di- $\alpha$ -naphtho-fluorenylchlorid überführen. Auch die Darstellung von

#### Di- $\alpha$ -naphthofluorenylbromid

gelingt leicht, wenn man zu einer heißen Lösung von 2 g Carbinol in 100 ccm Eisessig 10 ccm HBr-Eisessig hinzufügt und die ausgeschiedenen Nadeln (2.37 g) aus Benzol umkrystallisiert.

0.1730 g Sbst.: 0.0940 g AgBr. —  $C_{21}H_{13}Br$ . Ber. Br 23.17. Gef. Br 23.13.

Leuchtend gelbe Nadeln, die bei 234<sup>0</sup> unt. Zers. schmelzen und sich in warmer konz.  $H_2SO_4$  mit vorübergehender grüner Färbung lösen.

#### Di- $\alpha$ -naphthofluorenyljodid

scheidet sich beim Hinzufügen einer Aceton-Lösung von 0.1 g Natriumjodid zu einer kalten Lösung von 0.2 g Di- $\alpha$ -naphthofluorenylbromid in 40 ccm Aceton in Gestalt dunkelgelber Nadeln ab. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach partiellem Verdampfen des Acetons in der Kälte abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert. Feine, orangegelbe Nadeln, die sich bei etwa 160<sup>0</sup> unter Jod-Ausscheidung zersetzen und sich in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe, die rasch in violett übergeht, lösen.

Zur Synthese der

#### Chrysofluoren-Derivate

wurde vom Chrysen ausgegangen, wobei letzteres, nach Oxydation zum Chinon, in Chrysofluorenon<sup>19)</sup> und dann durch Reduktion in alkalisch-alkoholischer Lösung<sup>20)</sup> in das von Bamberger und Kransfeld<sup>21)</sup> beschriebene Chrysofluorenol übergeführt wurde. Die noch nicht bekannten Halogenide des Chrysofluorens, nämlich das Chlorid und das Bromid, ließen sich leicht aus dem Carbinol durch Behandlung seiner heißen Eisessig-Lösung mit Chlor- bzw. Bromwasserstoff darstellen.

#### Chrysofluorenylchlorid

stellt seidenglänzende, schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln dar, die bei 146<sup>0</sup> unter HCl-Entwicklung und Rotfärbung schmelzen und sich in warmer konz.  $H_2SO_4$  mit intensiver blauer, und nicht mit violetter Farbe wie Chrysofluorenol, lösen.

0.2140 g Sbst.: 0.1220 g AgCl. —  $C_{17}H_{11}Cl$ . Ber. Cl 14.16. Gef. Cl 14.10.

#### Chrysofluorenylbromid

ist in festem Zustande etwas tiefer gelb als das Chlorid, wenn auch schwach, gefärbt, schmilzt bei 142<sup>0</sup> unter Rotfärbung und verhält sich gegen konz.  $H_2SO_4$  ähnlich dem Chlorid.

0.1967 g Sbst.: 0.1248 g AgBr. —  $C_{17}H_{11}Br$ . Ber. Br 27.09. Gef. Br 27.01.

#### Chrysofluorenyljodid.

0.265 g Chrysofluorenylbromid wurden in 5 ccm Aceton nach Zusatz von 1 ccm einer 15-proz. Aceton-Lösung von Natriumjodid etwa 10 Min. in der Kälte stehengelassen, wobei sich die fast theoretische Menge

<sup>18)</sup> B. 58, 435 [1925]. <sup>19)</sup> B. 23, 2433 [1890].

<sup>20)</sup> vergl. Thiele und Wanscheidt, l. c., S. 274. <sup>21)</sup> B. 18, 1931 [1885].

von NaBr ausschied. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung in der Kälte verdampft und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Das Jodid bildet feine gelbe Nadeln, die tiefer als das Bromid gefärbt sind, sich bei etwa 103° plötzlich unter Jod-Ausscheidung zersetzen und sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit violetter Farbe lösen.

