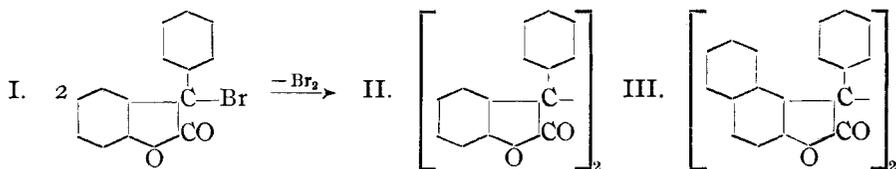


326. A. Löwenbein und Hans Schmidt:
Radikal-Dissoziation von arylierten Bernsteinsäure-Derivaten, III.¹⁾:
Über 2.2'-Dioxy-tetraaryl-bernsteinsäure-dilactone²⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
 (Eingegangen am 18. Juli 1927.)

Wie der eine von uns feststellen konnte³⁾, entstehen durch Einwirkung von Jod auf die Alkali-Enolate der 2-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactone die 2.2'-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilactone (II), welche, an sich farblos, beim Erhitzen in Lösung auf etwa 100° in tiefgefärbte Radikale zerfallen. In vorliegender Abhandlung möchten wir zunächst über eine weitere Darstellungsmethode von Dilactonen berichten, und zwar über die Möglichkeit einer glatten Halogen-Entziehung aus den 2-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lactonen (I).



Auf diesem Wege gelang uns auch die Darstellung des 2.2'-Dioxy-di- α -naphthyl-diphenyl-bernsteinsäure-dilactons (III), welches nach der früheren Arbeitsweise nur schwer zu erhalten war.

Die Darstellung der genannten Brom-essigsäure-lactone (kurz: „Brom-lactone“) gelingt leicht durch die Einwirkung von Brom auf die benzolische Lösung der einfachen Lactone⁴⁾. Außer den bisher bekannten, wurden von uns das 5-Methyl-4'-methoxy-2-oxy-diphenyl-, wie auch das 4'-Methoxy-2-oxy- α -naphthyl-phenyl-brom-essigsäure-lacton (VI) neu dargestellt. Das Brom-Atom ist in diesen Verbindungen, wie bereits von den früheren Autoren festgestellt wurde, beweglich und kann somit leicht ausgetauscht werden. Die Beweglichkeit dieses Halogen-Atoms äußert sich auch bei der Einwirkung verschiedener Metalle. Von den von uns erprobten Metallen wirken gut: reduziertes Silber, Zinkstaub, Quecksilber, ferner auch Magnesium; am besten bewährte sich jedoch die von Schlenk zur Darstellung von Hexaaryl-äthanen empfohlene Kupferbronze. In der Phenylreihe wurde beim Schütteln der Brom-lacton-Lösungen mit dem letztgenannten Metall das Halogen bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam abgespalten; zur Vervollständigung der Reaktion war ein längeres Kochen der Lösungen erforderlich. Bei den Brom-lactonen der Naphthylreihe ging die Reaktion besonders leicht vor sich, und zwar, unter Entwicklung einer erheblichen Eigenwärme, ohne äußere Wärmezufuhr. Aus der filtrierten Lösung konnte das entsprechende Dilacton, nach Zusatz von Petroläther, krystallin, rein und in sehr guter Ausbeute isoliert werden.

¹⁾ II. Mittel.: B. 58, 2643 [1925].

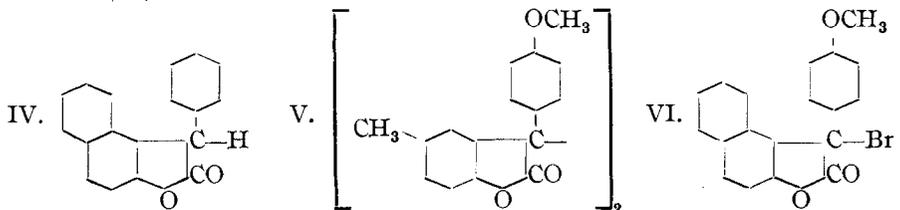
²⁾ Man vergl. die gleichlautende Dissertation von Hans Schmidt, Universität Berlin 1927.

³⁾ A. Löwenbein, B. 58, 601 [1925].

⁴⁾ A. Bistrzycki und J. Flatau, B. 30, 127, 130 [1897]; G. Cramer, B. 31, 2812, 2820 [1898]; H. Simonis, B. 31, 2823 [1898].