0.1503 g Sbst.: 0.1024 g AgJ. — C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>J. Ber. J 37.11. Gef. J 36.80.

Zur Darstellung des

### Chrysofluorens

wurden nicht die alten Methoden (z. B. die Umsetzung des Ketons mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck bzw. mit Natrium in Alkohol<sup>22)</sup>), sondern das Verfahren von Tschitschibabin<sup>10)</sup> angewandt: Zu einer siedenden Lösung von Chrysofluorenol in Eisessig wurde konz. Jodwasserstoffsäure im Überschuß hinzugefügt und die Lösung nach 3 Min. langem Kochen in eine wäßrige Bisulfit-Lösung eingegossen. Der fast weiße Niederschlag stellt nach einmaliger Krystallisation reines Chrysofluoren dar, wobei die Ausbeute fast quantitativ ist.

Auch Fluoren und Di- $\alpha$ -naphthofluoren lassen sich leicht auf diese Weise aus den betreffenden Carbinolen darstellen.

Was die Mesohaloid-fluorene anbetrifft, so wurden

### 9-Chlor- und 9-Brom-fluoren

analog den oben erwähnten Chloriden und Bromiden dargestellt. Sie wiesen die von Staudinger<sup>23)</sup> beschriebenen Eigenschaften auf, wobei aber betont werden muß, daß während Fluorenylchlorid vollkommen weiß ist, das Fluorenylbromid auch in reinem Zustande am Tageslicht nicht weiß, sondern etwas gelblich aussieht. Zur Darstellung des noch unbekanntem

### 9-Jod-fluorens.

wurde folgendermaßen verfahren: Eine kalte Lösung von 2 g 9-Bromfluoren in 20 ccm Aceton wurde nach Zusatz von 12 ccm einer 15-proz. Aceton-Lösung von Natriumjodid etwa 1/2 Stde. stehen gelassen, dann rasch bis zum Sieden erhitzt, vom abgeschiedenen NaBr abfiltriert und in der Kälte verdampft. Die ausgeschiedenen, durch Jod etwas gefärbten Krystalle wurden mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert. Feine, gelbliche Nadeln, die bei etwa 98° sich plötzlich unter Jod-Ausscheidung zersetzen, sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen und von warmer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit intensiv blauer, und nicht mit grüner Farbe wie das Chlorid bzw. Bromid, aufgenommen werden.

0.1515 g Sbst.: 0.1215 g AgJ. — C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>J. Ber. J 43.46. Gef. J 43.32.

### $\alpha$ -Naphtho-Derivate des Bifluorenyls.

#### 1. Bis-chrysofluorenyl (III).

1 g Chrysofluorenylbromid und 1 g Natriumjodid wurden 2 Stdn. in 30 ccm Aceton gekocht, wobei sich viel NaBr ausschied und die Flüssigkeit sich dunkelbraun färbte. Nach dem Versetzen der letzteren mit einer wäßrigen Bisulfit-Lösung fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Farblose Krystalle, die bei 221° (korr.) unter Rotfärbung schmelzen, durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht gefärbt

<sup>22)</sup> Graebe, A. 385, 132 [1904]. <sup>23)</sup> B. 39, 3060 [1906].

werden und beim Erhitzen mit Bleioxyd eine Schmelze liefern, aus welcher Benzol eine fuchsinrote Substanz extrahiert. Hieraus ist ersichtlich, daß die von Graebe<sup>24)</sup> aus der Schmelze von Chrysofluoren mit PbO isolierte farblose Substanz vom Schmp. 257<sup>0</sup> kein Bis-chrysofluorenyl, wie Graebe vermutet, darstellte, denn sie gab mit PbO keine rotgefärbten Produkte.

0.1562 g Sbst.: 0.5425 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 94.84, H 5.16. Gef. C 94.72, H 5.26.