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient das Dilacton (III). Dieses Äthan-Derivat zeichnet sich durch eine verhältnismäßig starke Radikal-Dissoziation aus, die in manchen Lösungsmitteln bereits bei Zimmer-Temperatur gut zu beobachten ist. So ist z. B. die völlige Entfärbung einer benzolischen Lösung erst bei etwa -10^0 wahrzunehmen. Die zugehörigen Radikale sind tiefgrün gefärbt, entsprechend der farbvertiefenden Wirkung des Naphthyl-Restes, im Vergleich zur blauen Farbe des einfachen Phenyl-derivats (II). Ähnlich, wie in der Hexaaryl-äthan-Reihe, kommt hier die dissoziations-fördernde Wirkung des Naphthylrestes klar zum Ausdruck. Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben, daß verd. Lösungen in siedendem Toluol und noch mehr in siedendem Äthylenbromid fast nur das monomere Radikal enthalten.

Die chemischen Eigenschaften dieses „Lacto-methyl“-Radikals sind denen der bereits früher⁵⁾ beschriebenen analogen Radikale ähnlich. In seiner Natur steht dieses allerdings den einfachen Triaryl-methylen insofern näher, als es eine etwas größere Affinität gegenüber Sauerstoff und auch Halogen aufweist, als die einfachen Phenylverbindungen. Beim Einleiten von Sauerstoff in die Lösungen wird das Radikal schnell entfärbt, unter Bildung des gut krystallisierenden Radikalperoxyds. Ferner addiert die Lösung Brom unter Rückbildung des Brom-lactons; Jod-Lösung bleibt hingegen ohne Wirkung. Die amphotere Natur des Radikals äußert sich in seiner Verwandtschaft zum Wasserstoff: durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin wird eine glatte Reduktion zum 2-Oxy- α -naphthyl-phenyl-essigsäure-lacton (IV) erzielt.



Das dimere Dilacton ist im Gegensatz zu den früher beschriebenen grünlich-gelb gefärbt; diese Eigenfarbe der Krystalle muß durch die stark gelockerte Äthan-Bindung verursacht sein. Eine bemerkenswerte Beobachtung konnte bei der Einwirkung von konz. wäßriger Salzsäure auf die siedend heiße Lösung des Dilactons in Essigsäure-anhydrid gemacht werden. Aus der ursprünglich tiefgrün gefärbten, offenbar völlig dissoziierten Lösung schieden sich bei dieser Gelegenheit intensiv grün gefärbte, gut entwickelte Krystalle des Dilactons aus. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann nur durch den Umstand gegeben werden, daß die Krystallisation aus der heißen, verdünnt-essigsäuren Lösung weit oberhalb der Assoziations-Temperatur erzwungen wurde. Man hätte hier die Wahl anzunehmen, daß entweder einzelne Radikale in der dimeren Verbindung an schadhafte Stellen des Krystallgitters eingeschlossen wurden; oder aber, daß die Radikale mit einer gewissen Regelmäßigkeit im Gitter des Dilactons eingelagert sind und mit diesem eine feste Lösung bilden. Da die tiefgrünen Krystalle einen um etwa 40^0 höheren Schmelzpunkt haben als das gewöhnliche, bei Zimmer-Temperatur langsam auskrystallisierte Dilacton, sind wir geneigt, die zweite Erklärung als die richtige zu betrachten. Die grünen Krystalle

⁵⁾ A. Löwenbein, a. a. O.

dürften als ein festes Solvat (Molekülverbindung) des Radikals mit dem Dilacton anzusehen sein, und durch die stark ungesättigte Natur des Radikals ergibt sich eine erhöhte Krystallgitter-Energie, welche den höheren Schmelzpunkt verursacht. Wurden die grünen Krystalle in Benzol gelöst und auf Zusatz von Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen, so wurden die ursprünglichen gelben Krystalle des Dilactons erhalten. Diese Beobachtung läßt den Gedanken aufkommen, daß in allen Fällen, so oft eine Radikal-Lösung oberhalb der Assoziations-Temperatur zur Krystallisation gebracht wird — also auch bei der Krystallisation von Hexaaryl-äthanen, die bei Zimmer-Temperatur völlig oder zum Teil in Radikale zerfallen sind —, die Möglichkeit vorhanden ist, daß derartige farbige Solvate zwischen Radikal und dimerem Äthan auskrystallisieren, und daß man in diesen Fällen zu Unrecht von Radikalen, die in festem Zustande völlig monomer sind, spricht.

Was die Halogen-Entziehung aus den Brom-lactonen anbelangt, so hat sich dieses Verfahren zur Darstellung der Dilactone nicht nur beim oben besprochenen Naphthylderivat, sondern auch bei allen übrigen, analog gebauten Verbindungen bestens bewährt. Diese Reaktion dient zugleich als eine weitere Stütze für die Konstitution der Dilactone als Bernsteinsäure-Derivate (C-C-Verknüpfung).

Nachstehend bringen wir die für das 2,2'-Dioxy-di- α -naphthyl-diphenyl-bernsteinsäure-dilacton (III), ferner für das bereits früher flüchtig beschriebene 2,2'-Dioxy-tetraphenyl- (II) und das 5,5'-Dimethyl-4'',4'''-dimethoxy-2,2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilacton (V) ermittelten Dissoziationskonstanten, und zwar in siedendem Toluol und in siedendem Äthylenbromid.

1. 2,2'-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilacton.

g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Verdünnung (Mol./Liter)	M _{gef.}	Dissoziations- Grad	Dissoziations- Konstante
a) in Toluol:				
0.0888	605.00	283	0.48	0.00071
0.2641	203.45	308	0.36	0.00097
0.3845	139.75	327	0.28	0.00077
0.5480	98.04	337	0.24	0.00077
0.8110	66.25	349	0.20	0.00074
1.0143	52.97	357	0.17	0.00067
1.2585	42.69	363	0.15	0.00064
1.8368	29.25	378	0.11	0.00043
2.6209	20.50	391	0.07	0.00025
				Mittelwert: 0.00066
b) in Äthylenbromid:				
0.0345	629.87	231	0.81	0.00548
0.0623	348.34	244	0.71	0.00499
0.1714	126.67	270	0.55	0.00531
0.2390	90.87	288	0.45	0.00405
0.4486	48.40	318	0.31	0.00288
0.5568	39.00	324	0.29	0.00304
0.9264	23.44	329	0.27	0.00426
				Mittelwert: 0.00429

M_{ber.} für das Dilacton 418. M_{ber.} für das Radikal 209.

2. 5.5'-Dimethyl-4'''.4'''-dimethoxy-2.2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilacton.

g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Verdünnung (Mol./Liter)	M _{gef.}	Dissoziations- Grad	Dissoziations- Konstante
a) in Toluol.				
0.0676	961.40	299	0.69	0.00162
0.1527	425.93	317	0.60	0.00206
0.2359	275.81	340	0.49	0.00195
0.3575	181.89	359	0.41	0.00155
0.5461	119.11	378	0.34	0.00148
0.7732	84.12	395	0.28	0.00131
1.5289	42.54	413	0.23	0.00154

Mittelwert: 0.00164

b) in Äthylenbromid:				
0.0266	989.67	265	0.91	0.00928
0.0695	378.05	281	0.80	0.00848
0.0754	348.69	289	0.75	0.00647
0.1129	232.86	304	0.66	0.00558
0.2043	128.68	321	0.58	0.00614
0.2742	95.86	331	0.53	0.00621
0.5035	52.21	363	0.39	0.00487

Mittelwert: 0.00672

M_{ber.} für das Dilacton 506. M_{ber.} für das Radikal 253.3. 2.2'-Dioxy-di- α -naphthyl-diphenyl-bernsteinsäure-dilacton.

g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Verdünnung (Mol./Liter)	M _{gef.}	Dissoziations- Grad	Dissoziations- Konstante
a) in Toluol:				
0.0797	835.28	264	0.96	0.02833
0.1196	556.85	278	0.86	0.00986
0.1923	346.23	289	0.79	0.00866
0.2521	264.12	298	0.74	0.00787
0.3318	200.67	301	0.72	0.00923
0.4643	143.39	308	0.68	0.01013
0.5202	128.01	323	0.60	0.00720
0.6228	106.91	330	0.57	0.00706
0.9696	68.67	336	0.54	0.00932
1.3035	51.08	343	0.51	0.01038

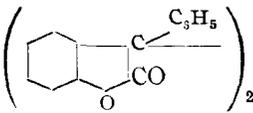
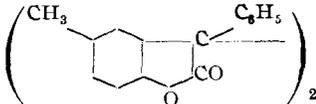
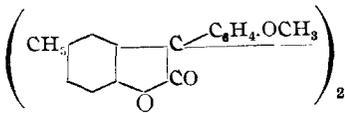
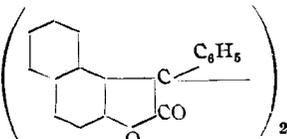
Mittelwert: 0.00880

b) in Äthylenbromid:				
0.0362	742.47	262	0.98	0.05591
0.0447	602.00	265	0.96	0.03365
0.0660	407.45	266	0.95	0.04435
0.0850	316.69	274	0.89	0.02271
0.1526	176.31	278	0.86	0.03090
0.1800	149.49	280	0.85	0.03222
0.3806	70.71	291	0.78	0.03912
0.4647	57.90	298	0.74	0.03538

Mittelwert: 0.03678

M_{ber.} für das Dilacton 518. M_{ber.} für das Radikal 259.

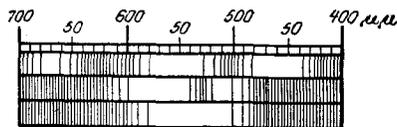
Zum Vergleich der hier gebrachten Dissoziationskonstanten mit dem entsprechenden Mittelwert für die Dissoziation des 5,5'-Dimethyl-2,2'-di-oxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilactons⁶⁾ möge folgende Tabelle dienen:

Dilacton	Dissoziations-Konstante	
	in Toluol	in Äthylenbromid
1. 	0.00066	0.00429
2. 	0.00109	—
3. 	0.00164	0.00672
4. 	0.00880	0.03678

Die Absorptionsspektren obiger Radikale wurden bei 120° in Äthylenbromid bei 15 mm Schichtdicke und der Konzentration 1:100 aufgenommen:

Farbe des Radikals von
Dilacton:

- 1 = tiefblau,
3 = tiefblau,
4 = tiefgrün.