### 2. Bis-di- $\alpha$ -naphthofluorenyl (VI)

kann durch 1-stdg. Kochen von 1 g Di- $\alpha$ -naphthofluorenylbromid in 50 ccm Benzol mit Kupferbronze (Naturkupfer C) leicht dargestellt werden, wobei sich der Kohlenwasserstoff als krystallinischer Niederschlag ausscheidet und durch Extrahieren mit kochendem Xylol vom Kupfer getrennt werden kann. Noch leichter führt die Kondensation des Bromids mit Di- $\alpha$ -naphthofluoren zum Ziele. Mischt man z. B. eine aus 0.25 g Kaliummetall und 2 ccm Methylalkohol bereitete Methylat-Lösung mit einer kochenden Lösung von 0.56 g Di- $\alpha$ -naphthofluoren und 0.84 g Di- $\alpha$ -naphthofluorenylbromid in 200 ccm Aceton, so findet augenblicklich Braunfärbung und KBr-Ausscheidung statt. Kocht man nun die Lösung noch 10 Min. und verdünnt sie dann mit angesäuertem Wasser, so wird beinahe reines Bis-di- $\alpha$ -naphthofluorenyl in fast theoretischer Menge (nämlich 1.05 g, entspr. 95% der Theorie) ausgeschieden.

Der nach den beiden Methoden dargestellte und aus Xylol bzw. Dichlorbenzol (techn.) umkrystallisierte Kohlenwasserstoff besitzt den Schmp. 353<sup>0</sup> bis 355<sup>0</sup> (schnelles Erhitzen in einer zugeschmolzenen Capillare, Anschütz-Thermometer<sup>25)</sup>), ist in niedrig siedenden Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich jedoch ziemlich leicht in siedendem Dichlorbenzol. Beim Erwärmen mit Bleioxyd und anderen Dehydrierungs-Mitteln geht er außerordentlich leicht in den grünen Kohlenwasserstoff Di-bi- $\alpha$ -naphthylen-äthen über.

0.1063 g Sbst.: 0.3701 g CO<sub>2</sub>, 0.0485 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 95.06, H 4.94. Gef. C 94.96, H 5.10.

### 3. Fluorenyl-di- $\alpha$ -naphthofluoren (IV).

Zu einer siedenden Suspension von 2 g Di- $\alpha$ -naphthofluoren in 200 ccm Aceton wurde eine aus 0.8 g Kaliummetall und 5 ccm Methylalkohol bereitete Methylat-Lösung hinzugefügt, wobei der Kohlenwasserstoff in Lösung ging und die Flüssigkeit sich orangerot färbte. Dann wurde bei ununterbrochenem Kochen eine Aceton-Lösung von 1.5 g 9-Chlorfluoren hinzugefügt und die Flüssigkeit nach 10 Min. langem Sieden mit verd. Salzsäure versetzt, wobei 2.9 g des hellbraun gefärbten, neuen Kohlenwasserstoffs ausfielen. Nach Umkrystallisieren aus Benzol wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 270<sup>0</sup> (korr.) schmolzen und beim Erwärmen mit Bleioxyd eine violettrote Substanz lieferten.

<sup>24)</sup> A. 335, 136 [1904].

<sup>25)</sup> Magidson, B. 58, 437, 440, 442 [1925], fand für den nach verschiedenen Methoden und unter anderem auch aus dem Bromid und Kupfer dargestellten Kohlenwasserstoff die Schmp. 338—343<sup>0</sup>, 335—341<sup>0</sup> und 330—334<sup>0</sup>. Trotzdem gibt er selbst an, daß bei der Einwirkung von Di- $\alpha$ -naphthofluorenylmagnesiumbromid auf Xanthon sich ein Bis-dinaphthofluorenyl-Präparat vom Schmp. 348—350<sup>0</sup> bildet.