Eine weitere Darstellungsweise für die besprochenen Dilactone ergibt die Einwirkung von Natriumjodid auf die Brom-lactone in Aceton-Lösung. Es entstehen dabei zunächst, namentlich bei tiefer Temperatur und starker Konzentration, intensiv grün gefärbte, prächtige, lange Nadeln der Jod-lactone, die aber nur mäßig beständig sind und schon bei Zimmer-Temperatur sich in Jod und Radikal dissoziieren. Die Radikale assoziieren sich zu den in Aceton schwer löslichen Dilactonen, welche auskrystallisieren und das Gleichgewicht schließlich völlig in dieser Richtung verschieben. Nähere Einzelheiten über diese Reaktion werden bald veröffentlicht werden.

Das Verhalten dissoziationsfähiger Äthane unter hohem Druck.

Beim Pastillen-Pressen der krystallisierten Dilactone zu Molekulargewichts-Bestimmungen beobachteten wir, daß die farblosen Körper der Phenylreihe eine violette oder bläuliche Färbung annehmen, die gelben der Naphthylreihe eine grünliche. Alsdann wurden Pulver der Dilacton-Krystalle

⁶⁾ A. Löwenbein, B. 58, 606 [1925].

zwischen Metallplatten in einer 30-Tonnen-Presse behandelt. Dilacton I zeigte bei etwa 3000 Atm./cm² Belastung nach 1/2 Min. eine graue Farbe, nach 20 Min. eine bläuliche; die höher molekularen Stoffe gaben eine stärkere Farbe, entsprechend der Radikalfarbe in den Lösungen. Die Verallgemeinerung dieser Erscheinungen wurde durch Prüfung der dimeren Verbindungen anderer Reihen gefunden: Tetraphenyl-bernsteinsäure-dinitrile⁷⁾ färbten sich gelb, Bis-2.3.4-triphenyl-chromenyle⁸⁾ smaragdgrün, entsprechend den rötlich-gelben bzw. tiefgrünen Radikalfarben in heißen Lösungsmitteln. Selbst die Umlagerung des farblosen 3-Phenyl-*spiro*-2.2'-di-[β -naphtho-5.6-pyrans-1.2]⁹⁾ in die chinoide violette Form wurde durch hohen Druck bewirkt. Beim Chromenyl-Radikal war eine allmähliche Braunfärbung der ursprünglich grünen Stellen durch Peroxyd-Bildung sichtbar; bei den Dilactonen ging die Farbe am nächsten Tage etwas zurück, nahm weiterhin jedoch nicht mehr sichtbar ab. Es wurde festgestellt, daß ein bereits gepreßter Substanzkuchen, nachdem im Verlauf von etwa 2 Wochen die Farbe deutlich zurückgegangen war, unter wiederholter Druckwirkung die Farberscheinungen wieder intensiv hervortreten ließ. Beim Auflösen älterer Präparate in kaltem Chloroform entstanden gelbe bis gelbbraune Lösungen, ähnlich wie von zersetzten Radikalen und Peroxyden.

Da diese Farberscheinungen in all den untersuchten Fällen in völliger Übereinstimmung mit der Farbe der entsprechenden freien Radikale stehen, kann jener Vorgang wohl allein auf eine Radikal-Dissoziation der Äthane zurückzuführen sein, welche hier unter dem Einfluß von hohen Drucken im festen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Unsere Annahme wird auch durch die allmähliche Autoxydation der smaragdgrünen Chromenyl-Radikale bestärkt. Obgleich man über den Grad dieses Radikal-Zerfalls in quantitativer Hinsicht nichts aussagen kann, so gibt diese sonderbare und theoretisch kaum erwartete Erscheinung doch zu interessanten Schlußfolgerungen Anlaß. Es muß vorweggenommen werden, daß eine merkliche Temperatur-Steigerung beim Pressen nicht zu beobachten war, da die Metallplatten, zwischen denen sich die Substanz befand, bei der Unterbrechung der Druckwirkung sich nicht über die Außen-Temperatur hinaus erwärmt hatten. Ebenso wenig war ein Sintern oder gar ein Schmelzen der Substanz festzustellen. Dazu kommt, daß die untersuchten Körper im trocknen Zustande beim Erhitzen erst bei etwa 150–200⁰ schmelzen, und daß erst bei dieser Temperatur eine Radikal-Dissoziation in der Schmelze wahrzunehmen ist.

Es ist bekannt, daß chemische Vorgänge, welche im gasförmigen oder flüssigen Zustande unter Volumen-Verminderung verlaufen, durch Druck begünstigt werden. Wie sich feste organische Substanzen unter Druck in chemischer Hinsicht verhalten, darüber ist kaum etwas bekannt. Betrachtet man nun ein Molekül eines dissoziationsfähigen Äthans, ohne seine Zugehörigkeit zum Krystallgitter-Verband zu berücksichtigen, so wäre nicht zu begreifen, daß die Dissoziation zu zwei Methyl-Radikalen unter Volumen-Verminderung erfolgen sollte. Der Begriff einer Radikal-Spaltung ist eng verknüpft mit der Annahme, daß die Bindung zwischen den beiden

⁷⁾ Löwenbein und R. Fürst Gagarin, B. **58**, 606, 2643 [1925].

⁸⁾ Löwenbein und B. Rosenbaum, A. **448**, 224 [1926].

⁹⁾ Löwenbein und W. Katz, B. **59**, 1377 [1926].

zentralen Kohlenstoffatomen sich abschwächt; dieser Vorgang wird aber nur durch eine „Dehnung“ dieser Valenz verständlich gemacht, um so mehr, als man annimmt, daß bei gleichbleibender Affinität die Bindungsstärke zweier Reste umgekehrt proportional dem Quadrat ihres Abstandes ist. Andererseits wäre es ein Widerspruch, diesen Vorgang als eine Volumenvergrößerung aufzufassen und ihn durch Druck hervorrufen zu können. Um nun eine Erklärung für obige, unter eigenartigen Umständen einsetzende Radikal-Dissoziation geben zu können, möchten wir die Annahme machen, daß das Auftreten von freien Radikalen durch ein Zusammenwirken mehrerer Moleküle des dissoziationsfähigen Äthans erfolgt. Man könnte sich vorstellen, daß unter dem Druck entweder die aromatischen Kerne deformiert werden, oder aber, daß die einzelnen Äthan-Moleküle durch räumliche Annäherung in ihrer Struktur beeinflußt werden können, so daß stellenweise ein Radikal-Zerfall eintritt. Dabei bilden die entstehenden Radikale mit den diese umgebenden Äthan-Molekülen eine feste Lösung, welche als Ganzes einen kleineren Raum einnehmen dürfte als die ursprüngliche Substanz.

Diese Auffassung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtung, daß derartige feste Lösungen zwischen Radikalen und dimerer Substanz auch erhalten werden können, wenn man eine Lösung des dissoziierten Stoffes unter geeigneten Bedingungen auskrystallisieren läßt (vergl. S. 1852/3).

Schließlich möchten wir noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

2-Oxy-diphenyl-methoxy-essigsäure-lacton.

5 g 2-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton¹⁰⁾ wurden 2 Stdn. mit 50 ccm Methanol gekocht. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von warmem Wasser das Rohprodukt aus; dieses zeigte, aus verd. Methanol umkrystallisiert, den Schmp. 116°. Ausbeute 90—95%. Farblose Krystalle, leicht löslich in Benzol, Xylol, Äther und selbst in Petroläther.

0.1127 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 75.00, H 5.00. Gef. C 74.89, H 5.10.

2,2'-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilacton (II).

25 g 2-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton wurden mit 12 g Kupferbronze in 150 ccm Benzol 4 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; darauf wurde die Lösung filtriert und aus dem Filtrat mit Petroläther das Dilacton gefällt, welches, aus siedendem Xylol umkrystallisiert, bei 166° beginnend (unscharf) zu einer blauen Flüssigkeit schmolz. Ausbeute etwa 95%. Das Dilacton ist kaum löslich in warmem Äther, Alkohol und Benzin, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, ferner in Toluol, Xylol, und Äthylenbromid (in den letzteren Solvenzien unter Dissoziation zu blauen Radikalen).

0.1534 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₄. Ber. C 80.36, H 4.34. Gef. C 80.24, H 4.49.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen: a) in Toluol (8,56 g).

¹⁰⁾ Dargestellt nach A. Bistrzycki und J. Flatau, B. 30, 127 [1897].

0.0076 g Sbst.: Depr. 0.010⁰. — 0.0226 g Sbst.: Depr. 0.028⁰. — 0.0329 g Sbst.: Depr. 0.039⁰. — 0.0469 g Sbst.: Depr. 0.054⁰. — 0.0694 g Sbst.: Depr. 0.077⁰. — 0.0868 g Sbst.: Depr. 0.094⁰. — 0.1077 g Sbst.: Depr. 0.115⁰. — 0.1572 g Sbst.: Depr. 0.161⁰. — 0.2243 g Sbst.: Depr. 0.222⁰.