0.1460 g Sbst.: 0.5060 g CO<sub>2</sub>, 0.0693 g H<sub>2</sub>O. — 0.360 g Sbst. in 18.5 g Benzol: Δ = 0.12° (ebullioskopisch).

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 94.84, H 5.16, Mol.-Gew. 430. Gef. C 94.52, H 5.31, Mol.-Gew. 435.

#### 4. Chrysofluorenyl-di-α-naphthofluoren (V)

ließ sich aus Di-α-naphthofluoren und Chrysofluorenylbromid nicht darstellen. Dagegen waren die Ergebnisse beim Chlorid viel besser: Zu einer siedenden Lösung von 0.5 g Chrysofluorenylchlorid und 0.54 g Di-α-naphthofluoren in 40 ccm Aceton wurde eine Lösung von 0.2 g Kalium in 1 ccm Methylalkohol hinzugefügt, was eine braunviolette Färbung hervorrief. Diese Lösung wurde stark mit angesäuertem Wasser versetzt und der dunkle Niederschlag 5-mal mit Alkohol und 3-mal mit Eisessig extrahiert, wobei die dunkle Farbe in eine hellviolette überging. Nach 2-maliger Krystallisation der Substanz aus Toluol wurden schließlich gut ausgebildete, farblose Krystalle erhalten, die bei 267° (korr.) schmolzen und beim Erhitzen mit PbO und anderen Dehydrierungs-Mitteln einen violettblauen Körper lieferten. Aus Mangel an Substanz wurde eine Analyse nicht ausgeführt. Die Ergebnisse der Dehydrierungs-Versuche und der hohe Schmelzpunkt der Substanz beweisen jedoch, daß in dieser das Tri-α-naphtho-Derivat des Bifluorenyls vorliegt.

Was endlich das Mono-α-naphtho-Derivat des Bifluorenyls, d. h. das Fluorenyl-chrysofluoren (II), anbelangt, so ließ es sich aus 9-Chlorfluoren und Chrysofluoren unter verschiedenen Bedingungen in Gegenwart von methylalkoholischem Kali nicht darstellen, denn hierbei bildeten sich lediglich schmierige, nicht krystallisierbare und niedrig schmelzende, rote Produkte.

### 331. Hans Heinrich Schlubach und Helmut Fürgau: Über die Reaktionsfähigkeit der vierten Hydroxylgruppe der Glucose.

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

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Von den fünf verschiedenartigen Hydroxylgruppen der Glucose ist hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit nur die erste eingehend untersucht, die Eigenschaften der dritten<sup>1)</sup> und sechsten<sup>2)</sup> haben wir neuerdings ein wenig näher kennen gelernt.

Ganz unbekannt ist uns dagegen das Verhalten der vierten<sup>3)</sup> Hydroxylgruppe geblieben, obwohl diese es ist, welche nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse nicht nur im Milchzucker, in Cellobiose und Cellulose, Stärke und Glykogen, sondern nach den neuesten Ergebnissen auch in der Maltose<sup>4)</sup>, also in der überwiegenden Mehrzahl der Polysaccharide, die Verknüpfung der Hexose-Reste miteinander vermittelt.

Es liegt nahe, den Grund für die Bevorzugung, welche die Natur gerade dieser Hydroxylgruppe gegenüber zeigt, in einer besonders ausgezeichneten Reaktionsfähigkeit eben dieser Gruppe zu suchen. Um diese Annahme

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, B. **56**, 1243 [1923].

<sup>2)</sup> E. Fischer und K. Zach, B. **45**, 456 [1912]; B. Helferich, A. **447**, 27 [1926].

<sup>3)</sup> Neue Benennung vergl. W. N. Haworth, W. Charlton und St. Peat, Soc. **129**, 89 [1926].

<sup>4)</sup> J. C. Irvine und J. M. A. Black, Soc. **129**, 862 [1926]; C. J. A. Cooper, W. N. Haworth und St. Peat, Soc. **129**, 870 [1926].