Ber. Mol.-Gew. 418. Gef. Mol.-Gew. 283, 308, 327, 337, 349, 357, 363, 378, 391.

b) in Äthylenbromid (21.17 g):

0.0073 g Sbst.: Depr. 0.010⁰. — 0.0132 g Sbst.: Depr. 0.016⁰. — 0.0363 g Sbst.: Depr. 0.041⁰. — 0.0506 g Sbst.: Depr. 0.053⁰. — 0.0950 g Sbst.: Depr. 0.091⁰. — 0.1179 g Sbst.: Depr. 0.111⁰. — 0.1962 g Sbst.: Depr. 0.182⁰.

Ber. Mol.-Gew. 418. Gef. Mol.-Gew. 231, 244, 270, 288, 318, 324, 329.

3-Phenyl-2-oxo-cumaranyl-(3)-peroxyd.

5 g des obigen Dilactons wurden in 50 ccm Benzol zum Sieden erhitzt, und im Laufe von 3 Stdn. in die Lösung Sauerstoff eingeleitet. Die reinblaue Farbe ging bald in eine schmutzig-grüne, nach 1 Stde. in eine braune über. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten große, grünliche Krystalle aus, die sich auf Zusatz von Äther vermehrten; diese wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Aus Toluol umkrystallisiert, bildet das Peroxyd farblose Krystalle, die den Schmp. 212⁰ (rotbraune Schmelze) zeigten. Ausbeute 30–40%. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

0.1791 g Sbst.: 0.4893 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₆. Ber. C 74.66, H 4.00. Gef. C 74.51, H 4.08.

5-Methyl-4'-methoxy-2-oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton.

20 g 5-Methyl-4'-methoxy-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton wurden in 200 ccm Benzol gelöst, und zu der siedenden Lösung innerhalb von 3 Stdn. aus einem Tropftrichter 14 g Brom zugegeben. Das Benzol ließ man dann im Vakuum-Exsiccator verdunsten und vertrieb den öligen Rückstand mit Ligroin; das hierbei krystallin gewordene Brom-lacton wurde abgesaugt und mit Ligroin nachgewaschen. Im heißen Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt, bildet das Brom-lacton zentrisch gruppierte, gelbe Prismen vom Schmp. 108⁰. Es ist unlöslich in heißem Ligroin, leicht löslich in kaltem Benzol. Ausbeute 85–90%.

0.1497 g Sbst.: 0.0843 g AgBr. — C₁₆H₁₃O₃Br. Ber. Br 24.02. Gef. Br 23.96.

5.5'-Dimethyl-4''-4'''-dimethoxy-2.2'-dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilacton (V).

20 g von obigem Brom-lacton wurden in 150 ccm Benzol gelöst und 1 Stde. mit 10 g Kupferbronze gekocht. Das, wie oben näher beschrieben, isolierte farblose Dilacton zeigte den Schmp. 215–220⁰ unter Blaufärbung. Ausbeute nahezu quantitativ. Dieses Dilacton ist schwer löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Ligroin; ferner in Schwefelkohlenstoff und kaltem Eisessig; leicht in heißem Essigsäure-anhydrid, Äthylenbromid, Brombenzol, Nitro-benzol und Anilin (unter Blaufärbung) und besonders leicht in kaltem Chloroform.

0.1097 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₆. Ber. C 75.88, H 5.17. Gef. C 75.69, H 5.24.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen: a) in Toluol (10.35 g):
 0.0070 g Sbst.: Depr. 0.008⁰. — 0.0158 g Sbst.: Depr. 0.016⁰. — 0.0244 g Sbst.:
 Depr. 0.023⁰. — 0.0370 g Sbst.: Depr. 0.032⁰. — 0.0565 g Sbst.: Depr. 0.048⁰. —
 0.0800 g Sbst.: Depr. 0.065⁰. — 0.1582 g Sbst.: Depr. 0.123⁰.

Ber. Mol.-Gew. 506. Gef. Mol.-Gew. 299, 317, 340, 359, 378, 395, 413.

b) In Äthylenbromid (25.60 g):

0.0: 68 g Sbst.: Depr. 0.007⁰. — 0.0170 g Sbst.: Depr. 0.015⁰. — 0.0193 g Sbst.:
 Depr. 0.017⁰. — 0.0289 g Sbst.: Depr. 0.024⁰. — 0.0523 g Sbst.: Depr. 0.041⁰. —
 0.0702 g Sbst.: Depr. 0.053⁰. — 0.1289 g Sbst.: Depr. 0.089⁰.

Ber. Mol.-Gew. 506. Gef. Mol.-Gew. 265, 281, 289, 304, 321, 331, 363.

5-Methyl-3-*p*-anisyl-2-oxo-cumaranyl-(3)-peroxyd.

In die siedende Lösung von 5 g des oben beschriebenen Dilactons in 100 ccm Benzol wurde langsam Sauerstoff eingeleitet. Nach 1 Stde. hellte sich die blaue Lösung auf, und weiße Krystallkörner schieden sich an der Wandung aus; nach 3 Stdn. war die Farbe gelbgrün. Die Verarbeitung geschah wie beim einfachsten, oben erwähnten Peroxyd. Das Peroxyd zeigte den Schmp. 192⁰ und eine rotbraune Schmelze. Ausbeute 40–50%. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schwach bläuliche Lösung, die beim Erhitzen blaugrün wird.

0.1174 g Sbst.: 0.3057 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₈. Ber. C 71.38, H 4.82. Gef. C 71.19, H 4.91.

2.2'-Dioxy-di- α -naphthyl-diphenyl-bernsteinsäure-dilacton (III).

20 g 2-Oxy- α -naphthyl-phenyl-brom-essigsäure-lacton¹¹⁾ wurden mit 10 g Kupferbronze in 150 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Das in der bereits angegebenen Weise gewonnene Dilacton hatte den Schmp. 148–150⁰; die Schmelze war grün, beim Erkalten hellgrün. Die Substanz krystallisiert in feinen, grünlichgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist in heißem Ligroin sehr wenig löslich, schwer in Alkohol und Äther, mäßig in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, besser in Essigsäure-anhydrid; sie ist gut löslich in kaltem Aceton und heißem Dekalin, leicht in kaltem Benzol, Xylol, Brom-benzol, Äthylenbromid und Nitro-benzol; in Chloroform löst sie sich sehr leicht. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Dilacton eine blaugrüne Lösung. Die grüne Eisessig-Lösung, mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gekocht, wird gelblich, nach dem Erkalten und Stehen rot; dasselbe geschieht beim Einleiten von Chlorwasserstoff. Mit Anilin tritt eine Umsetzung ein.

0.1454 g Sbst.: 0.4435 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₃₆H₂₂O₄. Ber. C 83.40, H 4.23. Gef. C 83.19, H 4.27.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen: a) in Toluol (10.04 g):
 0.0080 g Sbst.: Depr. 0.010⁰. — 0.0120 g Sbst.: Depr. 0.014⁰. — 0.0193 g Sbst.:
 Depr. 0.022⁰. — 0.0253 g Sbst.: Depr. 0.028⁰. — 0.0333 g Sbst.: Depr. 0.029⁰. —
 0.0466 g Sbst.: Depr. 0.050⁰. — 0.0522 g Sbst.: Depr. 0.054⁰. — 0.0625 g Sbst.: Depr.
 0.063⁰. — 0.0973 g Sbst.: Depr. 0.096⁰. — 0.1308 g Sbst.: Depr. 0.126⁰.

Ber. Mol.-Gew. 518. Gef. Mol.-Gew. 264, 278, 289, 298, 301, 308, 323, 330, 336, 343.

¹¹⁾ Dargestellt nach H. Simonis, B. 31, 2823 [1898].

b) In Äthylenbromid (24.83 g):

0.0090 g Sbst.: Depr. 0.009⁰. — 0.0111 g Sbst.: Depr. 0.011⁰. — 0.0164 g Sbst.: Depr. 0.016⁰. — 0.0211 g Sbst.: Depr. 0.020⁰. — 0.0379 g Sbst.: Depr. 0.035⁰. — 0.0447 g Sbst.: Depr. 0.041⁰. — 0.0945 g Sbst.: Depr. 0.084⁰. — 0.1154 g Sbst.: Depr. 0.101⁰.

Ber. Mol.-Gew. 518. Gef. Mol.-Gew. 262, 265, 266, 274, 278, 280, 291, 298.

Reaktionen des Radikals.

a) Einwirkung von Brom: 1 g von obigem Dilacton wurde in 10 ccm warmem Benzol gelöst; zu der Lösung gab man so lange Brom zu, bis die grüne Radikal-Farbe verschwand und die Brom-Farbe bestehen blieb. Nach Zusatz von Petroläther schied sich ein gelblichgrüner Körper aus, welcher aus Benzol den Schmp. 130⁰ zeigte und sich als 2-Oxy- α -naphthyl-phenyl-brom-essigsäure-lacton erwies. Ausbeute beinahe quantitativ.

b) Einwirkung von Phenyl-hydrazin: 1 g Dilacton löste man in 10 ccm Toluol und erhitzte die grüne Lösung kurz mit etwas Phenyl-hydrazin. Die rote Flüssigkeit gab nach dem Erkalten mit Petroläther ein rötliches Öl, welches mit Methanol krystallin wurde und, aus Alkohol umkrystallisiert, als 2-Oxy- α -naphthyl-phenyl-essigsäure-lacton (IV) vom Schmp. 185⁰ erkannt wurde. Ausbeute sehr gut.

c) Einwirkung von Sauerstoff: Eine Lösung von 5 g des Dilactons in 100 ccm warmem Benzol wurde mit Sauerstoff oder trockner Luft behandelt. Nach 1¹/₂ Stdn. war die Lösung heller gefärbt, nach 3 Stdn. gelbgrünlich. Das 3-Phenyl-2-oxo-benzo-cumaranyl-(3)-peroxyd ließ sich leicht aus Toluol umkrystallisieren und zeigte den Schmp. 233⁰. Ausbeute 50–60%. Beim vorsichtigen Schmelzen entwickelt sich ein Gas (Sauerstoff?); der erkaltete, dunkelgrüne Schmelzkuchen löst sich in Benzol mit grüner Radikal-Farbe. Mit Schwefelsäure gibt das Peroxyd eine violette Lösung.

0.1292 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0470 g H₂O.

C₃₈H₂₂O₆. Ber. C 78.55, H 4.00. Gef. C 78.31, H 4.07.

4'-Methoxy-2-oxy- α -naphthyl-phenyl-brom-essigsäure-lacton (VI).

20 g rohes 4'-Methoxy-2-oxy- α -naphthyl-phenyl-essigsäure-lacton, welches meist 9-*p*-Anisyl-dinaphtho-xanthen enthielt, wurden, wie beim Brom-lacton der Phenylreihe angegeben, mit 12 g Brom behandelt. Bald fielen rote Krystalle vom Xanthylumperbromid aus, welche abfiltriert wurden. Das Filtrat dampfte man ein, filtrierte nochmals von geringen Mengen ausgeschiedenen Perbromids ab und fällte aus der rotbraunen Lösung mit Petroläther die weiteren Verunreinigungen aus. Das grünliche Filtrat wurde verschlossen stehen gelassen, wobei sich große, gelbgrüne, rechteckige Tafeln ausschieden, welche, 2-mal aus Benzol umkrystallisiert und mit Petroläther gewaschen, den Schmp. 159⁰ besaßen. Ausbeute 55–80%. Das Brom-lacton ist leicht löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in kaltem Benzol, mäßig in kaltem Aceton.

0.2049 g Sbst.: 0.1062 g AgBr. — C₁₉H₁₃O₃Br. Ber. Br 21.68. Gef. Br 22.05.

4'-Methoxy-2-oxy- α -naphthyl-phenyl-methoxy-essigsäure-lacton.

Alkohole wirken auf das Brom-lacton schon in der Kälte langsam ein. Aus 5 g des Brom-lactons wurden durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 50 ccm Methanol und durch Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zur erkalteten Lösung farblose Krystalle vom Schmp. 125⁰ gewonnen. Ausbeute beinahe quantitativ.

0.1079 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0489 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₄. Ber. C 75.00, H 5.00. Gef. C 74.89, H 5.06.

4'-Methoxy-2-oxy- α -naphthyl-phenyl-äthoxy-essigsäure-lacton.

5 g Brom-lacton lösen sich beim Kochen mit 50 ccm Äthylalkohol langsam auf. Beim Erkalten der Lösung fielen farblose Krystalle vom Schmp. 106⁰ aus. Ausbeute sehr gut.

0.1137 Sbst.: 0.3079 g CO₂, 0.0541 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₄. Ber. C 75.75, H 5.39. Gef. C 75.58, H 5.45.

4''-4'''-Dimethoxy-2,2'-dioxy-di- α -naphthyl-diphenyl-bernsteinsäure-dilacton.

20 g 4'-Methoxy-2-oxy- α -naphthyl-phenyl-brom-essigsäure-lacton wurden in 100 ccm Benzol mit 8 g Kupferbronze in einer mit eingeschlifftem Stopfen verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stdn. geschüttelt. Es konnte festgestellt werden, daß in dieser Zeit das gesamte organisch gebundene Halogen abgespalten wurde. Die Aufarbeitung der Lösung gestaltete sich sehr schwierig. Es entstanden nebeneinander mehrere Produkte, von denen eines in Form von flachen, sechseckigen, gelben Prismen isoliert werden konnte. Auf Grund der Fähigkeit dieser Verbindung, in der Lösung zu grünen Radikalen dissoziieren zu können, dürfte hier das entsprechende Dilacton vorliegen. Schmp. 197–212⁰. Leider reichte die gewonnene Menge zur näheren Untersuchung nicht aus.

Als Hauptprodukt der Reaktion konnte eine halogen-freie, aus Xylol in braunen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 160⁰ isoliert werden. Die Verbindung zeigt keine Radikal-Dissoziation, auch konnte die Konstitution bisher noch nicht ermittelt werden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

327. Hans Fischer und Franz Kotter:
Abbau von Hämatoporphyrin zu Tetramethyl-brom-bromoxäthylporphin-dipropionsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 25. Juli 1927.)

Vor kurzem wurde mit Lindner¹⁾ durch Fäulnis des Blutfarbstoffs Deutero-porphyrin isoliert und als Tetramethyl-porphin-dipropionsäure erkannt. Hiernach sind also die beiden ungesättigten Seitenketten des Hämins abgeschlagen worden und durch Wasserstoff ersetzt. Die Fäulnis-Bakterien vermögen also einen relativ weitgehenden Abbau des

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **161**, 18 [1926].